



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MÉXICO.**

Facultad de Química.

Síntesis y Caracterización de Nanopartículas de
Bismuto y Óxido de Bismuto.

TESIS
QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:
MAESTRA EN CIENCIA DE MATERIALES.

PRESENTA
MARIELA FLORES CASTAÑEDA

Dirigida por:
Dr. Marco Antonio Camacho López
Dr. Enrique Camps Carvajal



Toluca de Lerdo, Estado de México

Febrero de 2015

Contenido

Índice de tablas.....	4
Índice de Figuras	5
I. Resumen	7
II. Introducción.....	8
III. Hipótesis.....	11
IV. Objetivo General.....	11
V. Objetivos Específicos.....	11
1 Bismuto	12
1.1 Propiedades del bismuto	12
1.2 El bismuto en México y el mundo	14
1.3 El Óxido de bismuto.....	15
1.3.1 Fases estables	15
1.3.2 Fases metaestables.....	16
1.4 Usos principales del bismuto y sus compuestos.....	18
1.4.1 Usos Químicos y Farmacéuticos.....	19
1.4.2 Aleaciones y Aditivos metalúrgicos.....	20
1.4.3 Otros usos como compuesto	20
1.5 Propiedades de las nanopartículas de bismuto y sus aplicaciones.....	21
1.6 Toxicología y ecotoxicología.....	23
2 Métodos de preparación de nanopartículas de bismuto.....	24
2.1 Métodos Químicos.....	25
2.2 Métodos Biológicos.....	25
2.3 Métodos Físicos	26
2.3.1 Ablación Láser Pulsada (ALP).....	26
2.3.1.1 Ablación láser de sólidos en líquidos (ALSL).....	26
3 Lubricantes y Aceites Base.....	30
3.1 Lubricantes.....	31
3.1.1 Formulación del lubricante.....	31

3.2	Aceites Base.....	33
3.3	Composición del aceite base.....	34
3.4	Componentes de Petróleo Crudo.....	35
3.5	Características de los Hidrocarburos para el rendimiento del lubricante.....	37
3.6	Selección del crudo de petróleo para la fabricación del aceite base.....	38
3.7	Productos y Especificaciones.....	40
3.7.1	Propiedades físicas.....	41
3.7.2	Propiedades Químicas.....	46
3.8	Categorías de Aceites Base.....	47
3.9	Seguridad de los aceites base minerales.....	49
3.10	Toxicidad de los Lubricantes.....	49
3.10.1	Toxicidad en seres humanos.....	50
3.10.2	Toxicidad ecológica.....	51
4	Metodología.....	52
4.1	Metodología de Síntesis.....	52
4.1.1	Elaboración de la pastilla de bismuto.....	52
4.1.2	Síntesis de las nanopartículas de bismuto.....	53
4.1.3	Transferencia de las nanopartículas al agua.....	55
4.2	Metodología de caracterización.....	56
4.3	Técnicas de caracterización de nanopartículas de bismuto.....	56
4.3.1	Caracterización por Microscopía Electrónica de Transmisión (MET).....	57
4.3.1.1	Fundamentos teóricos de la técnica de MET.....	57
4.3.2	Caracterización por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).....	59
4.3.2.1	Fundamentos teóricos de la técnica de MEB.....	59
4.3.3	Espectroscopía de dispersión de energía de R-X (EDS).....	61
4.3.3.1	Fundamentos teóricos de la técnica EDX.....	61
4.3.4	Caracterización por Dispersión de R-X a Bajo Ángulo (SAXS por sus siglas en inglés).....	63
4.3.4.1	Fundamentos teóricos de la técnica de SAXS.....	63
4.3.5	Caracterización tribológica con la máquina de 4 bolas.....	65
4.3.5.1	Fundamentos de la técnica de la máquina de 4 bolas.....	66

5	Resultados.....	69
5.1	Síntesis de las nanopartículas de bismuto.....	69
5.2	Caracterización de las nanopartículas por MEB y EDS	73
5.3	Caracterización de las nanopartículas por MET.....	74
5.3.1	Aceite base pesado BS900.....	74
5.3.2	Aceite base ligero BS6500.....	82
5.4	Distribución de tamaños de las nanopartículas por SAXS.	89
5.5	Estabilidad de las nanopartículas en el aceite base.....	93
5.6	Pruebas tribológicas	94
6	Conclusiones y recomendaciones	99
7	Bibliografía.....	101

Índice de tablas

Tabla 1.1 Propiedades generales del bismuto.	13
Tabla 1.2 Fases del óxido de bismuto.....	18
Tabla 3.1 Tipos generales de aditivos para lubricantes.....	32
Tabla 3.2. Variación en las propiedades del crudo de acuerdo a las fuentes.	34
Tabla 3.3 Comparación de los destilados lubricantes a partir del petróleo crudo	39
Tabla 3.4 Organizaciones con pruebas estándar	41
Tabla 3.5 Propiedades típicas de aceites base parafínicos (producidos del crudo Árabe) 47	
Tabla 4.1 Características principales de los aceites base utilizados	54
Tabla 4.2 Protocolos de prueba según normas internacionales [101] [102] [103].....	67
Tabla 5.1 Muestras observadas por MET y sus características de síntesis en aceite base pesado.....	75
Tabla 5.2 Muestras observadas por MET y sus características de síntesis en Aceite base ligero.....	82

Índice de Figuras

Figura 1.1 Producción mundial del bismuto [26].....	14
Figura 1.2 Usos principales del Bismuto, USGS en 2011.	19
Figura 2.1 La evolución del plasma inducido por láser en líquido.....	27
Figura 3.1 Formulación de los aceites lubricantes	32
Figura 3.2 Ejemplos de alifático lineal y de cadena ramificada, alquenos, alicíclico y estructuras de hidrocarburos aromáticos	36
Figura 3.3 Ejemplos de no-hidrocarburos, estructuras heterocíclicas de azufre y nitrógeno.	36
Figura 3.4 Variación en las propiedades de isómeros de alcanos.....	37
Figura 3.5 Definición del índice de viscosidad.....	43
Figura 4.1 Horno tubular horizontal.....	52
Figura 4.2 Diagrama de la ablación láser de sólidos en líquidos.....	54
Figura 4.3 Transferencia de las nanopartículas de bismuto al agua.....	56
Figura 4.4 Diagrama del haz en un MET.....	58
Figura 4.5 Esquema de funcionamiento del microscopio electrónico de barrido.	60
Figura 4.6 Esquema del proceso de EDS.	63
Figura 4.7 Esquema representativo de la dispersión de rayos X a ángulo bajo.....	64
Figura 4.8 Configuración tetraédrica de las cuatro bolas	66
Figura 4.9 Esquema de una máquina de 4 bolas.	68
Figura 5.1 Variación del spot en función de la distancia lente-blanco, para ambos aceites base utilizados en la síntesis de NP's.	70
Figura 5.2 Cambio en la concentración de acuerdo a la variación del spot.....	70
Figura 5.3 Concentración en función del tiempo a una misma fluencia.	71
Figura 5.4 a) ajuste exponencial aceite BS900 b) ajuste lineal aceite BS6500	72
Figura 5.5 Tonalidades de los aceites base pesado (BS900) y ligero (BS6500) sin nanopartículas.	72
Figura 5.6 Micrografía electrónica de barrido de aglomerados de nanopartículas de bismuto.....	73
Figura 5.7 EDS de aglomerados de nanopartículas de bismuto.....	74
Figura 5.8 T1BS900 a) HRTEM b) nanopartículas aisladas y distribución de tamaños (inserto)	76
Figura 5.9 T10BS900a) patrón de difracción de electrones y b) nanopartículas aisladas	77
Figura 5.10 T15BS900 a) patrón de difracción de electrones b) HRTEM.....	79

Figura 5.11 Patrones de difracción de electrones de la muestra T15BS900 a) monocristal con presencia de Bi_2O_3 , b) mezcla de fases Bi y Bi_2O_3	81
Figura 5.12 T2BS6500 a) patrón de difracción de electrones b) nanopartículas aisladas y su distribución de tamaños.	83
Figura 5.13 T4BS6500 a) HRTEM b) patrón de difracción de electrones	85
Figura 5.14 distribución de tamaño de la nanopartículas en la muestra T4BS6500	85
Figura 5.15 Patrón de difracción de electrones muestra T4BS6500.....	86
Figura 5.16 HRTEM de la muestra T15BS6500	88
Figura 5.17 Tamaño de las nanopartículas en función del spot.	90
Figura 5.18 Distribución de tamaño de diferentes muestras de nanopartículas en aceite base pesado, en el recuadro se muestra el tamaño más probable a encontrar en cada muestras, seguido del spot obtenido en el experimento.....	91
Figura 5.19 Comparación del ancho de las curvas de distribución de acuerdo al spot.....	92
Figura 5.20 Distribución de tamaño de diferentes muestras de nanopartículas en aceite base ligero, en el recuadro se muestra el tamaño más probable a encontrar en cada muestras, seguido del spot obtenido en el experimento.....	93
Figura 5.21 Estabilidad de las nanopartículas de bismuto en aceite base ligero por SAXS	94
Figura 5.22 Diámetro de desgaste y cof en función de la concentración de nanopartículas de bismuto en el aceite base pesado.....	95
Figura 5.23 Diámetro de desgaste y cof en función de la concentración de nanopartículas de bismuto en el aceite base ligero.....	96
Figura 5.24 Cof vs concentración manteniendo tamaño constante de nanopartículas y diámetro de nanopartículas manteniendo constante la concentración.	97
Figura 5.25 Micrografía MEB de la superficie desgastada del análisis tribológico. El inserto corresponde a un análisis EDS de la zona.....	98

I. Resumen

En la presente investigación se estudió el mejoramiento de las propiedades tribológicas del aceite base a través de la adición de nanopartículas de bismuto y óxido de bismuto en forma de aditivo. Con ello se evaluó la posibilidad de obtener un lubricante libre de metales pesados y compuestos sulfurados altamente dañinos para el ser humano y el medio ambiente.

Las nanopartículas de bismuto fueron producidas directamente dentro del aceite base con la técnica de ablación láser de sólidos en líquidos, en la investigación se decidió utilizar dos tipos de aceites base (BS900 y BS600), los cuales presentan diferencias principalmente en la densidad y viscosidad, esto por ser estos dos tipos de aceites el material de partida para los principales lubricantes que se encuentran en el mercado.

Las nanopartículas fueron caracterizadas por microscopía electrónica de transmisión (MET) donde fue posible observar la presencia nanopartículas esféricas de tamaños desde 5 hasta 70 nm compuestas por bismuto metálico y óxido de bismuto fase beta, los tamaños de las nanopartículas observados por MET se pudieron corroborar con las mediciones de SAXS (Small Angle X-Ray Scattering) que mostraron tamaños de 7 a 65 nm dependiendo de las condiciones experimentales.

Las propiedades tribológicas del aceite base con las nanopartículas de bismuto se evaluaron usando una máquina de 4 bolas de acuerdo a la norma ASTM D4172, en los resultados obtenidos se observó una tendencia en la disminución del coeficiente de fricción a medida que la concentración de las nanopartículas se aumentó, de igual manera se reporta la misma tendencia para el desgaste, comparando los resultados con los valores del aceite base sin nanopartículas.

II. Introducción.

La mayoría de los aceites base destinados para la fabricación de lubricantes son derivados de la refinación del petróleo. La razón por la cual predomina la presencia de los aceites base refinados del petróleo es por su rendimiento, disponibilidad y sobre todo por su precio.

En general a gran escala las operaciones de refinación del crudo producen aceites base con excelentes características para una gran variedad de lubricantes modernos a precios accesibles, independientemente de las características del crudo de partida.

El propósito básico de la lubricación es reducir la fricción entre las superficies adyacentes e impedir que estas se suelden bajo carga. El aceite base por sí solo no puede satisfacer las necesidades de lubricación, por lo tanto compuestos químicos llamados aditivos son agregados de acuerdo a la actividad para la que son requeridos.

Los lubricantes modernos se producen a partir de la adición de aditivos químicos al aceite base (mineral o sintético) el cual tiene la función de contener dichos aditivos y dispersarlos de manera homogénea. Una de las funciones del aceite base es proveer una capa fluida del lubricante que impida que las superficies en movimiento entren en contacto, También elimina el calor y las partículas producidas por el desgaste al tiempo que minimiza la fricción. Sin embargo la mayoría de las propiedades de los lubricantes se mejoran o se crean al agregar al aceite base los aditivos adecuados, por ejemplo los antioxidantes, que mejoran la resistencia al envejecimiento; los aditivos antidesgaste protegen el motor frente al desgaste elevado y los aditivos limpiadores liberan el motor de depósitos perjudiciales, entre otros.

En función del ámbito de aplicación y del rendimiento necesario para un lubricante, son añadidos aditivos de los tipos más variados y en diferentes cantidades. La proporción de aditivos de los aceites para motor modernos se sitúa en el 15 – 30 %. El aceite base actúa como el portador de todos estos aditivos y debe ser capaz de mantenerlos en suspensión o solución en todas las condiciones de trabajo [1].

El aditivo más importante usado en aceites lubricantes durante muchas décadas fue el plomo en forma de naftenato (30 %Pb), en combinación con el azufre en forma de aceite de ballena sulfurado, cuando el plomo fue prohibido y la caza de ballenas también, el aceite de ballena fue reemplazado por otros tipos de aceites animales y/o vegetales, o

bien esteres sintéticos fueron sulfurizados de sus ácidos grasos por el mismo proceso que se había usado para el aceite de ballena. Pero reemplazar el plomo fue más difícil, ya que se necesitaba un metal que mantuviera el efecto sinérgico que se presentaba entre el plomo y el azufre, ambos elementos usados por separados no presentaban resultados ni parecidos a los que mostraban juntos. Entonces entro a la escena de los lubricantes el fosforo con el azufre pero los costos eran más elevados y tenían un menor rendimiento, además de algunos efectos secundarios negativos [2], y fue con ello que empezó la constante búsqueda de aditivos lubricantes libre de metales pesado y compuestos sulfurados.

El bismuto es un elemento poco estudiado en el área de lubricantes, que comparte muchas características y propiedades importantes con el plomo, como su bajo punto de fusión (271.3 °C), maleabilidad, son materiales dúctiles, entre otras cosas, sin embargo la principal diferencia entre ambos es la baja toxicidad que presenta el bismuto y la cual se puede aprovechar para usarse como aditivo y sustituto del plomo en los aceites lubricantes.

En los últimos años, muchos estudios se han enfocado en el uso de nanomateriales como aditivos en aceites lubricantes y es muy interesante observar como las propiedades fisicoquímicas de los nanomateriales puede contribuir al mejoramiento tribológico de los aceites, tales como propiedades de antidesgaste, reducción del coeficiente de fricción, buenos resultados en operaciones bajo extrema presión, estabilidad térmica, entre otras [3] [4] [5].

Algunos de los aditivos lubricantes que han sido estudiados incluyen nanopartículas metálicas [6] [7], óxidos metálicos [8] [9], sulfuros metálicos [10] [11], compuestos de tierras raras [12], etc. En muchos de estos casos se obtuvo una mejora significativa en las propiedades tribológicas del lubricante empleado.

Sin embargo algunos de estos nanomateriales son compuestos de sulfuros, o bien involucran la incorporación de metales pesados los cual los vuelve potencialmente dañinos para el ser humano y el medio ambiente. En la presente investigación la incorporación de nanopartículas de bismuto como aditivo lubricante planteamos una alternativa ecológica ya que se ha estudiado que este elemento tiene muy baja toxicidad e incluso es considerado una alternativa verde [2].

Las nanopartículas como aditivos lubricantes presentan muchas ventajas comparados con las moléculas orgánicas que se utilizan actualmente, por ejemplo su tamaño manométrico permite entrar fácilmente a las áreas de contacto. Generalmente son eficientes a temperatura ambiente por lo que no necesitan de un periodo de inducción para obtener buenos resultados [13].

Una de las áreas prioritarias en el desarrollo científico y tecnológico actual, está enfocada a la nanotecnología. Mientras que un material en el orden micrométrico aún presenta propiedades muy parecidas al material en bulto, en los nanomateriales se modifican sus propiedades que finalmente difieren del material de partida. En el presente trabajo se evaluó el mejoramiento tribológico (coeficiente de fricción y desgaste) del aceite base al adicionar bismuto en forma de nanopartículas.

En los últimos años la síntesis de nanomateriales por ablación láser en soluciones líquidas (ALSL) ha incrementado su interés por la versatilidad que presenta, bajo costo (8.9 dls/lb en promedio de acuerdo a la USGS para el 21013) y fácil ejecución [14]. El número de reportes científicos actuales de ALSL de materiales funcionales en específico para aplicaciones en nanotecnología está en continuo crecimiento [15].

La ablación laser de sólidos en líquidos es relativamente una técnica nueva y simple que permite la formación de nanopartículas en el medio deseado para su aplicación directa. Muchas investigaciones han usado este método para la obtención de diferentes nanomateriales, para un sin fin de aplicaciones, tales como biológicas [16], fotocatalíticas [17], mecánicas [18] etc. El método tiene la ventaja de que se puede aplicar a una gran cantidad de materiales sólidos y líquidos. En nuestra investigación esta técnica permitió obtener coloides que se aplicaron directamente en las pruebas tribológicas.

III. Hipótesis

La adición de nanopartículas de bismuto u óxido de bismuto a aceites lubricantes modificará sus propiedades tribológicas.

IV. Objetivo General

Sintetizar y caracterizar nanopartículas de bismuto y/o óxido de bismuto obtenidas por la técnica de ablación láser de sólidos en líquidos y evaluar las propiedades tribológicas en soluciones de aceites lubricantes base.

V. Objetivos Específicos

- Ablacionar un blanco de bismuto metálico, utilizando como medio líquido: aceites lubricantes base (ligero y pesado).
- Caracterizar las soluciones, por la técnica de absorción UV-visible.
- Caracterizar las nanopartículas, por microscopia electrónica de transmisión (TEM por sus siglas en inglés).
- Evaluar las propiedades tribológicas de las soluciones a base de aceite lubricante

1 Bismuto

El nombre "wismuth" se usaba en el siglo XIII en las montañas metalíferas (frontera entre Alemania y Republica Checa) donde se descubrió el bismuto. Se confundía con el estaño y el plomo. Claude Geoffrey demostró en 1753 que era diferente del plomo [19]. Karl Scheele y Torbern Bergman descubrieron el bismuto como elemento.

Las fuentes más importantes de bismuto son la bismutina o bismutinita (Bi_2S_3), bismita u ocre de bismuto (Bi_2O_3), bismutita o espato de bismuto [$(3(\text{BiO})\text{CO}_3 \cdot 5\text{Bi}(\text{OH})_3)$], tetradimita ($\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}$), eulinita ($\text{Bi}_4(\text{SiO}_4)_3$) y también suele encontrarse nativo [20].

Estos minerales se transforman en Bi_2O_3 que se reduce con carbón a bismuto bruto. Sin embargo, la mayor parte del bismuto se obtiene como subproducto del refinado de metales como plomo, cobre, estaño, plata y oro.

1.1 Propiedades del bismuto

El bismuto es un metal blanco cristalino, quebradizo, con matices rosados, mal conductor de la electricidad, es diamagnético y presenta una inusual propiedad de expandirse al solidificarse (3.32% su volumen), su punto de fusión es muy bajo (271.3°) comparado con otros metales [21].

Desde el punto de vista químico es casi un metal precioso: insoluble en agua, ácido clorhídrico y sulfúrico diluido. Al aire húmedo se recubre de una capa de óxido, esta capa en la superficie impide la difusión hacia el interior del material, pero en aire seco a temperatura ambiente es estable, si se calienta al rojo vivo forma óxido de bismuto III, Bi_2O_3 , y su color cambia a amarillo [22]. Se disuelve para formar sales Bi^{3+} con ácido nítrico concentrado o con ácido sulfúrico concentrado caliente [23].

Reacciona con halógenos para formar halogenuros de bismuto III y con azufre para formar sulfuro de bismuto III, Bi_2S_3 . Forma aleaciones con varios metales, y algunas de éstas tienen muy bajos puntos de fusión. Como se ha evidenciado, su estado de oxidación preferido es +3, sin embargo, también forma compuestos como bismuto V, los cuales son agentes oxidantes muy fuertes (bismutato de sodio, Na_5Bi) [24].

Se puede presentar nativo, por lo que se puede considerar un metal noble. Es el más diamagnético de todos los metales [25], su conductividad térmica es la más baja de los

metales (excepto el mercurio). Tiene una alta resistencia eléctrica y presenta el efecto Hall (aumento de la resistencia eléctrica en un campo magnético) más alto de todos los metales.

El elemento tiene una toxicidad intermedia entre la del antimonio y la del plomo. Grandes cantidades afectan las mucosas de la boca y del intestino grueso. Sus sales, al ser insolubles en agua, no son tóxicas. Si lo son las combinaciones orgánicas.

Se presentan sus propiedades generales en la tabla 1.1, que incluyen las propiedades atómicas, eléctricas, físicas, mecánicas y térmicas [20].

Tabla 1.1 propiedades generales del bismuto.

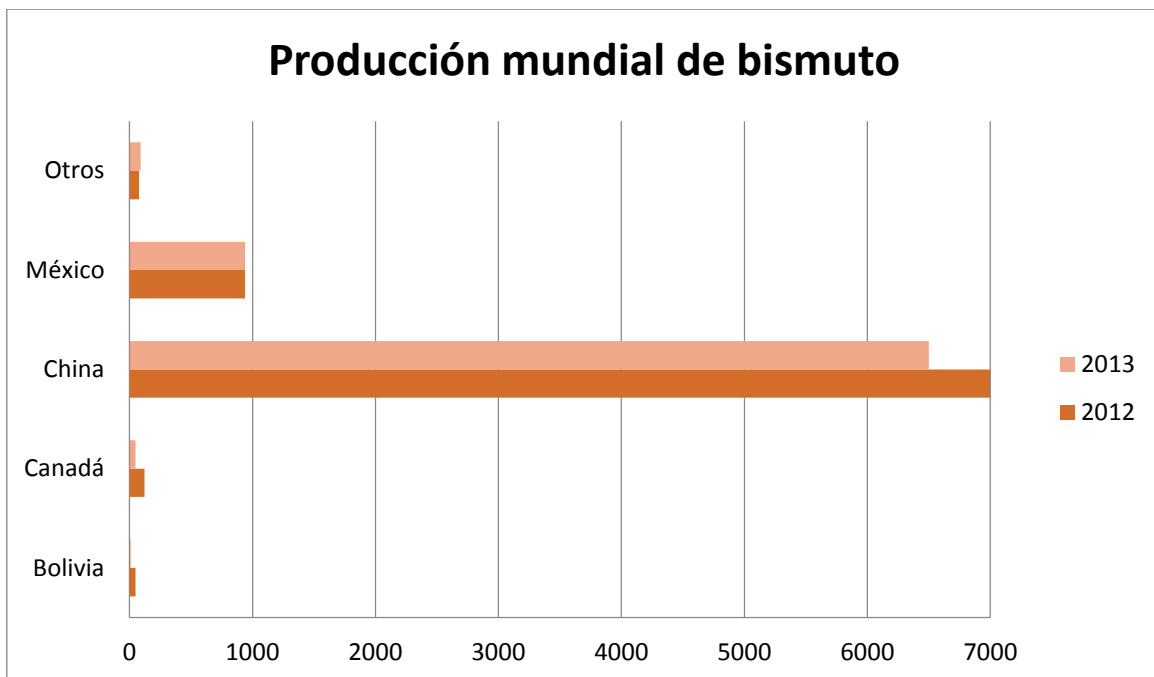
Propiedades Atómicas	
Símbolo	Bi
Número Atómico	83
Estructura Cristalina	Romboédrico
Estructura Electrónica	[Xe] 4f14 5d10 6s2 6p3
Función de Trabajo Foto-eléctrico (eV)	4,4
Peso Atómico (uma)	208,9804
Valencias indicadas	3, 5
Números de oxidación	-3, +3, +5
Electronegatividad	2,02
Propiedades Físicas	
Densidad @20C (g.cm ⁻³)	9,80
Punto de Ebullición (°C)	1560
Punto de Fusión (°C)	271,3
Propiedades Eléctricas	
conductancia eléctrica (mOhms)	0.009
Resistividad Eléctrica @20C (μOhm.cm)	117
Propiedades Mecánicas	
Dureza – Vickers	16-19
Módulo de Tracción (GPa)	34,0
Módulo Volumétrico (GPa)	31,3
Propiedades Térmicas	
Conductividad térmica (cal/cm°C)	0.02
Calor Específico a 25C (J.K ⁻¹ . kg ⁻¹)	124
Calor Latente de Evaporación (J. g ⁻¹)	857
Calor Latente de Fusión (J.g ⁻¹)	52

1.2 El bismuto en México y el mundo

En un estimado de los recursos mundiales del bismuto, 8 partes por billón en peso de la corteza terrestre son bismuto, ocupa el lugar 69° en abundancia elemental en la tierra y es dos veces más abundante que el oro. Las reservas mundiales de bismuto se basan por lo general en el contenido de bismuto en las minas de plomo debido a que la producción de bismuto es más a menudo un subproducto del procesamiento de minerales de plomo. En China, la producción de bismuto es un subproducto de tungsteno y del procesamiento de otros minerales metálicos. La Mina Tasma en Bolivia y una mina en China son las únicas minas que produjeron bismuto a partir de un mineral de bismuto.

Muy interesante resulta saber que en el 2013 México figuró entre los principales productores de bismuto en el mundo y que ocupa el segundo lugar después de China con una producción de 940 ton. Figura 1.1 y cuenta con reservas de 10,000 toneladas aproximadamente [26]. Sin embargo actualmente nuestro país exporta el bismuto casi exclusivamente como materia prima, a granel a un costo muy bajo (\$290 /Kg según reporta a secretaria de economía para el año 2014).

Figura 1.1 Producción mundial del bismuto [26].



1.3 El Óxido de bismuto.

El Bi_2O_3 presenta poliformismo y existen en seis poliformas [27]., incluyendo dos fases estables: fase monoclinica α es el polimorfo estable desde baja temperatura hasta 730°C y la fase cúbica δ , la cual es estable desde 730°C hasta su fusión a 825°C . Y cuatro fases metaestables: la fase tetragonal β , la fase cúbica centrada en el cuerpo γ , la fase ortorrómbica ϵ , y la fase ω . Estas fases metaestables son fácilmente transformadas a la fase- α a bajas temperaturas y fase- δ a alta temperatura.

1.3.1 Fases estables

La fase $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ es el polimorfo estable de baja temperatura. Su estructura cristalina fue determinada primero por Sillen [28] y posteriormente corroborada por Malmros [29]. Presenta estructura monoclinica o pseudo-ortorrómbica, con parámetros de red $a = 5.848\text{\AA}$, $b = 8.166\text{\AA}$ y $c = 7.510\text{\AA}$, y $\beta = 113^\circ$.

La fase cúbica $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ es la forma estable a alta temperatura entre 730° y 825°C , si bien puede presentarse a baja temperatura debido a la presencia de impurezas. Un enfriamiento brusco, "quenching", en presencia de ciertas impurezas tales como otros metales u óxidos metálicos, puede congelar la transición $\delta\text{-}\alpha$ permitiendo la obtención de la fase δ a temperatura ambiente. Existen discrepancias en lo que se refiere a la estructura de esta fase; Sillen [28] la describió como una estructura cúbica simple, a diferencia de Gattow y Schroeder [30] que propusieron una estructura cúbica centrada en las caras, la cual se corresponde con una estructura tipo fluorita deficiente en oxígeno con las vacantes de oxígeno orientadas al azar, es decir, $[\text{Bi}_2\text{O}_{3-x}]$. En ambas estructuras el parámetro de red es el mismo, $a = 5.525\text{\AA}$, con los átomos de bismuto formando una subred cúbica centrada en las caras, difiriendo únicamente en la localización de los átomos de oxígeno. Igualmente las dos estructuras anteriores ponen de manifiesto que la fase δ posee un alto grado de desorden debido al elevado número de vacantes de oxígeno, como indica el aumento de entropía durante la transformación $\alpha\rightarrow\delta$, la cual es un 75% del valor total de la entropía del paso de sólido a líquido. De hecho, según Zavyalova [31], la forma correcta de expresar la fase δ sería $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_{3-x}$ con $x = 0.3$.

En la literatura se encuentran varios datos termodinámicos sobre la transición polimórfica entre la fase monoclinica α y la fase cúbica δ . Así, Schumb y Rittner [32], Levin y Mc

Daniel [33] y Rao y Subba Rao [34] han medido el calor de transición para dicha transición a 730°C, obteniendo valores de 9.9, 7.06 y de 8.8 Kcal/mol respectivamente.

1.3.2 Fases metaestables

La fase tetragonal $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ puede obtenerse por enfriado brusco a partir del Bi_2O_3 fundido o por calentamiento a partir de la bismutita, $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{CO}_2$. Aurivillius y Malmros [35] determinaron los parámetros de red, siendo éstos $a = 7.742\text{Å}$ y $c = 5.631\text{Å}$. En semejante disposición tetragonal los átomos de Bi se disponen en una subcelda cúbica centrada en las caras, con largos túneles penetrando la estructura. Por otra parte, un estudio de difracción de electrones sobre láminas delgadas de óxido de bismuto llevado a cabo por Zavyalova [31] en el año 1971, puso de manifiesto la existencia de una posible fase tetragonal no estequiométrica, $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_{2.5}$, con constantes de red $a = 7.5\text{Å}$ y $c = 5.631\text{Å}$. Los patrones de difracción de rayos X de ambas formas β son prácticamente idénticos. Medernach y colaboradores mostraron que la forma tetragonal β debe en realidad expresarse como $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_{3-x}$ donde x es una desviación de la estequiometría del sesquióxido. Por otro lado, también se han detectado otras fases metaestables de alta temperatura con estructura tetragonal, algunas de ellas también deficientes en oxígeno, tales como: $\text{Bi}_2\text{O}_{2.33}$, $\text{Bi}_2\text{O}_{2.75}$, y $\text{Bi}_2\text{O}_{2.5}$, así como subóxidos en estados de oxidación inferiores como BiO, estructuras ricas en oxígeno tipo $\text{Bi}_2\text{O}_{3.5}$ o estructuras con el bismuto en dos estados de oxidación tipo $\text{BiO}_{1.80}$, $\text{BiO}_{1.92}$ o Bi_4O_7 . [36]

Otros autores incluso sugieren la posibilidad de la aparición de líquidos transitorios durante las transformaciones entre algunas de las especies citadas [37] La estabilidad e incluso la existencia de tales estructuras es algo que permanece de momento sin corroborar. Como se ha dicho anteriormente la forma β (tetragonal) se sintetiza por enfriamiento rápido desde el Bi_2O_3 fundido o desde la forma estable de alta temperatura, formándose a 650°C y aunque todavía existen muchas discrepancias al respecto, parece ser que dicha transformación tiene lugar en presencia de impurezas. Generalmente esta variedad alotrópica metaestable se transforma en $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ hacia los 500°C [38]. Como también se ha indicado previamente, la forma cúbica $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ revierte a la forma monoclinica en dos etapas; primero, a 630°C, ocurre la transformación de la fase cúbica a

la fase metaestable β tetragonal, y después a 543 °C se produce la transformación de la fase β (tetragonal) a la fase α (monoclinica). Los valores termodinámicos para estas transformaciones son 6.7 Kcal/mol y 2.1 Kcal/mol respectivamente. La energía de activación de esta última transformación polimórfica es 110 ± 0.4 Kcal/mol, típica de una transformación reconstructiva.

La fase γ - Bi_2O_3 presenta estructura cúbica centrada en el cuerpo (tipo silenita) y puede obtenerse por enfriamiento del líquido. Este líquido inicialmente cristaliza en la forma estable de alta temperatura δ y se transforma reversiblemente a la fase estable de baja temperatura α a través de las fases metaestables β y γ , dónde la fase γ aparece a 639°C [38]. Esta fase también puede obtenerse por enfriamiento controlado a partir de la fase β - Bi_2O_3 . Como en el caso de la variedad alotrópica metaestable β , la fase metaestable γ se transforma en α - Bi_2O_3 hacia los 500°C [37]. Sobre este polimorfo γ existe cierto grado de desacuerdo, principalmente por las dudas concernientes a la existencia de una fase γ - Bi_2O_3 pura [32]. Craig y Stephenson [39] sugirieron que la fase γ - Bi_2O_3 tiene en realidad la composición $\text{Bi}_{26}^{3+}\text{O}_{40}$, donde las dos posiciones tetraédricas estarían ocupadas por un ión Bi^{3+} y otro Bi^{5+} , con un parámetro de red $a = 10.268\text{Å}$. Cada Bi^{3+} estaría rodeado por cinco átomos de oxígeno en una disposición octaédrica incompleta que se completaría con el par electrónico libre $6s^2$ del bismuto. Dopando con ZnO, Craig [39] obtuvo la composición $\text{Bi}_{36}^{3+}\text{Bi}_2^{5+}\text{ZnO}_{60}$ en la cual las citadas posiciones tetraédricas quedarían ocupadas al azar por iones Zn^{2+} y Bi^{5+} , lo cual supone un sistema estequiométrico perfecto carente de vacantes catiónicas y aniónicas. La posible existencia del ión Bi^{5+} en el γ - Bi_2O_3 puro fue también sugerida por Sillen [28], pero los intentos de verificar su existencia no han dado resultado. Todos los datos anteriores deben tenerse en cuenta en su justa medida ya que todos estos estudios son antiguos y, como hemos indicado con anterioridad, la presencia de impurezas determina que se establezcan unos determinados polimorfos del Bi_2O_3 , que en caso contrario no serían estables.

Existen Otras fases metaestables del óxido de bismuto sin embargo no se cuenta con información detallada sobre su estructura aún ya que actualmente se están estudiando. La tabla 1.2 muestra un resumen de las fases principales y sus características.

Tabla 1.2 Fases del óxido de bismuto.

FASE	características	Estructura	Temperatura de obtención
α -Bi ₂ O ₃	Estable	Monoclínica	~300 a 730 °C
δ - Bi ₂ O ₃	Estable	FCC	~730 – 825 °C
β - Bi ₂ O ₃	Metaestable	tetragonal	~650 °C y enfriamiento brusco
γ - Bi ₂ O ₃	Metaestable	CCC	~640°C y enfriamiento controlado.
ϵ - Bi ₂ O ₃	Metaestable	Ortorrómbica	Sin información
Ω - Bi ₂ O ₃	Metaestable	Triclínica	Sin información

1.4 Usos principales del bismuto y sus compuestos.

Las propiedades físicas y químicas del bismuto le otorgan diversas aplicaciones en el área de la ingeniería y en aleaciones de bismuto, además, por ser considerado de baja toxicidad también se ha utilizado ampliamente en la cosmetología y la medicina.

Adicionalmente, la química del bismuto no ha sido suficientemente estudiada. Este elemento ha sido denominado como “elemento verde” (elementos o compuestos no contaminantes, o compatibles con el medio ambiente); consecuentemente puede sustituir a elementos tóxicos tales como el Pb, Cd, o Se, en muchas aplicaciones relacionadas con los semiconductores [2].

En la figura 1.2 se ilustran gráficamente los usos principales del bismuto reportados en el 2012, el 58% para usos químicos y farmacéuticos (incluyen pigmentos y cosméticos) el 23% fueron aditivos metalúrgicos para fundición y galvanizado, 10% aleaciones de bismuto, soldaduras y municiones, y el resto fueron para la investigación y para otros usos [40].

Usos Principales del Bismuto

■ Químicos y Farmacéuticos ■ Aleaciones ■ Aditivos metalúrgicos ■ otros

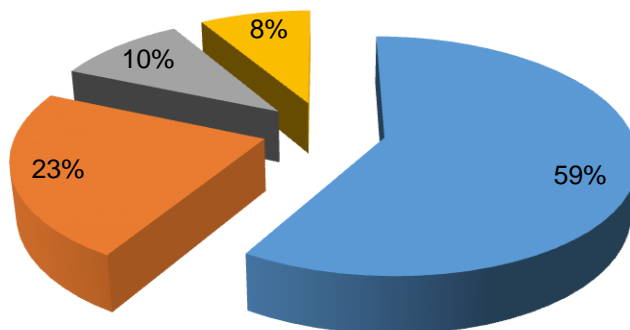


Figura 1.2 Usos principales del Bismuto, USGS en 2011.

Fue a inicios de los años 90 cuando investigadores iniciaron la evaluación del bismuto como un reemplazo no tóxico del plomo en varias aplicaciones.

1.4.1 Usos Químicos y Farmacéuticos.

El bismuto es el ingrediente principal en algunos fármacos, sin embargo el uso de algunas de estas sustancias está decayendo por la falta de información [41]. El subsalicilato de bismuto es usado como un antidiarreico; es el ingrediente activo del pepto bismol y Kaopectate, es también usado en tratamientos de algunos otros desordenes gastro intestinales. El mecanismo de acción de esta sustancia todavía no está bien documentado, el bibrocarthol es un compuesto que contiene bismuto orgánico usado en el tratamiento de las infecciones en los ojos. El subgalato de bismuto es el ingrediente activo de Devrom usado como un desodorante interno para el tratamiento del mal olor de las flatulencias y heces. Compuestos de bismuto han sido usados en tratamientos de la sífilis, así como hoy en día el subsalicilato y subcitrato de bismuto se usan para el tratamiento de las úlceras pépticas [25]. El subnitrito de bismuto y el subcarbonato de bismuto se usan como desinfectantes intestinales suaves y en el tratamiento de algunas enfermedades de la piel. El oxiclورو de bismuto (BiOCl) se usa ampliamente en cosmética y en la fabricación de perlas artificiales.

1.4.2 Aleaciones y Aditivos metalúrgicos.

- Muchas aleaciones de bismuto tienen bajo punto de fusión y son encontradas principalmente en aplicaciones tales como soldaduras, dispositivos de detección y supresión de fuego. Los sistemas de seguridad usan Bi-In-Cd-In-Sn-Pb con puntos de fusión de 45°C [25]. El bismuto es también usado como un agente de aleación en la producción de aceros maleables como en materiales para termopares [40].
- Como resultado de las exigencias de la pureza del agua potable un mercado más amplio se abrió para el bismuto como aditivo metalúrgico para tuberías libres de plomo. La iniciativa para la reducción del plomo RoHS ha ampliado el uso del bismuto en electrónicos como componente de soldaduras de bajo punto de fusión, como un remplazo de la tradicional soldadura zinc-plomo [40], esta baja toxicidad es especialmente importante para las soldaduras usadas en equipos para el procesamiento de alimentos y las tuberías de agua de cobre, aunque también se puede utilizar en otras aplicaciones, incluyendo los de la industria automotriz [42].
- El metal ha sido utilizado para sustituir al plomo como material denso en plomada para pesca y como un reemplazo para el plomo en balas. La aleación de bismuto y estaño es una alternativa que ofrece un rendimiento balístico similar al plomo. La falta de maleabilidad, sin embargo, hacen al bismuto no apto para su uso en la expansión de las balas de caza
- Fabrique Nationale de Herstal utiliza bismuto en los proyectiles para su FN 303 arma de letalidad reducida.
- Con manganeso se obtiene el "Bismanol" (MnBi) usado para la fabricación de imanes permanentes muy potentes.
- Uso de bismuto en los medidores de agua y accesorios es una aplicación particular que se ha incrementado en los últimos años. Una aplicación con mayor potencial de crecimiento es el uso de aleaciones de bismuto-zinc para alcanzar una galvanización más delgada y más uniforme.

1.4.3 Otros usos como compuesto

- El vanadato de bismuto es un pigmento amarillo opaco usado en pintura de aceite y acrílico. Este pigmento resistente a la luz, no es tóxico, es generalmente considerado como un sustituto para pigmentos amarillos limón tales como los sulfuros de cadmio y

los cromatos de plomo/estroncio/bario. A diferencia del sulfato de plomo y cromato de plomo, el vanadato de bismuto no ennegrece rápidamente con la exposición UV.

- El subnitrito de bismuto es un compuesto que produce iridiscencia en cristales.
- El telurio de bismuto Bi_2Te_3 (semiconductor) es un excelente material termoeléctrico. Diodos son usados en refrigeradores móviles y disipadores de CPU. Y como detectores en espectrofotómetros infrarrojos.
- El óxido de bismuto (Bi_2O_3) de color amarillo, insoluble en agua, soluble en ácidos fuertes y en disoluciones alcalinas concentradas, se emplea en la fabricación de vidrios de elevado índice de refracción y esmaltes coloreados.

1.5 Propiedades de las nanopartículas de bismuto y sus aplicaciones.

Las nanopartículas de bismuto exhiben novedosas propiedades debido al nano tamaño significativamente diferentes a su contraparte en bulto. David Díaz y col. determinaron que el punto de fusión disminuye en el bismuto nanométrico de 271.3 a 200 °C cuando se sintetizan nanopartículas menores a 10 nm, además cambian sus propiedades ópticas y se ha reportado que el bismuto en tamaño nanométrico pasa de ser un semimetal a ser un semiconductor [43] [44] [45].

El bismuto en tamaño micrométrico como nanométrico es fácilmente oxidable, esta capa de óxido le sirve como pasivante para aislarlo de agentes exteriores manteniendo la pureza del material.

Debido a las propiedades electrónicas únicas del bismuto, los nanocables de Bi proporcionan un sistema de baja dimensionalidad atractivo para el estudio de los efectos de confinamiento cuántico, y por lo tanto estos nanocables han generado mucho interés, para aplicaciones ópticas y termoeléctricas. Una característica especialmente interesante de nanocables de Bi son la naturaleza no parabólica de las bandas de energía electrónica cerca del nivel Fermi. Como resultado de estas características, las propiedades electrónicas de los nanocables de Bi dependen en gran medida tanto de la orientación cristalina como del diámetro de nanocables [46].

El tamaño induce al semimetal a ser un semiconductor, transición relacionada con el efecto de confinamiento cuántico y con ellos es potencialmente útil en dispositivos para aplicaciones ópticas y electro-ópticas [47] [48]. Otras investigaciones han generado

expectativas de que nanopartículas individuales de bismuto cristalino tengan potenciales aplicaciones en una gran diversidad de áreas como el diseño de dispositivos termoeléctricos de alta eficiencia [49]. [50].

Se han estudiado las nanopartículas de óxido de bismuto en el uso de sensores de gas, sensores electroquímicos y dispositivos magnéticos [51] [52].

Se ha logrado sintetizar exitosamente nanocinturones de bismuto utilizando etilenglicol como reductor y solvente [53]. Proponen que la morfología final se debe en parte a que la estructura rombohedral del bismuto se secciona en capas. Bismuto monodispersado se ha sintetizado exitosamente con forma de nanoplatos triangulares mediante un simple proceso térmico [54]. En este proceso el reflujo proporciona la fuerza motriz para facilitar la maduración y el crecimiento de los materiales con forma de plato.

Nanoclusters de bismuto con diámetros de 40-60 nm pueden utilizarse como bloques precursores para la formación de nanoalambres de bismuto. Estos nanoclusters ha sido analizados [55] por microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HR-TEM) y se ha establecido que $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ es la fase dominante de óxido que se convierte en nanoclusters de bismuto hexagonal, dentro de un suministro de gas inerte.

Se han realizado cálculos computacionales en Teoría Funcional de la Densidad para estudiar pequeñas estructuras de bismuto de 2 a 13 átomos [56]. L. Gao ha encontrado que los átomos de bismuto prefieren formar estructuras tri-coordinadas y que existe una fuerte dependencia de las propiedades electrónicas conforme aumenta el tamaño de las estructuras.

Zhao y colaboradores sintetizaron nanopartículas esféricas de bismuto metálico con la superficie oxidada, de tamaños alrededor de 50 nanómetros partiendo de gránulos de bismuto metálico vertidos en aceite de parafina para aplicaciones tribológicas [7].

Bisrat y colaboradores obtuvieron nanoalambres de bismuto cristalinos, con diámetro uniforme en toda su longitud, a partir de bismuto fundido inyectado en una plantilla de óxido de aluminio anodizado con un método de presión hidráulica [57].

Con el método de reducción de sales de bismuto en presencia de poli(vinilpirrolidona) o acetona Wang y colaboradores sintetizados diversas nanoestructuras de bismuto y óxido

de bismuto tales como nanoalambres, nanoesferas y nanocinturones al cambiar diferentes parametros de reacción [58].

De igual manera se ha reportado la formación de grandes cantidades de nanopartículas de bismuto con diámetros en el rango de 1.8 a 3 nm mediante fotopolimerización de resinas acrílicas utilizando la misma técnica de reducción de BiCl_3 se han obtenido nanocompuestos poliméricos que contienen nanopartículas de bismuto dispersadas [59] [60] así como nanopartículas con diámetro entre 30 y 80 nm [61] y nanoalambres de bismuto ordenados formando microesferas [62].

Con el método hidrotermico Gao y colaboradores sintetizaron nanoalambres de bismuto con diámetro de 20–30 nm y el rango de longitudes fue de 0.2 a 2.5 μm , a partir de $[\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$ y etilen-diamina [63].

Con la descomposición simultanea de ciclooctadieno con níquel y tetrafenol de bismuto en tetrahidrofurano se forman nanopartículas de una aleación níquel-bismuto con un tamaño de 8-10 nm, adoptando una estructura hexagonal de $\beta\text{-NiBi}$. Se observa en estas nanopartículas un comportamiento superparamagnético a temperatura superior a los 45 K y la presencia de interacciones dipolares antiferromagnéticas entre las partículas. Cuando la descomposición se lleva a temperaturas más altas (200°C) en presencia de trioctilamina y ácido oleico, además de las nanopartículas también se observan nanoalambres de NiBi [64] [65].

Nanopartículas de molibdato de bismuto con aplicaciones en catálisis [66]. Y en muchos campos de la medicina como el antibacteriano, fármacos, en la detección de patógenos, como agente anticancerígeno sales y compuestos de bismuto han sido aplicados con éxito [67] [68].

1.6 Toxicología y ecotoxicología

La literatura científica está de acuerdo que el bismuto y la mayoría de sus compuestos son menos tóxicos en comparación con otros metales pesados y que no es bioacumulable. Presenta escasa solubilidad en la sangre, se elimina fácilmente con la orina, y no mostró efectos carcinogénicos, mutagénicos o teratogénicos en pruebas a largo plazo en animales. Su vida media biológica para la retención de todo el cuerpo es de

5 días, pero puede permanecer en el riñón durante años en los pacientes tratados con los compuestos de bismuto.

Existe intoxicación por bismuto y afecta sobre todo el riñón, el hígado, y vejiga. Irritación de la piel y las vías respiratorias también puede seguir a la exposición a los órganos respectivos. Al igual que con plomo, la sobreexposición al bismuto puede dar lugar a la formación de un depósito negro en la encía, conocida como una línea de bismuto.

Los impactos ambientales del Bismuto no son muy bien conocidos. Se considera que su impacto ambiental es pequeña, debido en parte a la baja solubilidad de sus compuestos. Información limitada sin embargo significa que una estrecha vigilancia debe mantenerse en su impacto.

A niveles nanométricos se han realizado algunas investigaciones de toxicidad de compuestos de bismuto, E. Chavira reportó toxicidad para compuestos de bismuto-estroncio y bismuto-estaño a nivel nanométrico evaluada en un crustáceo (artemia salina), sin embargo no hay reportes sobre bismuto metálico u óxido de bismuto aún.

2 Métodos de preparación de nanopartículas de bismuto.

En los últimos años los estudios han sido enfocados a la búsqueda de métodos de preparación de materiales nanométricos. Generalmente existen dos rutas para la obtención de nanopartículas metálicas:

- “top-down” son métodos que consisten principalmente en reducir partículas macroscópicas a tamaño nanométrico, sin pasar por la atomización de la materia, sin embargo, esta ruta no es demasiado viable para la obtención de nanopartículas homogéneas en forma y tamaño, además de que los tamaños menores de 10 nm son difíciles de sintetizar [69].
- “bottom-up” son los métodos que hacen referencia al proceso inverso al antes mencionado, iniciando con átomos que se agregan en una solución o en fase gaseosa para formar partículas de tamaño nanométrico, la nucleación es seguida frecuentemente por una etapa de crecimiento lento alimentado por precursores atómicos, mientras la coalescencia de los núcleos se ve obstaculizada por una capa de estabilizadores. Esos procedimientos son más satisfactorios para generar

partículas uniformes, frecuentemente de distintos tamaños, formas y estructuras [69].

Existen tres tipos de métodos sintéticos para obtener materiales nanoestructurados: métodos físicos, métodos químicos y métodos biológicos.

2.1 Métodos Químicos

Los métodos químicos conllevan reacciones químicas, generalmente de reducción de iones metálicos para la formación de nanopartículas metálicas o de polimerización de óxidos metálicos para obtener nanopartículas de óxidos metálicos, como es el caso de los siguientes métodos.

- Método de reducción química de sales metálicas.
- Método de sol-gel.
- Métodos coloidales
- Método de microemulsión.
- Ruta de alta temperatura basada en solución híbrida.
- Proceso solvotérmico
- Proceso Poliol

2.2 Métodos Biológicos

Se refiere a aquellos métodos que emplean organismos vivos. Entre las ventajas de estos métodos destacan la exclusión de solventes orgánicos, agentes reductores y estabilizantes, El consumo de energía necesario para producción de las nanopartículas es casi nulo comparado con los métodos físicos y químicos, además de que las reacciones se llevan a cabo en condiciones ambientales de presión y temperatura. Aunque no se ha reportado la obtención de nanopartículas de bismuto por estos métodos se ha demostrado la viabilidad de obtención de nanopartículas de otros metales. Los métodos biosintéticos que emplean microorganismos y bacterias [70], hongos [71], plantas vivas [72] y extractos de plantas [73] han surgido en la última década como resultado de integrar la biotecnología y la nanotecnología, en una nueva disciplina, la nanobiotecnología, que emerge con fuerza como una alternativa a procedimientos sintéticos de tipo químico o físico. Los organismos vivos que se han empleado en los métodos biológicos son los siguientes:

- Microorganismos.
- Bacterias.
- Hongos.
- Plantas.

2.3 Métodos Físicos

Se caracterizan por ser procesos en los que no hay reacciones químicas, normalmente se comienza con el material del cual se requieren obtener las nanopartículas. Algunos ejemplos de estos métodos se citan a continuación.

- Reducción de sales estimulada por electrones.
- Método de dispersión
- Devaste iónico.
- Aleado mecánico.
- Ablación láser pulsada (PLA)

2.3.1 Ablación Láser Pulsada (ALP)

Las primeras aplicaciones en materiales de irradiación o ablación láser fueron reportados a principios de los años 60's cuando estuvo disponible un láser de rubí. Tiempo después la ablación láser pulsada se desarrolló y atrajo la atención desde entonces, por el gran potencial que representa para el procesamiento de materiales incluyendo la preparación de películas delgadas, el crecimiento de nanocristales, limpieza de superficies, y fabricación de dispositivos microelectrónicos. La ALP se lleva cabo en una cámara de vacío o en ambientes gaseosos. La ALP en una interface gas-sólido, es destinada a diversas aplicaciones como es la preparación de películas delgadas, la síntesis de polvos finos por la ablación láser de un sólido en un ambiente gaseoso, etc [74] [75]

La ablación láser pulsada posee ventajas para la síntesis de partículas nano estructuradas, tales como alta pureza, simplicidad, rapidez y es amigable al medio ambiente [76] [14].

2.3.1.1 Ablación láser de sólidos en líquidos (ALSL)

En ALSL los nanomateriales son obtenidos enfocando pulsos láser en un blanco en bulto que está inmerso en una solución líquida, el blanco puede ser una sola pieza o bien polvo

compactado, sin embargo la dinámica del proceso de síntesis no varía. La formación de las nanopartículas tiene lugar por varios mecanismos como nucleación y crecimiento o la eyección de gotas calientes y fragmentos sólidos del blanco. Los parámetros de síntesis están divididos en dos categorías: parámetros del material (blanco en bulto, solventes y solutos, temperatura y presión del sistema) y los parámetros del láser (longitud de onda, duración, energía, frecuencia, número de pulsos láser y el área del spot en el blanco) [77], Otro tipo de síntesis asistida por láser, es la dispersión de partículas en un medio líquido, en la cual las micro o nano partículas se irradian con pulsos láser [78], La irradiación láser se utiliza generalmente para obtener el refinamiento del tamaño de los nanomateriales, manteniendo su composición inicial [79] [80] [81].

Una pluma de plasma (material vaporizado del blanco por acción del láser y dissociado en iones y átomos excitados) desde el blanco sólido se genera en la interfaz del blanco sólido y el líquido de confinamiento, cuando la parte frontal del pulso de láser incidente irradia el blanco, a este plasma se le conoce como el plasma inducido por láser, ya que se genera directamente por el pulso láser sobre el blanco sólido.

Entonces, a diferencia de ablación láser pulsada en vacío donde existe una libre expansión de la pluma de plasma, en el líquido la expansión del plasma inducida por el láser, se limita por el líquido.

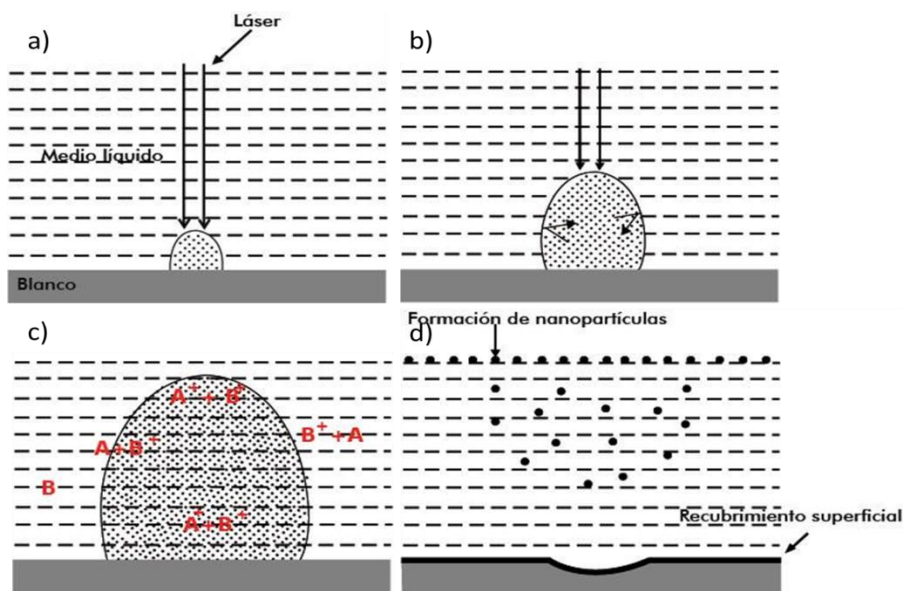


Figura 2.1 La evolución del plasma inducido por láser en líquido.

En la figura 2.1 se muestran (a) La generación del plasma inducido por láser debido a la irradiación de la parte frontal del pulso de láser sobre el blanco. (b) La expansión de la pluma del plasma en el líquido debido a la absorción del pulso láser y más tarde la presión inducida por el plasma creado por la onda de choque (c) Cuatro tipos de reacciones químicas que tienen lugar en el interior del plasma y el líquido en la interfaz entre el plasma y el líquido (la primera es la que tienen lugar dentro plasma $A^+ + B^+$, la segunda reacción tiene lugar en el interior del plasma con una solo reactante proveniente del blanco originada por la elevada temperatura que se alcanza $B^+ + B^+$, las otras dos reacciones corresponden a las especies reactantes del blanco y el medio líquido). (d) Dos condensaciones de la pluma del plasma en el líquido: uno se utiliza para preparar recubrimientos superficiales en el blanco, y otro se usa para la fabricación de nanopartículas en el líquido [76].

La modificación física de la materia inducida por la ablación láser, debida a la fragmentación del material en bulto produce nanopartículas. En algunos de los casos también ocurre una modificación química de la materia para la formación de nuevos compuestos y fases [82] [83]. Es por ello que ALSL involucra tanto la modificación física como química dependiendo del medio líquido de confinamiento. Esta naturaleza físico-química es reflejada en las ventajas y desventajas de la técnica.

Las principales ventajas son:

- Es la única que puede trabajar con una variedad de nanomateriales y una variedad de soluciones líquidas. Una gran variedad de materiales pueden ser obtenidos por ALSL, con una mínima variación en los parámetros del proceso.
- Es compatible con los 12 principios de la química verde, porque no necesariamente requiere químicos y no necesariamente produce desechos [78]
- Permite el desarrollo de nanotecnología sostenible que es un requisito previo para cruzar la frontera entre la investigación y la tecnología aplicada.
- Una vez que se cuenta con el equipo de ablación, es un método de bajo costo ya que la operación manual y el arreglo experimental son mínimos, los precursores químicos son remplazados por materiales en bulto y otros químicos caros rara vez se utilizan.
- En muchos casos, pueden ser obtenidas nanopartículas inorgánicas recubiertas con moléculas orgánicas en una sola etapa [78].

- Es una técnica de las más baratas, rápidas y limpias para producir nanomateriales con tamaños menores a 100 nm en escala de miligramos.

Las desventajas de la técnica ALSL:

- Aunque recientemente se ha reportado que la producción de nanomateriales por la técnica está en escala de gramos, La productividad está todavía lejos de alcanzar la de otros métodos como pirólisis por pulverización o síntesis químicas.
- El control en la distribución de tamaños de los nanomateriales actualmente es más bajo que el de métodos químicos.
- El control en las formas de los nanomateriales no es posible, excepto en muy pocos casos donde se emplean surfactantes o bien precursores químicos [84].
- Comparar los resultados de diferentes grupos de trabajo resulta difícil debido a que cada laboratorio equipado con una láser pulsado puede producir sus propios nanomateriales, ALSL es una técnica joven todavía bajo desarrollo por lo que no hay procedimientos universales definidos para la síntesis de los nanomateriales.

Los pioneros en los trabajos de ablación láser de sólidos confinados en líquidos para el procesamiento de materiales fueron reportados en 1987 [85]. Ellos sintetizaron el óxido de hierro en la fase metaestable a partir de un blanco de hierro en agua. Ogale y colaboradores [86] examinaron el potencial de la ablación láser pulsada de sólidos en líquidos para las aplicaciones de modificación de superficies metálicas así como oxidación metálica, nitruros y carburos. Ellos sintetizaron estructuras metaestables usando ALP de sólidos en diferentes líquidos, observaron la fase diamante para pequeñas partículas sintetizadas por pulsos láser de un láser de rubí, irradiando un blanco de grafito inmerso en benceno.

Por otro lado, Fabro y colaboradores [87] [88] han discutido los aspectos fundamentales de la ablación láser de sólidos en líquidos, el mecanismo acerca de la termodinámica de la pluma del plasma generada por la ALP basado en mediciones experimentales de espectroscopía de emisión y el método de onda de choque. Gringoropoulos y colaboradores [89] [90] dan a detalle una descripción de los comportamientos termodinámicos y cinéticos de nucleación, el crecimiento y colapso de las burbujas utilizando técnicas ópticas como reflectancia óptica y mediciones de dispersión de luz.. Estos estudios revelan que para la formación de algunas estructuras metaestables se

prefiere alta temperatura y presión. Recientemente, Ogata y colaboradores [91] [92] [93] han aclarado la importancia que tiene en una reacción química llevada a cabo entre la interface de la pluma del plasma y el líquido y la medición de los parámetros termodinámicos de la pluma del plasma, implicando que varios compuestos puedan sintetizarse en ambientes con alta temperatura y presión.

La diferencia más importante entre la ablación láser de sólidos en vacío o en atmosfera gaseosa y los líquidos es el movimiento de la pluma del plasma confinada en el líquido. Es por eso que una serie de procesos incluyendo el de generación, transformación y condensación de la pluma del plasma resultan de la ablación láser de sólidos en líquidos tienen lugar bajo las condiciones del líquido de confinamiento. Los líquidos de confinamiento pueden tener una gran influencia en las propiedades cinéticas y termodinámicas de la evolución de la pluma del plasma.

3 Lubricantes y Aceites Base

La tribología es la ciencia o disciplina que estudia las superficies y su interacción cuando estas están en contacto y en movimiento unas con otras es decir estudia los fenómenos de fricción, desgaste y lubricación de dos superficies en movimiento relativo. Además es el puente que interrelaciona diferentes ramas de la ciencia como la química, la mecánica, la física, entre otras [94].

El desgaste se define como el material que se pierde por la acción de las fuerzas tanto de torsión, cizalla, tensión y compresión durante el movimiento de una superficie respecto a otra. El desgaste es casi siempre indeseable, ya que normalmente se busca que los materiales duren más sin que pierdan masa durante su funcionamiento. El fenómeno de desgaste puede ser representado por varios factores [95]:

- Desgaste por adherencia
- Desgaste por abrasión
- Desgaste por corrosión
- Desgaste por fatiga

Actualmente son metálicas las partes más prominentes de las máquinas y es por lo tanto normal que los metales son los que están presentes en la gran mayoría de contactos

deslizantes, expuestos a desgaste, en aplicaciones prácticas, los metales en contacto de deslizamiento son operados en presencia de lubricantes (aceites o grasas lubricantes, o en algunos casos películas sólidas lubricantes) [96].

3.1 Lubricantes

Un lubricante es una sustancia sólida o líquida con capacidad de reducir la fricción entre superficies en movimiento que se encuentran en contacto.

Funciones:

- Minimizar la fricción (ahorrar energía)
- Evitar el contacto metal-metal (desgaste)
- Retirar contaminantes del sistema
- Evitar la formación de depósitos
- Proteger contra la corrosión
- Enfriar
- Transmitir Fuerza

3.1.1 Formulación del lubricante

Los aceites lubricantes están formulados a partir de aceites base y una gran cantidad de aditivos químicos, en aceites para motores la cantidad de aditivos varía desde 15 hasta el 30%, mientras que en aceites hidráulicos los aditivos son alrededor del 1 %. En la figura 3.1 se ilustra cómo se lleva a cabo la formulación de un lubricante.

Las grasas lubricantes están compuestas en un 88% de aceite base más 3% de aditivos y el resto jabones espesantes.

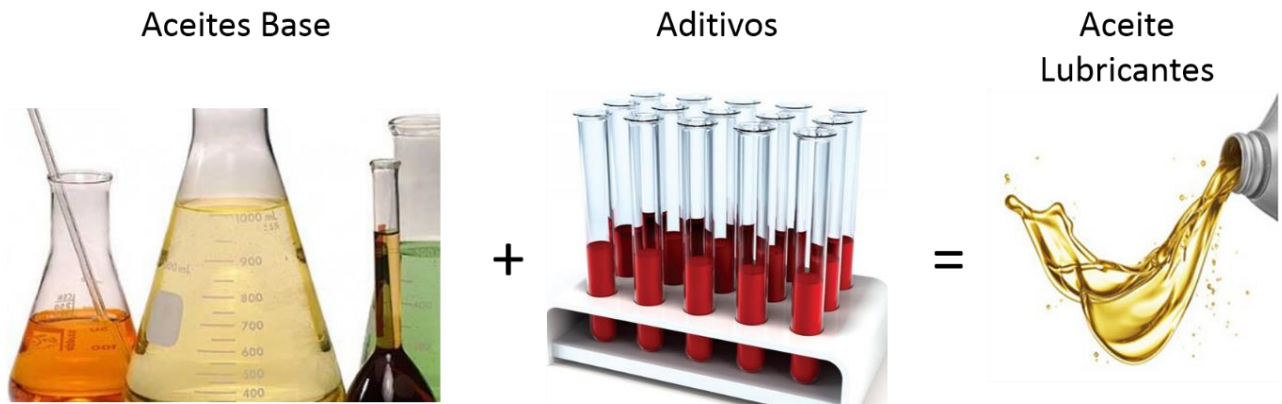


Figura 3.1 Formulación de los aceites lubricantes

Tipos de Aceites Base:

- **Minerales:** mezcla compleja de hidrocarburos y otros compuestos, obtenidos a partir del petróleo crudo.
- **Sintéticos:** productos más puros y que presentan mayor control en sus propiedades y por lo tanto un mayor costo.
- **Re-refinados:** obtenidos a partir del procesamiento de aceites usados (reciclados), misma composición que los aceites minerales.
- **Naturales:** productos de origen vegetal o animal (ésteres), pueden ser purificados y modificados por reacciones químicas.

Tipos de aditivos:

Los aditivos son incorporados a los aceites y grasas lubricantes para impartir o modificar propiedades específicas, dependiendo de la aplicación final del producto. Existen tres familias generales de aditivos: Los que refuerzan ciertas propiedades de los lubricantes, los que imparten nuevas características y los que protegen al propio lubricante para evitar que, por efecto del uso, se modifiquen sus características, ver tabla 3.1 [97].

Tabla 3.1 Tipos generales de aditivos para lubricantes.

Función	Autoprotección del aceite	Protección al equipamiento.	Protección contra la alteración de las propiedades físicas del
---------	---------------------------	-----------------------------	--

			aceite.
Tipos de Aditivos	<ul style="list-style-type: none"> - Antioxidantes - Antiespumantes. - Biocidas 	<ul style="list-style-type: none"> - Anticorrosivos. - Detergentes. - Dispersantes - Reserva alcalina - Antidesgaste - Extrema presión - Modificador de fricción 	<ul style="list-style-type: none"> - Mejoradores del índice de viscosidad. - Mejoradores de fluidez - Colorantes.

3.2 Aceites Base

El aceite base tiene varias funciones, pero es principalmente el que proporciona la capa fluida lubricante para separar las superficies en movimiento. También elimina calor y a las partículas de desgaste al tiempo que minimiza la fricción. Muchas de las propiedades del lubricante se mejoran o se crean mediante la adición de aditivos químicos especiales para el aceite base. Por ejemplo, la estabilidad a la oxidación y la degradación en un aceite de motor se mejora por la adición de antioxidantes, mientras que la presión extrema (PE) y propiedades anti-desgaste necesarias en la lubricación de engranajes se crean mediante la adición de aditivos especiales. Los aceites base actúan como el portador de estos aditivos y, por tanto, deben ser capaces de mantenerlos en solución en todas las condiciones normales de trabajo. La mayoría de los aceites base lubricantes se producen mediante el refinado de petróleo crudo. Las estimaciones de la demanda mundial total de aceites a base de petróleo eran 35 millones de toneladas en 1990 [98]. Las razones para el predominio de los aceites base refinados del petróleo son simples; el rendimiento, la disponibilidad y el precio. Las operaciones de refinación de petróleo a gran escala producen aceites base con un rendimiento excelente en términos de fluidez a temperaturas bajas, estabilidad a temperaturas altas y protección contra depósitos, en las formulaciones de lubricantes modernos a precios económicos.

Los aceites base sintéticos (no provenientes del petróleo) se utilizan cuando se necesitan propiedades especiales, donde los aceites base de petróleo son escasos o cuando la sustitución por productos naturales es posible o deseable.

El petróleo crudo es una mezcla extremadamente compleja de productos químicos orgánicos que varían en tamaño molecular desde los gases simples como el metano a

componentes de muy alto peso molecular como mezclas asfálticas. Sólo algunos de estos componentes del petróleo crudo son deseables en un fluido lubricante base y hay que seguir una serie de etapas de refinación física para separar los componentes no deseados. Otros pasos del proceso que implican reacciones químicas también se utilizan para mejorar las propiedades de las fracciones de aceite. Los diferentes tipos de aceites base se producen en las refinerías con diferentes viscosidades o propiedades químicas, según sea necesario para diferentes aplicaciones.

3.3 Composición del aceite base.

El petróleo crudo es el resultado de los procesos físicos y químicos que han actuado sobre muchos millones de años, en los restos enterrados de plantas y animales. Aunque el petróleo crudo se forma generalmente en las rocas de grano fino, grandes acumulaciones de petróleo puede migrar a rocas de yacimientos más permeables, a los yacimientos de petróleo se accede por la perforación.

Cada campo petrolífero produce un aceite crudo diferente que varía en su composición química y las propiedades físicas. Algunos petróleos crudos, tienen un bajo contenido de azufre y fluyen fácilmente, mientras que otros pueden contener cera y el flujo sólo se obtiene cuando se calientan, sin embargo, otros contienen cantidades muy grandes de asfalto de muy alto peso molecular. A pesar de la amplia gama de hidrocarburos y otras moléculas orgánicas que se encuentran en los aceites crudos, las principales diferencias entre los crudos no son los tipos de moléculas, sino más bien las cantidades de cada tipo de moléculas presentes. Ver la Tabla 3.2

Tabla 3.2. Variación en las propiedades del crudo de acuerdo a las fuentes.

Fuentes	North Sea	Indonesia	Venezuela	Medio este	Crudos Mexicanos			
					Maya	Istmo	Olmeca	Altamira
Contenido de sulfuros (%)	0.3	0.2	5.5	2.5	3.6	1.8	0.8	5.7
Punto de desli-	-3	39	9	-15	-31	-37	-48	0

zamiento (°C)								
Viscosidad a 40°C (cSt)	4	12	19,000	8	60	10	4	300

3.4 Componentes de Petróleo Crudo

Los componentes del petróleo crudo se pueden clasificar en varias categorías. Algunos de estos componentes tienen propiedades deseables en un lubricante mientras otros tienen propiedades que son perjudiciales. Las categorías en las que se puede clasificar el petróleo crudo se describen a continuación.

Hidrocarburos: compuestos orgánicos formados exclusivamente por carbono e hidrógeno, predominan en todos los petróleos crudos y pueden subdividirse en los siguientes:

- Alcanos: conocidos como parafinas, con estructuras de cadena lineal o ramificada saturada.
- Alquenos: conocidos como olefinas, moléculas insaturadas, pero comparativamente raros en petróleos crudos. Ciertos procesos de refinación producen grandes cantidades de alquenos por craqueo.
- Alicíclicos: conocido como naftenos, son estructuras cíclicas saturadas basadas en miembros de cinco y seis anillos-
- Aromáticos: estructuras cíclicas con dobles enlaces conjugados, basados principalmente en el anillo de benceno.

Esta es una clasificación simplificada debido a que muchos hidrocarburos pueden ser combinaciones de estas clases, los ejemplos se muestran en la figura 3.2

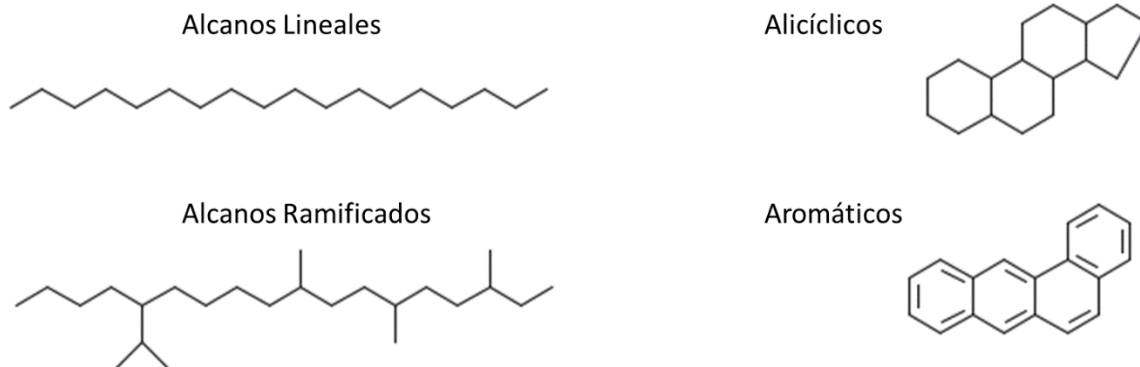
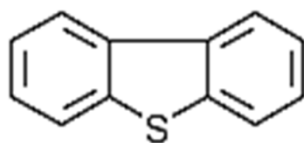
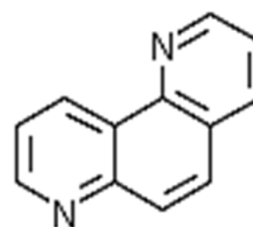


Figura 3.2 Ejemplos de alifático lineal y de cadena ramificada, alquenos, alicíclico y estructuras de hidrocarburos aromáticos

Los no hidrocarburos: Muchos compuestos orgánicos en aceite crudo incorporan otros elementos, a veces dentro de las estructuras del anillo bencénico o como grupos funcionales unidos a la estructura del hidrocarburo. Los compuestos organosulfurados son compuestos generalmente mucho más frecuentes que moléculas que contienen nitrógeno u oxígeno, mientras los organometálicos están normalmente presentes como compuestos traza. Dentro del intervalo de ebullición apropiado para los aceites lubricantes base, casi todos los compuestos organosulfurados y compuestos orgánicos nitrogenados son moléculas heterocíclicas, ver figura 3.3 para ejemplos. En contraste, las principales moléculas que contienen oxígeno son ácidos carboxílicos, ya sea como ácidos alifáticos saturados o ácidos cicloalcanoicos (ácidos nafténicos). También se pueden presentar trazas de los fenoles y los furanos.



Dibenzo Tiofeno



1,7-Fenantrolina

Figura 3.3 Ejemplos de no-hidrocarburos, estructuras heterocíclicas de azufre y nitrógeno.

Por último, existen resinas de peso molecular muy elevado y asfaltenos que contienen una variedad de estructuras aromáticas y heterocíclicas. Las resinas son especies de

peso molecular más bajo, <1000 uma (unidad de masa atómica), mientras que los asfaltenos, resultado de la vinculación junto muchas otras estructuras y tienen excepcionalmente pesos moleculares altos.

3.5 Características de los Hidrocarburos para el rendimiento del lubricante

- Alcanos, alicíclicos y aromáticos del mismo peso molecular tienen diferentes características físicas y químicas. Las características físicas afectan las propiedades de viscosidad y las características químicas de cada especie, a la oxidación y la degradación del lubricante.
- Los Alcanos tienen densidades y viscosidades relativamente bajas debido a sus pesos moleculares y puntos de ebullición. Ellos tienen buenas características de viscosidad/temperatura, es decir, que se registran cambios relativamente pequeños en la viscosidad con el cambio de la temperatura en comparación con los hidrocarburos cíclicos. Sin embargo, hay diferencias significativas con los isómeros conforme se aumenta el grado de ramificación de la cadena del alcano el índice de viscosidad disminuye como se ilustra en la figura 3.4.

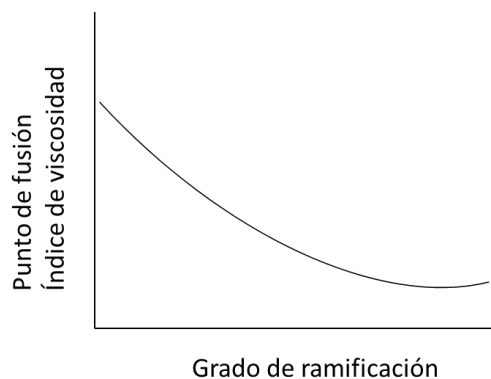


Figura 3.4 Variación en las propiedades de isómeros de alcanos.

- Los alcanos lineales o n-parafinas en el intervalo de ebullición del lubricante tienen buenas características de viscosidad/temperatura, pero sus puntos de fusión altos hacen que cristalice la solución en forma de cera. En contraste, alcanos altamente ramificados no son cerosos pero las características de viscosidad/temperatura no son tan buenas. Hay una región donde se logran simultáneamente índices de viscosidad VI (por sus siglas en inglés) y propiedades de fluidez aceptables a baja temperatura. En

general, los alcanos también tienen buenas características de viscosidad/presión, son razonablemente resistentes a la oxidación y tienen particularmente buena respuesta a los inhibidores de la oxidación.

- Alicíclicos tienen densidades y viscosidades más bien altas para sus pesos moleculares en comparación con los alcanos. Una ventaja de los alicíclicos sobre los alcanos es que tienden a tener puntos de fusión bajos y por lo tanto no contribuyen a la cristalización (formación de cera). Sin embargo, una desventaja es que los alicíclicos tienen características inferiores de viscosidad/temperatura. Los alicíclicos de un solo anillo con cadenas largas laterales de alquilo, comparten muchas propiedades de ramificado con los alcanos y pueden ser componentes altamente deseables para los aceites lubricantes base. Los alicíclicos tienden a tener un mejor poder de solvencia para los aditivos que los alcanos puros, pero su estabilidad a los procesos oxidativos es inferior.
- Aromáticos tienen densidades y viscosidades que son todavía más altas que los alicíclicos. Las características de viscosidad/temperatura son en general bastante malas, pero los puntos de fusión son bajos. A pesar de que tienen el mejor poder de solvencia para los aditivos, su estabilidad a la oxidación es pobre. En cuanto a los aromáticos alicíclicos de un solo anillo con cadenas laterales largas, alquilbencenos, pueden ser componentes deseables en el aceite base.

3.6 Selección del crudo de petróleo para la fabricación del aceite base.

Las características de un aceite base, y por tanto también de un producto acabado, dependen fundamentalmente de la eficiencia de la destilación y del refinado sucesivo, y sobre todo de la naturaleza físico-química propia del crudo de origen. Diferentes petróleos crudos contienen diferentes proporciones de estas clases de componentes orgánicos y también por la distribución de sus componentes varían el intervalo de ebullición. Los principales factores que afectan a la selección del crudo para la fabricación de aceites base son los siguientes:

- El contenido de moléculas en el material en un intervalo de ebullición adecuado para el lubricante.
- Rendimiento del aceite base después de los procesos de fabricación.

- Propiedades de los productos de aceite base, tanto físicos como químicos.

El proceso de fabricación en una refinería de aceite base consiste en una serie de pasos para separar los componentes de lubricación deseables de la mayor parte del aceite bruto, sus objetivos son los siguientes:

- Destilación: elimina tanto los componentes de muy bajo punto de ebullición y demasiado alto punto de ebullición, dejando a los lubricantes en la gama de ebullición de los destilados.
- Eliminación de Aromáticos: Dejar un aceite con alto contenido de hidrocarburos saturados y así mejorar el VI y la estabilidad.
- Desparafinado: elimina la cera y controla las propiedades del aceite base a baja temperatura.
- Acabado: elimina los rastros de componentes polares y mejora el color y la estabilidad del aceite base.

El rendimiento del aceite base después de estos procesos depende de la cantidad de componentes deseables en el intervalo de ebullición del lubricante. Destilados de lubricantes de diferentes crudos pueden tener propiedades radicalmente diferentes, ver tabla 3.3. Tanto los provenientes de la refinadora forties y los de destilados árabes tienen relativamente alto VI y alto punto de deslizamiento porque son ricos en alcanos, estos son dos ejemplos de los petróleos crudos parafínicos.

Los crudos parafínicos son los preferidos para la fabricación de aceites base donde las características de viscosidad/temperatura son importantes, por ejemplo, para lubricantes de automoción para el funcionamiento en un amplio rango de temperaturas. Sin embargo, hay una gran diferencia en el contenido de azufre entre estos dos aceites crudos y esto tiene un efecto en la composición de aceite base y sus propiedades químicas, especialmente estabilidad a la oxidación de forma natural. El control cuidadoso en los procesos de fabricación puede minimizar algunas de estas diferencias.

Tabla 3.3 Comparación de los destilados lubricantes a partir del petróleo crudo

Fuente del Crudo	North Sea (Forties)	Medio Este (Arabian)	Nigeria (Forcados)	Venezuela (Tía Juana)
------------------	------------------------	-------------------------	-----------------------	--------------------------

Viscosidad a 40°C (cSt)	16	14	18	23
Punto de deslizamiento (°C)	25	19	18	-48
Índice de Viscosidad	92	70	42	10
Contenido de Sulfuros (wt %)	0.3	2.6	0.3	1.6
Aromáticos (wt %)	20	18.5	28	21

Los destilados de Nigeria y Venezuela son ejemplos de productos nafténicos porque tienen relativamente un bajo contenido de alcanos. En particular, el destilado de Venezuela es libre de cera, y no se requiere una etapa de Desparafinado. Aunque los productos nafténicos tienen características inferiores de viscosidad/temperatura, tienen otras propiedades benéficas que son particularmente útiles en aplicaciones industriales. Los ejemplos dados son todos los aceites crudos utilizados regularmente para los aceites base, ya que muchos otros crudos no contienen suficientes componentes lubricantes útiles y no se pueden utilizar económicamente para la producción de aceite base convencional. Existen aceites cicloparafínicos procedentes de petróleos rusos y de Borneo, también llamados aceites de anillos nafténicos. Existen también cortes de aceites de tipo aromático, como los que se extraen de las pizarras bituminosas. Luego hay igualmente aceites parafínico-nafténicos, aceites nafténico-aromáticos, aceites parafínico-aromáticos, etc., dependiendo en cada caso de la procedencia del crudo y de las cualidades dominantes debidas a la estructura de sus moléculas. Sin embargo, con un proceso catalítico moderno capaz de manipular los destilados (que por su origen eran menos adecuados) se pueden obtener componentes lubricantes deseables.

3.7 Productos y Especificaciones

Los lubricantes se formulan por mezcla de aceites base y aditivos para cumplir con una serie de especificaciones de funcionamiento. Estas especificaciones se refieren a las propiedades químicas y físicas del aceite formulado cuando es nuevo y también asegurarse de que el aceite continúa funcionando y protegiendo el motor o maquinaria en servicio. Evidentemente, el rendimiento del lubricante está determinado por los aceites base y los aditivos utilizados en la formulación. Una gama de propiedades se puede medir (viscosidad, densidad, fluidez, formación de espuma, punto de inflamación, entre otras) y usar para predecir el rendimiento cuando se selecciona un aceite base apropiado para su

uso en la formulación. Muchas de estas propiedades se utilizan como controles de calidad en el proceso de fabricación para asegurar la uniformidad de la calidad del producto. Aunque muchas de estas propiedades son modificadas o mejoradas por el uso de aditivos, el conocimiento de las características del aceite de base, especialmente el tipo de limitaciones que presenta, es vital para la formulación eficaz de cualquier lubricante.

La complejidad de la composición química de los aceites base requiere que la mayoría de las mediciones sean a granel, las propiedades físicas y químicas indican el rendimiento promedio del aceite base.

Una amplia gama de pruebas fueron desarrolladas por diferentes empresas y diferentes países en los primeros días de la industria petrolera alrededor de 1850. Muchas pruebas están estandarizadas y controladas a nivel internacional por organizaciones como las mostradas en la tabla 3.4.

Tabla 3.4 Organizaciones con pruebas estándar

USA	American Society for Testing and materials. ASTM
UK	Institute of petroleum, IP (ahora Energy Institute)
Alemania	Deutsches Institut für Normung, DIN
Europa	Associations des Constructeurs Européens d' Automobiles, ECEA
Japón	Japanese Automotive Standards Organizations. JASO
Internacional	International Organisation for Standards, ISO

3.7.1 Propiedades físicas

Viscosidad. La viscosidad mide la fricción interna dentro de un líquido, que refleja la forma en que las moléculas interactúan para resistir el movimiento. Es una propiedad lubricante de vital importancia, que influye en la capacidad del aceite para formar una película lubricante o para minimizar la fricción y reducir el desgaste. Newton define la viscosidad absoluta de un líquido como la relación entre el esfuerzo cortante aplicado y la velocidad de cizallamiento resultante (Ley de Newton de la viscosidad).

La unidad de viscosidad absoluta es el pascal segundos (Pa.s), pero se utiliza generalmente centipoises (cP) como la unidad alternativa, donde 1 Pa.s = 103 cP. La viscosidad absoluta es una medida importante para las propiedades lubricantes de aceites utilizados en engranajes y cojinetes. Sin embargo, no se puede medir con el mismo grado de simplicidad y precisión como la viscosidad cinemática, que se define como la medición de la tasa de flujo de líquido a través de un tubo capilar bajo la influencia constante de la fuerza de la gravedad. Las viscosidades cinemáticas y absolutas están relacionadas por la ecuación (1.1):

$$\text{Viscosidad Cinemática} = \frac{\text{Viscosidad Absoluta}}{\text{Densidad del líquido}} \quad 3.1$$

La unidad de la viscosidad cinemática es m²/s, pero por razones prácticas, es más común el uso de la centistokes, cSt, donde 1 cSt = 10⁻⁶ m²/s. Se mide de forma rutinaria con facilidad y gran precisión en viscosímetros capilares suspendidos en los baños de temperatura constante. Los métodos estándar son ASTM D445, IP 71 y utilizan temperaturas estándar. La medición de la viscosidad cinemática de un líquido a varias temperaturas permite determinar su relación viscosidad/temperatura.

Relación de viscosidad/temperatura - el índice de viscosidad: El método utilizado más frecuentemente para la comparación de la variación de viscosidad con la temperatura entre diferentes aceites resulta un número adimensional, el índice de viscosidad, VI. La viscosidad cinemática del aceite de la muestra se mide a dos temperaturas diferentes, 40 y 100 ° C, y el cambio de viscosidad se compara con una escala de referencia empírica. La escala de referencia original se basó en dos conjuntos de aceites lubricantes derivados de aceites crudos separados - un crudo de Pensilvania, arbitrariamente asignado un VI de 100, y una de crudo del Golfo de Texas, asignado un VI de 0 [99]. Cuanto mayor sea el número VI, menor es el efecto de la temperatura sobre la viscosidad de la muestra. Definiciones completas de los métodos de cálculo se dan en los manuales de la norma ASTM 2270 o IP 226, que se resumen en la figura. 3.5.

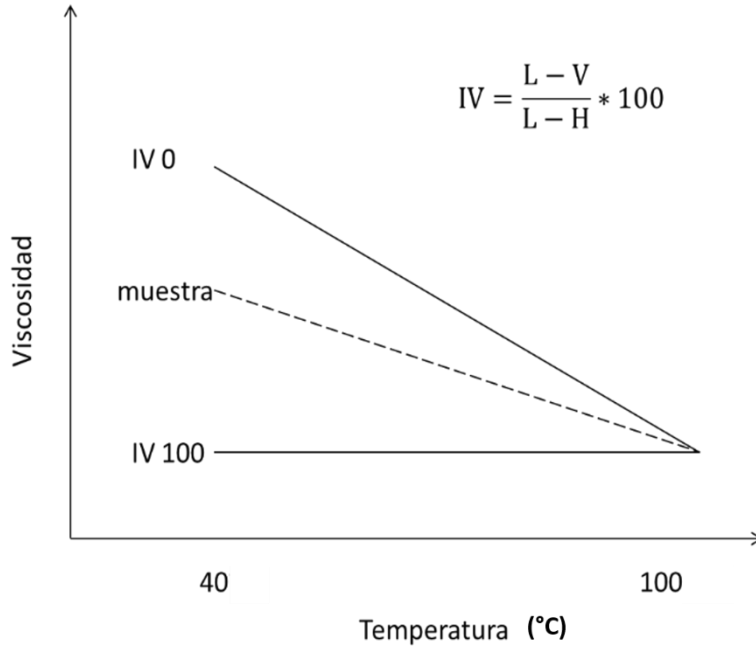


Figura 3.5 Definición del índice de viscosidad.

La escala de VI es una herramienta útil en la comparación de los aceites base, pero es vital reconocer su base arbitraria y sus limitaciones. La extrapolación fuera del rango de medida de la temperatura de 40-100°C puede conducir a conclusiones falsas, especialmente por cristales de cera que se forman a bajas temperaturas. El VI también se utiliza como una medida conveniente del grado de eliminación de compuestos aromáticos durante el proceso de fabricación de aceites base. Pero la comparación de índices de viscosidad de diferentes muestras de aceite se puede hacer sólo si se derivan de la misma materia prima. Por lo tanto, se debe tener gran cuidado en la aplicación de mediciones de VI como indicadores de la calidad del aceite base.

Propiedades de baja temperatura: Cuando se enfría una muestra de aceite, su viscosidad aumenta predeciblemente hasta que los cristales de cera se comienzan a formar. La matriz de cristales de cera se hace suficientemente densa con un enfriamiento adicional a causa de la aparente solidificación del aceite. Pero esto no es un verdadero cambio de fase, en el sentido de que es un compuesto puro, tal como el agua cuando se congela para formar hielo. Aunque el aceite 'solidificado' no derramará bajo la influencia de la gravedad, se puede mover si se aplica fuerza suficiente, por ejemplo, mediante la aplicación un torque a un rotor suspendido en el aceite. Muchos aceites lubricantes tienen

que ser capaces de fluir en bajas temperaturas y un número de propiedades se deben medir.

Punto de enturbiamiento: es la temperatura a la que pueden ser detectados los primeros signos de formación de cera. Una muestra de aceite se calienta lo suficiente para ser fluida y clara. Se enfría a continuación, a una tasa específica. La temperatura a la que se observó por primera vez la turbidez se registra como el punto de enturbiamiento, ensayo ASTM D2500/IP 219. La muestra de aceite debe estar libre de agua, ya que interfiere con la prueba.

Punto de deslizamiento: es la temperatura más baja a la que una muestra de aceite fluirá por gravedad. El aceite se calienta y luego se enfría a una tasa especificada. La jarra de prueba se retira del baño de enfriamiento a intervalos para ver si la muestra es todavía móvil. El procedimiento se repite hasta que no se produce el movimiento del aceite, ASTM D97/IP 15. El Punto de deslizamiento es la última temperatura antes de que el movimiento cese, no la temperatura a la que se produce la solidificación. Esta es una propiedad importante de los combustibles diesel, así como aceites lubricantes base. Los aceites muy viscosos pueden dejar de fluir a bajas temperaturas debido a que su viscosidad es demasiado alta y no debido a la formación de cera. En estos casos, el punto de fluidez será más alto que el punto de enturbiamiento.

La prueba de simulador de manivela fría: ASTM D2602/IP 383, mide la viscosidad aparente de una muestra de aceite a bajas temperaturas y altas tasas de cizallamiento, relacionada con las características de arranque en frío de los aceites de motor, que debe ser tan bajo como sea posible. La muestra de aceite llena el espacio entre el rotor y el estator de un motor eléctrico, y cuando el equipo se ha enfriado a la temperatura de ensayo, se arranca el motor. El aumento de la viscosidad del aceite reducirá la velocidad de rotación del motor e indica la viscosidad aparente del aceite. La prueba es comparativa para diferentes muestras de aceite en lugar de una predicción precisa del rendimiento absoluto de un aceite en un motor específico

La prueba de viscosidad Brookfield: mide la viscosidad a baja temperatura de aceites para engranajes y fluidos hidráulicos bajo condiciones de cizalladura. Las viscosidades Brookfield se miden en unidades de centipoise mediante un husillo accionado por un motor sumergido en la muestra de aceite enfriado, norma ASTM D2983.

Propiedades de alta temperatura: se rigen por sus características de destilación o intervalo de ebullición. La volatilidad es importante porque indica la tendencia de la pérdida de aceite en servicio por vaporización, por ejemplo, en un motor caliente. Se utilizan varios métodos para caracterizar la volatilidad, incluyendo las siguientes:

- La curva de destilación, medida por destilación al vacío, ASTM D1160, o simulado por cromatografía de gases, norma ASTM D2887
- Análisis termogravimétrico
- La volatilidad Noack, donde la muestra se calienta durante 1 hora a 250.C y la pérdida de peso se mide, DIN 51581

Punto de inflamación: es una propiedad importante de seguridad, ya que es la temperatura mínima a la que ocurre la auto-ignición del vapor, producida por el calentamiento de la muestra de aceite. Se utilizan diferentes métodos, ASTM D92, D93, y es esencial saber qué equipo se ha utilizado al comparar los resultados.

Otras propiedades físicas: una lista de las mediciones más importantes incluye las siguientes:

- Densidad: importante, porque los aceites se pueden formular en peso, pero se miden por volumen.
- Demulsificación: la capacidad para separar aceite del agua.
- Características de la espuma: la tendencia a la formación de espuma y la estabilidad de la espuma que resulta.
- Características de presión/viscosidad: el cambio de la viscosidad con la presión aplicada.
- Conductividad térmica: importante para fluidos de transferencia de calor.
- Propiedades eléctricas: la resistividad, constante dieléctrica.
- Propiedades de la superficie: la tensión superficial, de separación de aire.

3.7.2 Propiedades Químicas.

Oxidación. La degradación de los lubricantes por mecanismos oxidativos es potencialmente un problema muy serio. Aunque el lubricante formulado puede tener muchas propiedades deseables cuando es nuevo, la oxidación puede dar lugar a una dramática pérdida del rendimiento durante el servicio por reacciones tales como:

- la corrosión debido a la formación de ácidos orgánicos,
- formación de polímeros que conducen a los lodos y resinas,
- los cambios de viscosidad,
- pérdida de resistividad eléctrica.

Una variedad de diferentes pruebas de estabilidad se han ideado para medir la resistencia a la oxidación bajo diferentes condiciones que se correlacionan con los diferentes usos de los lubricantes. Dado que los inhibidores de oxidación se agregan con frecuencia a los aceites base, la respuesta del aceite base a los inhibidores estándar es una medida importante, por lo que algunas pruebas se llevan a cabo en presencia de dosis estándar de antioxidantes. Otras pruebas incluyen catalizadores para provocar un envejecimiento acelerado del aceite y reducir la duración de la prueba a períodos manejables. El contenido de azufre de los aceites base es a menudo considerado como un indicador útil de la resistencia a la oxidación natural. Esto es debido a que muchos compuestos organosulfurados de origen natural en el aceite crudo son moderadamente eficaces en la destrucción de compuestos intermedios de peróxidos orgánicos y rompen el mecanismo en la cadena de oxidación. Sin embargo, la eficacia de estos inhibidores naturales es por lo general bastante inferior a aditivos sintetizados que pueden ser mucho más específicos en su acción.

Corrosión: Un aceite base lubricante no debe contener componentes que corroan las partes metálicas de un motor o de una máquina. Los problemas de los productos de oxidación que conducen a la corrosión se han mencionado anteriormente y los ensayos de corrosión por lo general implican llevar la muestra de aceite base en contacto con una superficie de metal (se utilizan a menudo cobre y plata) en condiciones controladas. La decoloración del metal, los cambios en las condiciones de la superficie o la pérdida de peso se pueden usar para medir la tendencia a la corrosión del aceite. Otras pruebas se han diseñado para medir las propiedades de protección anticorrosiva del aceite en condiciones adversas, por ejemplo, en presencia de agua, salmuera o ácidos formados

como productos de la combustión; sin embargo, estas pruebas son más aplicables a los lubricantes formulados en lugar de los aceites base.

Residuos de carbono: es una prueba utilizada para medir la tendencia de un aceite base para formar depósitos de carbono a temperaturas elevadas. La prueba de residuos de carbono Conradson, ASTM D189, determina el residuo que permanece después de la eliminación pirólítica de compuestos volátiles en ausencia de aire.

Compatibilidad Sello: Los lubricantes entran en contacto con los sellos de goma o plástico en las máquinas. La potencia y el grado de hinchamiento de estos sellos pueden ser afectados por la interacción con el aceite. Diversas pruebas miden los efectos de los aceites base en diferentes sellos y bajo diferentes condiciones de prueba.

3.8 Categorías de Aceites Base.

Aceites base parafínicos se producen a partir de crudos de relativamente alto contenido de alcanos; crudos típicos son del Medio Oriente, el Mar del Norte y EE.UU. entre otros. El proceso de fabricación requiere la extracción de aromáticos (generalmente por extracción con disolventes) y desparafinado. Aceites base parafínicos se caracterizan por buenas características de viscosidad/temperatura, es decir, alto índice de viscosidad, propiedades adecuadas a baja temperatura y buena estabilidad.

La mayoría de los aceites base producidos en el mundo son parafínicos y están disponibles en una amplia gama de viscosidades, como se observa en la tabla 3.5, desde el spindle ligero hasta el más viscoso bright stock; la tabla muestra ejemplos de una serie de aceites base parafínicos producidos por una refinería típica.

Tabla 3.5 Propiedades típicas de aceites base parafínicos (producidos del crudo Árabe)

Grado	Spindle	150SN	500SN	Bright stock
Densidad a 20°C (kg/l)	0.85	0.87	0.89	0.91
Viscosidad a 40°C (cSt)	12.7	27.3	95.5	550
Viscosidad a 100°C (cSt)	3.1	5.0	10.8	33
Índice de Viscosidad	100	103	97	92

Punto de deslizamiento (°C)	-15	-12	-9	-9
Contenido de sulfuros (%wt)	0.4	0.9	1.1	1.5

Los aceites base parafínicos de alto índice de viscosidad también son fabricados por hidrotratamiento severo o procesos de hidrocrackeo, en la que isoalcanos son creados por reacción química y la procedencia del crudo es de menor importancia.

Los nafténicos están hechos de una gama más limitada de aceites crudos que los parafínicos, y en cantidades más pequeñas, en un número restringido de refinerías. Las características importantes de aceites base nafténicos son sus naturalmente bajos puntos de deslizamiento, ya que son libres de cera, y poseen excelentes poderes de solvencia. Sus características de viscosidad/temperatura son inferiores a los parafínicos, es decir, tienen bajo/medio VI, pero se utilizan en una amplia gama de aplicaciones en las que esto no es un problema. Dado que los crudos nafténicos son libres de cera, no es necesario el paso de desparafinado y el tratamiento con hidrógeno ó extracción con disolventes es de uso frecuente para reducir el contenido de aromáticos y especialmente para eliminar los compuestos aromáticos policíclicos que puedan constituir un peligro para la salud. Los principales productores de nafténicos están en Norte y Sur de América, porque la mayor parte de la oferta mundial de crudos lubricantes nafténicos se encuentra allí.

Otras categorías de aceites base: las refinerías de aceites base producen una gama de otros productos, además de su principales productos, los aceites base parafínicos o nafténicos. Estos productos pueden ser subproductos o bien productos especiales obtenidos por otras etapas adicionales del proceso o por un tratamiento severo; los tipos principales son los siguientes:

- Aceites blancos: Estos son aceites altamente refinados que consisten enteramente de componentes saturados, todos los compuestos aromáticos se eliminan por tratamiento con ácido sulfúrico o por hidrogenación selectiva. Su nombre refleja el hecho de que ellos son prácticamente incoloros y el aceite más altamente refinado. Aceites blancos se utilizan en productos médicos y en la industria alimentaria.
- Aceites eléctricos: Los aceites usados en transformadores industriales para aislamiento eléctrico y la transferencia de calor deben tener baja viscosidad y muy

buenas propiedades a bajas temperaturas. Ellos son producidos a partir de los crudos nafténicos o por catalizador de urea y por desparafinado de crudos parafínicos.

- Aceites de proceso: aceites base ligeramente refinados o altamente aromáticos extractos de los subproductos procedentes de la fabricación de aceite, se utilizan en diversos productos industriales, por ejemplo, plastificantes en neumáticos para automóviles, en las tintas de impresión y en los aceites de desmoldeo.

3.9 Seguridad de los aceites base minerales.

Varios estudios han demostrado que ciertas categorías de aceites base de petróleo o mal tratados pueden causar cáncer en los seres humanos. Los principales tipos moleculares que se cree son los responsables son los de tres a siete anillos aromáticos policíclicos. El método de ensayo IP 346 extrae selectivamente estos materiales a partir de una muestra del aceite base y permite estimar su concentración, se describe totalmente en un informe CONCAWE [100]. Los aceites base se clasificarán de acuerdo con este método de prueba por su potencial cancerígeno y el etiquetado de los productos lubricantes terminados ahora deben cumplir con estas normas.

3.10 Toxicidad de los Lubricantes.

Los aceites lubricantes se reportan sin riesgos específicos bajo condiciones de uso normales. El aceite usado puede contener impurezas nocivas generadas por la degradación de los aditivos, por lo que es de gran importancia que los aditivos sean amigables al ambiente para reducir la toxicidad del lubricante. El bismuto posee la designación de "elemento verde" porque puede sustituir en casi todos los usos al plomo y al cadmio, ya que éstos son muy tóxicos y contaminantes, razón por la cual se busca su implementación como aditivo de los aceites lubricantes.

Al contacto con los ojos los aceites lubricantes pueden causar irritación leve transitoria, debido al contacto por períodos cortos con el líquido aerosol o neblinas.

Si se ingiere en cantidades mayores a 5 ml, al aceite lubricante puede causar un efecto laxante.

La inhalación de aceites minerales a base de petróleo puede causar irritación respiratoria u otros efectos pulmonares luego de la inhalación repetida o prolongada de nieblas por encima de los niveles permitidos de exposición

El contacto repetido o prolongado con la piel, puede causar una leve irritación caracterizada por resequedad, resquebrajamiento, (dermatitis) o acné.

Peligros de seguridad: No está clasificado como inflamable, pero puede arder.

Peligros específicos: Su combustión puede producir una mezcla compleja de partículas aéreas sólidas y líquidas y gases, incluyendo monóxido de carbono y compuestos orgánicos e inorgánicos no identificados.

Este material puede quemarse pero no encenderá fácilmente. Emanará vapores cuando sea calentado sobre la temperatura del punto de inflamabilidad, pudiendo encenderse cuando está expuesto a una fuente de ignición. En los espacios cerrados, el vapor calentado puede encenderse con fuerza explosiva. Las nieblas o rocíos pueden quemarse a temperaturas por debajo del límite de inflamación.

- Medios de extinción: Espuma y polvo químico seco, neblina de agua. Dióxido de carbono, arena o tierra pueden usarse sólo en pequeños incendios.
- Medios de extinción inapropiados: Utilizar chorro de agua. Evitar la utilización de extintores de Halon, por razones ambientales.
- Equipo de protección: Debe utilizarse un equipo de protección adecuado que incluya un aparato de respiración al acercarse al fuego en lugares reducidos.

3.10.1 Toxicidad en seres humanos.

- Toxicidad oral: Aceites lubricantes de petróleo: ORAL (LD50) Agudo >5000 mg/kg [Ratas]
- Toxicidad dérmica: Aceites lubricantes de petróleo: DERMICO (LD50) Agudo >2000 mg/kg [Conejo]
- Toxicidad ocular: (ligeramente irritante) el producto puede causar irritación al contacto con la mucosa ocular.
- Toxicidad Inhalación: Se ha reportado que la neblina del aceite mineral presenta baja toxicidad aguda en animales.

- Irritación respiratoria La inhalación de neblinas puede causar ligera irritación de las vías respiratorias.
- Sensibilización de la piel. no sensibiliza la piel.
- Mutabilidad genética No es mutagénicamente peligroso.
- Toxicidad para la reproducción. No se considera tóxico para la reproducción.
- Otra información El contacto prolongado y/o repetido con este producto puede resultar en la pérdida de la grasa superficial de la piel, particularmente a elevadas temperaturas. Ello puede dar lugar a irritación y posiblemente dermatitis, especialmente en condiciones de mala higiene personal. Debe minimizarse el contacto con la piel. Los aceites usados pueden contener impurezas dañinas que se han acumulado durante el uso. La concentración de tales impurezas depende del uso y en la eliminación del producto pueden presentar riesgos para la salud y el medioambiente. Es prudente asumir que la exposición prolongada o repetida a los aceites usados de motor puede causar cáncer de piel.

3.10.2 Toxicidad ecológica

- Movilidad. Líquido en la mayoría de las condiciones ambientales. Flota en el agua. Si penetra en el suelo, se adsorberá a partículas del suelo y no se movilizará.
- Persistencia / Degradabilidad. No es fácilmente biodegradable. Los componentes principales son inherentemente biodegradables, pero el producto tiene componentes que pueden persistir en el medioambiente.
- Bio-acumulación. Contiene componentes con el potencial de bio-acumularse.
- Eco-toxicidad. Mezcla poco soluble. Puede causar el deterioro físico de los organismos acuáticos LL/EL50 > 100 mg/l. (LL/EL50 expresado como la cantidad nominal de producto necesaria para preparar el extracto de ensayo acuoso).
- Otros efectos adversos. No se espera que tenga capacidad para la reducción del ozono, para la generación fotoquímica de ozono, ni para el calentamiento global. El producto es una mezcla de componentes no volátiles.

4 Metodología

4.1 Metodología de Síntesis

Para llevar a cabo la síntesis de las nanopartículas de bismuto por la técnica de ablación láser de sólidos en líquidos se partió de hojuelas de bismuto metálico en bulto el cual fue fundido en forma de pastilla con dimensiones de una pulgada de diámetro y 0.5 cm de espesor aproximadamente, para facilitar el proceso de ablación.

4.1.1 Elaboración de la pastilla de bismuto

Para preparar la pastilla se partió de hojuelas de bismuto metálico con una pureza de 99.99%, de las cuales se colocaron 40 g. en un vaso de precipitados cubiertas con alcohol etílico grado analítico, con la finalidad de remover impurezas presentes, se pusieron en un baño ultrasónico por 5 minutos, pasado este tiempo se retiraron y enjuagaron con agua destilada y posteriormente se colocaron en un vaso de vidrio pyrex de 2.5 cm de diámetro y 5 cm de alto.

Para preparar la pastilla de bismuto se empleó un horno tubular horizontal marca MTI, modelo GSL1600X como el que se muestra en la figura 4.1, que consta de un tubo de Al_2O_3 , con protecciones de acero inoxidable y termopares tipo B de Pt-Rh. El tubo se sella con dos bridas ensambladas con válvula y manómetro para garantizar el vacío dentro del tubo.



Figura 4.1 Horno tubular horizontal

Las hojuelas de Bi contenidas en el vaso se colocaron al centró del tubo. Una vez cerrado el horno se hizo circular nitrógeno por cinco minutos antes de encenderlo con la finalidad de desplazar el oxígeno contenido en el aire remanente en el tubo, posteriormente se

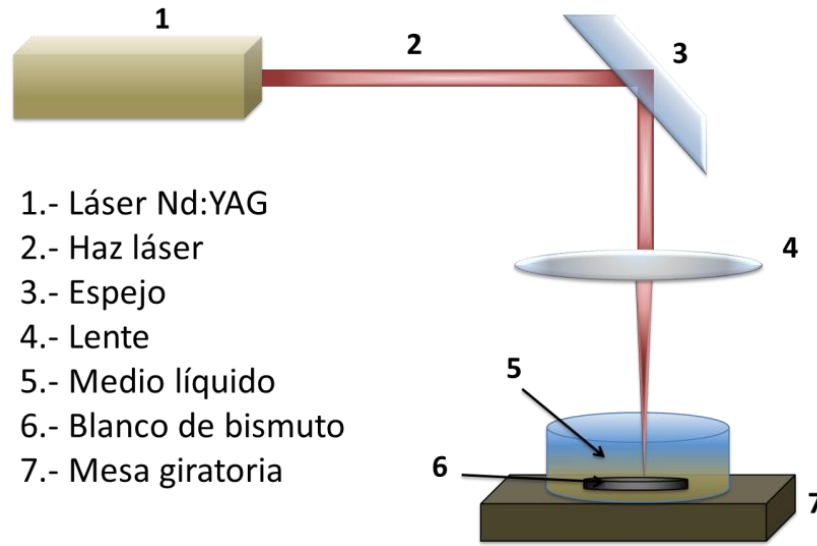
encendió el horno y se programó para alcanzar una temperatura de 280°C (por encima del punto de fusión del bismuto puro). La temperatura fue elevada usando una rampa de calentamiento de 5°C/min, hasta los 280°C la temperatura se mantuvo constante durante 30 minutos para garantizar la fundición del material. La circulación de nitrógeno permaneció constante durante todo el proceso. Evitando así la oxidación del bismuto.

Después de transcurrido este tiempo se apagó el horno y se dejó enfriar por 60 minutos, antes de abrirlo esto para asegurar el enfriamiento completo y evitar la oxidación del material al entrar en contacto con el aire atmosférico. Después de este tiempo en que el bismuto solidificó se abrió el horno y se retiró del vaso obteniendo una pastilla circular que posteriormente fue maquinada para retirar las rebabas y pulir las superficies.

4.1.2 Síntesis de las nanopartículas de bismuto.

Con la técnica de ablación láser de sólidos en líquidos las nanopartículas se dispersan directamente en el líquido deseado y el coloide obtenido puede ser utilizado directamente en las pruebas tribológicas.

La configuración experimental del sistema utilizado para la obtención de las nanopartículas de Bi se muestra en la figura 4.2. Como se puede observar en el esquema, el láser se dirige a la superficie del blanco con la ayuda de un espejo y una lente de enfoque. El haz atraviesa alrededor de 3.5 mm del aceite base hasta llegar a la superficie del blanco (distancia óptima determinada experimentalmente para la obtención de una mayor concentración de nanopartículas en el medio). El plasma inducido por láser condensa rápidamente en el líquido con la formación de las nanopartículas en el aceite. Durante el proceso de ablación del blanco el recipiente permanece en rotación a fin de evitar la perforación localizada.



- 1.- Láser Nd:YAG
- 2.- Haz láser
- 3.- Espejo
- 4.- Lente
- 5.- Medio líquido
- 6.- Blanco de bismuto
- 7.- Mesa giratoria

Figura 4.2 Diagrama de la ablación láser de sólidos en líquidos.

El láser utilizado fue un láser Nd: YAG con una longitud de onda de 1064 nm, con pulsos de 28 ns y frecuencias de repetición de 10 y 20 Hz. La energía máxima por pulso con que cuenta el láser es de 135 mJ y se mantuvo constante para todos los experimentos, oscilando entre los 130-135 mJ/pulso, midiéndola antes de cada experimento con un medidor de energía.

El blanco metálico de bismuto usado posee una pureza 99,99% y se colocó en la parte inferior de un recipiente de vidrio que posteriormente fue llenado con los aceites base utilizados, manteniendo una distancia de la superficie del blanco a la superficie del líquido de entre 3.5 y 4 mm, esto para garantizar que la energía que recibe el blanco es constante en todos los experimentos.

Como medio líquido se utilizaron dos aceites base: aceite base ligero (BS6500) y aceite base pesado (BS900) en la tabla 4.1 se muestran las características principales de ambos. Estos aceites son el material de partida utilizado por la industria de la lubricación para la fabricación de diferentes tipos de aceites y grasas lubricantes lo cuales se encuentran libres de aditivos.

Tabla 4.1 Características principales de los aceites base utilizados

	BS900 (aceite base pesado)	BS6500 (aceite base ligero)
Densidad	0.91 g/mL	0.89 g/mL
Punto de inflamabilidad	300 °C	248 °C
Viscosidad a 40 °C	544 cST	168.2 cST
Viscosidad a 100 °C	31.3 cST	15.04 cST
Índice de Viscosidad	86	88

La concentración de las nanopartículas en los aceites, se determinó midiendo la cantidad de material removido del blanco por la ablación. Se utilizó la diferencia de peso entre el blanco antes y después de la ablación para calcular la cantidad de bismuto dispersado en el volumen utilizado de aceite. La concentración se puede variar cambiando el tiempo de ablación y/o la fluencia (energía por unidad de superficie J/cm^2).

4.1.3 Transferencia de las nanopartículas al agua.

Para poder llevar a cabo la caracterización de las nanopartículas por microscopía electrónica de barrido y de transmisión fue necesario transferirlas al agua, una vez que habían sido sintetizadas en el aceite base.

El procedimiento consistió en colocar una pequeña cantidad de agua (10 mL) en un vaso de precipitados y añadir 1.5 mL de aceite con nanopartículas, colocar este vaso sobre una parrilla calefactora con agitador magnético y llevarlo a calentamiento a no más de 80°C por un tiempo de 30 a 40 minutos, con agitaciones esporádicas, se muestra el procedimiento en la figura 4.3. Este proceso garantiza que las nanopartículas que estaban presentes en el aceite o una parte de ellas, sean transferidas al agua. Una vez que las fases (agua-aceite) están bien separadas se procede a extraer el agua con ayuda de una jeringa y retirando el aceite que queda en la punta con ayuda de papel absorbente, posteriormente con unas gotas de esta agua es como se caracterizarán las nanopartículas por microscopía electrónica.



Figura 4.3 Transferencia de las nanopartículas de bismuto al agua.

4.2 Metodología de caracterización

Los factores como estructura y geometría juegan un papel importante en la determinación de las diferentes características únicas de las nanopartículas. Es por ello que potentes herramientas han sido desarrolladas y empleadas para obtener información de la estructura de materiales a nanoescala.

El desarrollo actual de la Nanotecnología no sería posible sin la caracterización a través de técnicas de identificación de materiales, tales como la microscopía electrónica de transmisión, de barrido o de fuerza atómica. Además, es necesario conocer las propiedades de los materiales: estructura, composición, morfología, propiedades térmicas, ópticas, eléctricas, etc., para posteriormente darle aplicación específica a los mismos.

En la síntesis de nuevos materiales, las propiedades de éstos dependen no sólo de las propiedades de los materiales de partida, sino también de su morfología y las características interfaciales, por lo que es muy importante su determinación.

4.3 Técnicas de caracterización de nanopartículas de bismuto.

Para la caracterización de las nanopartículas de Bismuto y determinar, su forma, tamaño y estructura cristalina, así como la estabilidad de nanopartículas en el medio usado, se emplearon microscopía electrónica de transmisión, de barrido, espectroscopía de dispersión de energía de R-X, dispersión de R-X a bajo ángulo así como una caracterización de las propiedades tribológicas con una máquina de cuatro bolas, A

continuación se presenta el procedimiento que se siguió para la caracterización de las nanopartículas así como el principio de cada técnica.

4.3.1 Caracterización por Microscopía Electrónica de Transmisión (MET)

La morfología y el tamaño de las nanopartículas de bismuto así como un estudio de la distribución de tamaños (que posteriormente se completó con dispersión de R-X a bajo ángulo) se estudiaron por microscopía electrónica de transmisión (MET) utilizando un microscopio JEOL JEM-2010Ex con un filamento de hexaboruro de lantano y un voltaje de aceleración de 200 kV. La muestra para el análisis MET se preparó colocando una gota de un coloide de agua que contiene las nanopartículas (producto de la transferencia de las nanopartículas del aceite al agua), sobre una rejilla de cobre recubierta con una película de carbono.

4.3.1.1 Fundamentos teóricos de la técnica de MET

MET es una potente herramienta para la caracterización de materiales nanoestructurados ya que debido al uso de electrones en lugar de luz (como los microscopios ópticos) la longitud de onda que utiliza permite medir materiales a niveles nanométricos, así para un voltaje de 100 kV la longitud de onda asociada a los electrones es 0.037 \AA (0.01 \AA para 1 MV). Lo cual permite observar detalles de menos de 5nm en la muestra así como información sobre la estructura cristalina, tamaño de grano, y orientación de los cristales, ideal para materiales nanoestructurados. Cuando se opera en el modo de difracción, se pueden hacer patrones difracción de electrones (SAED) en un área seleccionada para determinar la estructura cristalina de nanomateriales.

Esta técnica se ha convertido en un fuerte pilar en el repertorio de técnicas de caracterización de nanomateriales. Sus cartas fuertes son su alta resolución espacial lateral (mejor que 0.2 nm "Punto a punto ") y su capacidad de proporcionar tanto la imagen como la difracción de una muestra. Además, el altamente energético haz de electrones utilizados en MET interactúa con la materia para producir la radiación característica y partículas; estas señales a menudo se miden para proporcionar caracterización de materiales mediante técnicas acopladas como espectroscopía de R-X dispersados, espectroscopía electrónica de pérdida de energía, retrodispersión e imágenes de electrones secundarios, entre otras. [1]

En un microscopio electrónico de transmisión, los electrones se obtienen de una fuente conocida como cañón de electrones. Estos electrones penetran en la muestra dispersándose a través de ella y después se vuelven a enfocar con un lente objetivo y se amplifican mediante un proyector para finalmente producir la imagen deseada. Esta imagen se forma porque los átomos interactúan y absorben electrones en diferente extensión. Un esquema del funcionamiento de un microscopio electrónico de transmisión se puede ver en la Figura 4.4.

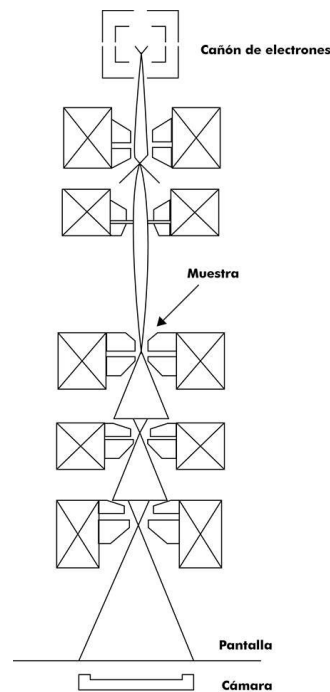


Figura 4.4 Diagrama del haz en un MET.

La distancia promedio atravesada por los electrones se conoce como paso libre medio, y para una dispersión normal de electrones esta varía desde varias decenas de nanómetros para elementos ligeros a varias centenas para elementos pesados. Las mejores muestras tienen un grosor similar al paso libre medio. Muestras demasiado delgadas exhiben una dispersión demasiado pequeña para poder ofrecer imágenes útiles, mientras que en las muestras gruesas, se produce una imagen borrosa y difícil de interpretar.

La parte principal de un haz de electrones transmitidos por la muestra consta de electrones que no han sufrido dispersión, pero también contiene electrones que han perdido energía por dispersión y electrones que han sido reflejados por varios planos cristalográficos. Si la abertura se coloca de tal forma que solo permite el paso de

electrones sin desviación, la imagen producida se conoce como imagen de campo claro. Si la apertura se coloca para seleccionar uno solo de los haces reflejados por uno de los planos cristalográficos, la imagen que se genera en la pantalla se conoce como imagen de campo oscuro.

4.3.2 Caracterización por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

Las nanopartículas se caracterizaron por MEB utilizando un microscopio JEOL 5900LV con un voltaje de aceleración de 20 KV y una distancia de trabajo de 10mm. La muestra se preparó colocando unas gotas de agua con nanopartículas (producto de la transferencia de nanopartículas del aceite al agua como se mencionó anteriormente) sobre una oblea de silicio y permitiendo que se evaporara a temperatura ambiente, los residuos en la oblea fueron observados en el microscopio.

4.3.2.1 Fundamentos teóricos de la técnica de MEB

Se basa en la detección y visualización de los electrones secundarios y retrodispersados procedentes de la interacción del haz de electrones sobre la superficie de la muestra que se va a analizar.

En el Microscopio electrónico de barrido, un haz de electrones, es generado por un filamento incandescente. Los electrones emitidos son acelerados por una rejilla cercana polarizada positivamente.

Este haz de electrones, en su viaje a través del vacío, tiende a separarse debido a las fuerzas de repulsión electrostáticas que actúan entre ellos. Un campo eléctrico, generado por unas placas, se encarga de focalizar el haz y condensarlo. Por último, en su camino hacia la muestra, el haz es deflectado hacia un punto mediante bobinas electromagnéticas, de manera que estas permiten realizar un barrido en la zona que queremos estudiar. Este proceso está ilustrado en la figura 4.5. Cuando el haz de electrones incide sobre un punto de la muestra, se producen una gran variedad de procesos. Los productos de esta interacción son los que se utilizan para formar la imagen y son esencialmente, electrones secundarios, electrones elásticos, rayos X y cátodo-luminiscencia.

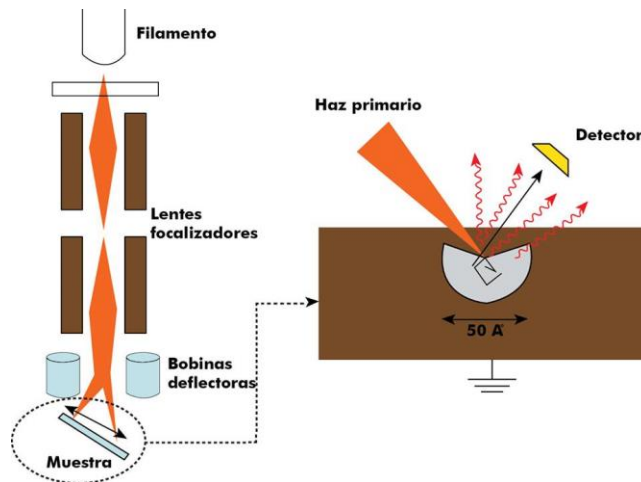


Figura 4.5 Esquema de funcionamiento del microscopio electrónico de barrido.

Una parte importante del haz electrónico pierde energía mediante la excitación de procesos inelásticos con los átomos del material. Los principales procesos involucrados en la pérdida de energía son: la producción de electrones secundarios, la excitación de fonones y plasmones, la emisión de electrones Auger, la producción de rayos X por radiación de frenado (“Bremsstrahlung”), y la producción de radiación electromagnética en infrarrojo, visible y ultravioleta debido a transiciones electrónicas.

La energía de los electrones secundarios emitidos es inferior a 100 eV, y su rendimiento es muy alto, es decir, por cada electrón incidente podemos obtener varios electrones secundarios. Estos electrones son los que se utilizan normalmente para la formación de la imagen, aunque también se puede formar con cualquiera de los otros productos de la interacción. Así pues, una parte del haz de electrones incidente es absorbido por el material y la otra es expulsada como electrones secundarios y elásticos.

De este balance se genera una corriente, eléctrica a tierra que repone (o elimina) ese defecto (o exceso) de electrones y que en algunos casos también puede utilizarse para crear la imagen. Como hemos indicado, no todos los electrones que inciden pierden energía. Una parte importante de ellos son dispersados elásticamente, es decir, re-emitidos por el material en todas las direcciones y con la misma energía que llegaron. Por otra parte, hay electrones que debido a su alta energía producen rayos X mediante la creación de transiciones electrónicas internas, y que como ya se vio pueden ser utilizados para obtener señal espectroscópica.

Todos estos procesos tienen lugar en una pequeña zona de unos 50 Å. El tamaño de esta región, y por tanto el contraste de la imagen, se deriva directamente del proceso que detectemos. Así, la resolución límite de los microscopios electrónicos viene dada esencialmente por dos factores: el tamaño del haz de electrones y la extensión de la zona donde tiene lugar la interacción sonda-objeto.

Ambos factores dependen a su vez de otros, como la energía del haz electrónico incidente. Esta es seleccionable por el usuario y oscila entre 1 y 40 keV. A mayor energía, mayor penetración del haz en la muestra y mayor focalización del mismo.

Caracterización por EDS

4.3.3 Espectroscopía de dispersión de energía de R-X (EDS)

Las mediciones de espectrometría de dispersión de energía de rayos X se llevaron a cabo en una sonda acoplada EDS al microscopio electrónico de barrido (SEM), JEOL 5900LV, los análisis se hicieron en áreas de alrededor de 150 μm^2 (500X) trabajando a un voltaje de 20 kV, empleando electrones secundarios, tomando distintas zonas de la muestra para tener la composición promedio del material. El resultado es una lista de elementos, con su porcentaje atómico y másico de los elementos analizados.

4.3.3.1 Fundamentos teóricos de la técnica EDX

Normalmente, en los equipos de microscopía electrónica de barrido (MEB) ó transmisión (MET) o en microanalizadores electrónicos de prueba (EPMA), se obtiene emisión de rayos X a partir de una muestra bombardeada por un haz de electrones enfocados de una manera muy precisa. Esta emisión puede ser utilizada para analizar cuantitativamente la composición química que existe en la muestra con una aproximación y precisión del 1 %, lo cual se hace con accesorios que se pueden adaptar a estos equipos de análisis. Usualmente la emisión de rayos X que se obtiene de un material es característica de sus componentes químicos dado que los rayos son producidos cuando el haz electrónico expulsa electrones de las capas atómicas K, L, etc., de los elementos que componen la muestra y esos niveles son llenados por otros electrones que provienen de capas con una mayor energía.

La diferencia en la energía de un electrón que cae de una capa más energética a otra de menor energía, se compensa por medio de la emisión de un fotón de frecuencia “ ν ” que

corresponde a la diferencia de energía entre las dos capas. La frecuencia del fotón es característica de ese proceso en ese componente químico y se puede expresar por medio de la ley de Moseley.

$$\sqrt{\nu} = C(Z - \sigma) \quad 4.1$$

donde Z es el número atómico, σ es una constante para cada tipo de línea característica y C una constante de proporcionalidad. Las mediciones de la longitud de onda, así como de intensidad del fotón emitido proporcionan un análisis químico cualitativo o al menos semicuantitativo.

Para el caso del EDS, el rango completo de longitudes de onda se mide y se despliega simultáneamente como un espectro de intensidad contra energía o longitud de onda. Esto se realiza por medio de un detector de estado sólido, el cual por cada fotón incidente produce un pulso de voltaje proporcional a su energía. Estos pulsos se clasifican, se miden y son contados por una electrónica complicada, la cual proporciona como salida el espectro final.

El procedimiento de análisis cuantitativo es por medio del microanalizador (microprueba) electrónico. El procedimiento que se sigue en el microanálisis es el de comparar la rapidez de conteo para un elemento dado primero sobre el área de la muestra bajo análisis y luego por un patrón (estándar) del elemento puro o de una aleación cuya composición sea conocida de manera exacta, es decir, el estándar debe tener una composición tal que sea homogénea a nivel microscópico.

En el análisis cuantitativo, las intensidades medidas de la muestra y del estándar necesitan corregirse debido a diferencias por retrodispersión de electrones, densidad, sección transversal de rayos X y pérdidas de energía tales como absorción en el material.

En los casos en los que se obtiene un correcto desempeño, la exactitud es del orden del 1% en los mejores casos y del 5% en general. Para elementos ligeros ($Z \leq 20$) y elementos presentes en baja concentración, los errores se vuelven más grandes. La masa total de material que se puede analizar por microprueba es de alrededor de $10^{-11} - 10^{-12}$ gramos, pero el límite de detección es del orden de 10^{-16} gramos. Un esquema del proceso de EDS para analizar muestra se observa en la figura 4.6.

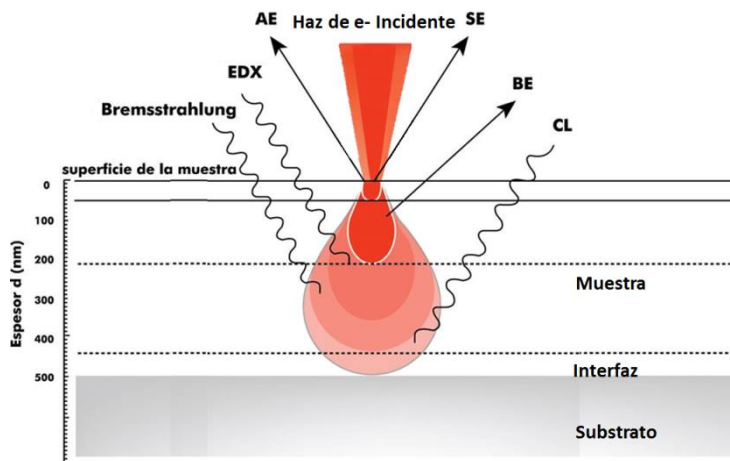


Figura 4.6 Esquema del proceso de EDS.

Los electrones incidentes pueden generar rayos X en la muestra directamente o después de la retrodispersión por el sustrato. La retrodispersión de los electrones también se puede dar en la película, o estos se transmiten a través de la película, de modo que al llegar a la región de la interfaz, también puede haber una serie de retrodispersiones ahí antes de que se pierda toda la energía de ellos.

4.3.4 Caracterización por Dispersión de R-X a Bajo Ángulo (SAXS por sus siglas en inglés)

La distribución del tamaño de partícula obtenido por MET correspondió al análisis de un número relativamente pequeño de las nanopartículas en el área de observación. Por lo tanto, para obtener un tamaño de partícula más representativo, se utilizó la técnica de SAXS usando un difractómetro de rayos X Ultima IV, Rigaku en el modo de transmisión SAXS. Los datos obtenidos se analizaron suponiendo la presencia de nanopartículas esféricas. El procedimiento de ajuste se llevó a cabo utilizando el programa nanosolver.

4.3.4.1 Fundamentos teóricos de la técnica de SAXS

La dispersión de R-X a bajo ángulo (SAXS) es una técnica analítica empleada para la caracterización estructural de materiales en el rango de los nanómetros entre 1 a 100 nm. La muestra es irradiada con un haz de R-X monocromático y a partir de la distribución de intensidades a muy bajo ángulo es posible obtener información sobre tamaño o distribución de tamaños de partículas, forma de partículas y estructura interna, estabilidad de microemulsiones.

El equipo necesario para realizar este tipo de análisis tiene diferencias notables respecto a un difractómetro convencional. Normalmente se trabaja en transmisión. Es necesario un haz de R-X muy fino de manera que pueda ser interceptado sin bloquear la intensidad dispersada, una mayor distancia de la muestra al detector permite que se separe el haz dispersado del incidente y disminuye el fondo. Es necesario también que exista vacío desde la fuente de r-x hasta el detector, además se utiliza un detector sensible a la posición.

Cuando un haz de **fotones** de rayos X atraviesa un medio, él interactúa casi exclusivamente con los electrones allí presentes. La figura 4.7 ilustra un esquema de la técnica. Desde el enfoque de la teoría electromagnética clásica, un haz de rayos X es una onda electromagnética que posee campos eléctricos y magnéticos perpendiculares respecto a la dirección de propagación del haz. Al paso por los electrones, el campo eléctrico de estas ondas ejercerá una fuerza sobre ellos que los hará acelerar.

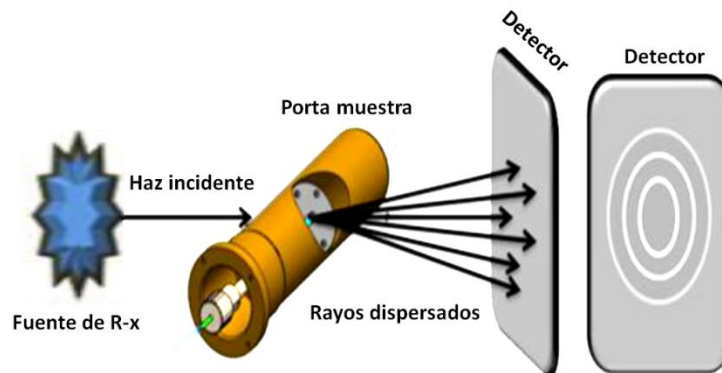


Figura 4.7 Esquema representativo de la dispersión de rayos X a ángulo bajo.

El proceso de dispersión puede ser descrito como una resonancia de los electrones con frecuencia igual a la de los rayos X que están pasando por ellos. Estos electrones re-emitarán ondas secundarias con la misma longitud de onda de radiación incidente en todas las direcciones. Estas últimas irán a interferir unas con otras con las emitidas por otros electrones. El resultado final es una superposición de ondas dispersadas por diferentes electrones.

Cualquier evento de dispersión está caracterizado por una ley recíproca entre tamaño de partícula y ángulo de dispersión ([Kratky 1982]). La radiación electromagnética incidente interactúa con los electrones en una muestra. Una parte de ellos emitirá radiación

coherente. Donde las ondas interfieren constructivamente tendremos un máximo, que es lo que detectamos. El máximo de la intensidad estará en la dirección de 2θ (siendo θ el ángulo de incidencia).

Los objetos que tengan dimensiones características del orden de los nanómetros mostrarán máximos a ángulos muy pequeños ([Porod 1982]). La forma de la curva de dispersión puede ser calculada si conocemos la forma del ente dispersante. Si se conoce la función distribución de electrones $p(r)$ en el ente dispersante, la curva de dispersión será:

$$I(k) = 4\pi \int_0^{\infty} p(r) \frac{\text{sen } kr}{kr} dr \quad 4.2$$

$$\text{Donde } k = 4\pi \frac{\text{sen } \theta}{\lambda}$$

Para partículas pequeñas consideramos que tienen densidad electrónica uniforme. Cuando tratamos con materiales reales debemos considerar que nuestro ente dispersante está inmerso en otro. Es por eso que la densidad electrónica que nos dará la curva de dispersión es la diferencia entre las densidades de los dos medios. Si no existiese diferencia entre las densidades, no tendríamos dispersión. A esta densidad electrónica efectiva se la suele llamar "contraste".

En los sistemas muy diluidos el análisis es sencillo, ya que las intensidades producidas por cada ente dispersante simplemente se suman. No es ese el caso donde los sistemas presentan heterogeneidades, o son más densos. El problema del SAXS es deducir forma, tamaño, masa y densidad electrónica de un sistema a partir de una curva de dispersión. Uno debe proponer un modelo que pueda describir al sistema y que su curva de dispersión coincida con la obtenida experimentalmente.

4.3.5 Caracterización tribológica con la máquina de 4 bolas

Los ensayos tribológicos (medición del coeficiente de fricción y la marca del diámetro de desgaste) se llevaron a cabo en una máquina de prueba de cuatro bolas, figura. 4.9 utilizando el aceite con o sin nanopartículas de Bi. Las cuatro bolas de acero de $\frac{1}{2}$ " AISI 52100 están en contacto a través de una fina capa de aceite y durante la rotación de la bola superior se produce el desgaste por deslizamiento en las tres bolas inferiores. El

coeficiente de fricción se midió utilizando un sensor de torque y el desgaste se estimó a partir del tamaño de las marcas de desgaste en las tres bolas inferiores para la fuerza aplicada de 40 Kgf. Las mediciones se llevaron a cabo a 75 °C durante 30 min a 1200 rpm de acuerdo a la norma ASTM D4172. Cada prueba se realizó con un nuevo conjunto de bolas y una muestra de aceite fresco; al menos 3 pruebas se llevaron a cabo para cada condición experimental.

Algunos autores encontraron que las nanopartículas de metales podrían formar una película metálica, o bien un depósito eficiente en las zonas de contacto que evita el frotamiento directo entre las piezas metálicas. La interacción entre la película metálica y las superficies de rozamiento es débil, por lo que la película de metal puede ser fácilmente liberada de las superficies de fricción.

4.3.5.1 Fundamentos de la técnica de la máquina de 4 bolas.

La Máquina tribológica de cuatro bolas se utiliza para determinar las propiedades de carga de un lubricante (grasa o aceite) sometido a altas cargas de ensayo. Las variables en el ensayo como son temperatura, carga normal y velocidad, permiten recrear las condiciones para aplicaciones específicas. Además de ello, los resultados experimentales obtenidos son fundamentales para el análisis de la generación y formulación de nuevos lubricantes, así como sus aditivos, con lo que se buscan mejorar las propiedades físicas en las condiciones más severas.

La configuración geométrica de dicha prueba consiste, en una bola de acero normalizada a 12.7 mm (1/2 ") de diámetro que gira con carga normal contra otras 3 bolas fijas estacionarias cubiertas con el lubricante a ser examinado, tal como se muestra en la figura 4.8 (según ASTM y DIN)

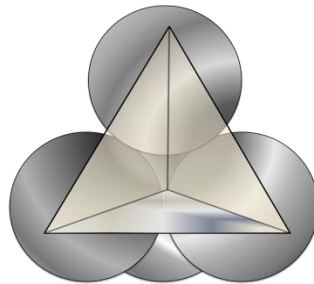


Figura 4.8 Configuración tetraédrica de las cuatro bolas

Las pruebas se dividen en dos clases:

- No extrema presión (NEP) donde las 4 bolas son sometidas a baja carga durante un periodo largo de tiempo, generando así marcas en los puntos de contacto con lo cual se busca caracterizar al lubricante sometido a prueba.
- Extrema presión (EP) donde las 4 bolas son sometidas durante periodos cortos de tiempo a elevadas cargas normales, incrementando secuencialmente estas últimas hasta alcanzar la ruptura de la película lubricante y originando la soldadura de las 4 bolas.

Todo instrumental de laboratorio, empleado para hacer investigación experimental, debe cumplir con ciertos requerimientos normativos, en este caso particular, se encuentran regularizados por la ASTM o DIN, a fin de tener una homogeneidad en los parámetros y las condiciones ambientales controladas, para que las mediciones puedan ser confiables y reproducibles. Para el caso particular de la máquina de 4 bolas en la tabla 4.2 se muestran las variables en los que deben estar sustentados los ensayos.

Tabla 4.2 Protocolos de prueba según normas internacionales [101] [102] [103]

Norma	Lubricante	Prueba	Fuerza (n)	Temperatura (°c)	Tiempo	Velocidad (rpm)
ASTM D2266	GRASA	NEP	392	75	60 min	1200
ASTM D4172	ACEITE	NEP	392	75	60 min	1200
DIN 51350	ACEITE CON POLIMEROS	NEP	10 a 10,000	60	4 hrs 8 hrs 20 hrs	1450
ASTM D2596	GRASA	EP	58 a 7,849	27 ± 8	10 seg	1770
ASTM D2783	ACEITE	EP	58 a 7,849	27 ± 8	10 seg	1770

Con base en lo anterior se observa que los principales parámetros operativos son:

- Tiempo de duración
- Fuerza normal aplicada
- Par producto de la fricción en los puntos de contacto de las bolas
- La temperatura de los lubricantes sujetos a las pruebas

En las pruebas de extrema presión, el punto de soldadura sirve para determinar el valor de los parámetros en los cuales la película de lubricante pierde sus propiedades físicas y mecánicas, lo que permite caracterizar las propiedades mecánicas del lubricante sometido a la prueba, mientras que en las pruebas de no extrema presión, no se busca la ruptura mencionada, sino únicamente someter durante un largo periodo de prueba las bolas cubiertas por el lubricante para generar huellas de desgaste, ya que al medir el diámetro de la huella se puede comparar con la que ocasionan otros tipos de lubricantes. En la figura 4.9 se muestra un esquema general de una máquina de 4 bolas.

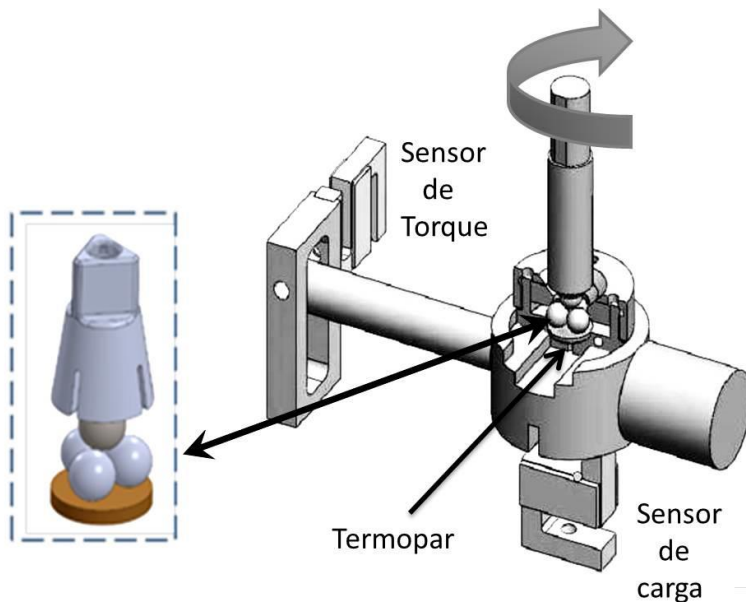


Figura 4.9 Esquema de una máquina de 4 bolas.

5 Resultados

5.1 Síntesis de las nanopartículas de bismuto.

Para la síntesis de las nanopartículas se usó un láser Nd: YAG de longitud de onda 1064 nm, duración por pulso de 28 ns, energía por pulso de ~135 mJ, tasa de repetición de 10 Hz, sin embargo los parámetros más importantes que se pueden controlar durante la síntesis de las nanopartículas son dos:

- El tiempo de ablación, con el cual se puede controlar la concentración de nanopartículas depositadas en el aceite y de acuerdo a la literatura, también refinar los tamaños de las nanopartículas ya que a largos tiempos de ablación los tamaños se vuelven más uniformes por la interacción del láser con las nanopartículas que se encuentran en el medio líquido [104].
- La distancia entre la lente de enfoque y el blanco de bismuto. Con el movimiento de esta distancia se consigue una huella diferente en el blanco (spot) debido a que con el movimiento de la lente, el haz láser se enfoca y desenfoca por lo que la fluencia depositada en el blanco varía y con esto también se ve afectado el tamaño de las nanopartículas y la concentración de estas en el medio.

En la figura 5.1 se muestra una gráfica del spot en función de la distancia lente-blanco a un tiempo de ablación constante, los puntos rojos representan el aceite base pesado (BS900) y los puntos negros corresponden al aceite base ligero (BS6500) se puede apreciar cómo al mantener constante el tiempo de ablación y mover la distancia lente-blanco el diámetro del spot varía, el menor diámetro para el spot se encontró a distancias entre 20 y 21 cm para ambos aceites (distancia focal de la lente) pero a medida que la lente se aleja o acerca al blanco el spot tiende a incrementar su tamaño, es aquí donde es posible apreciar como el haz se enfoca y desenfoca de acuerdo al movimiento de la lente y por lo tanto la huella que deja en el blanco cambia de tamaño.

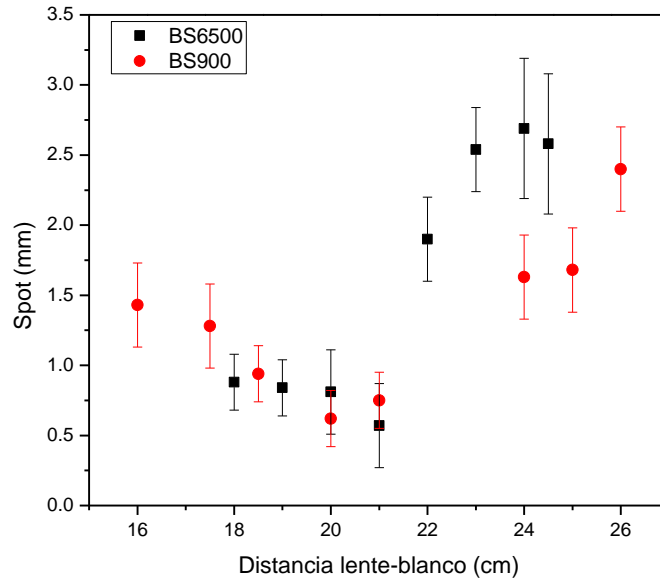


Figura 5.1 Variación del spot en función de la distancia lente-blanco, para ambos aceites base utilizados en la síntesis de NP's.

En la Figura 5.2 se presenta una gráfica de la concentración de nanopartículas en función del tamaño del spot, la cual se llevó a cabo manteniendo el tiempo de ablación constante. Se observa que la concentración tiende a disminuir con spots más grandes debido a que al abrir el spot la energía depositada por unidad de área (fluencia) disminuye. Por lo cual para mantener una concentración a diferentes fluencias lo que se debe incrementar es el tiempo de ablación.

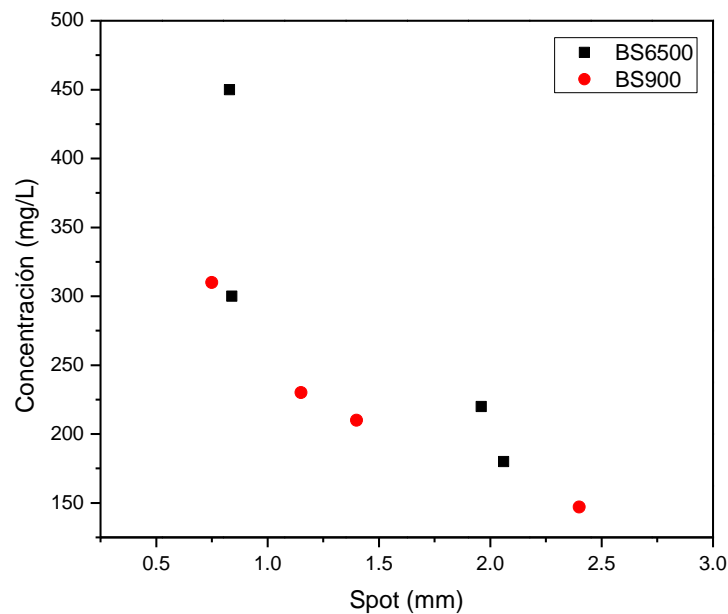


Figura 5.2 Cambio en la concentración de acuerdo a la variación del spot

Al cambiar el tiempo ablación y dejar la fluencia constante lo que varía es la concentración, en la figura 5.3 se observa este efecto con un experimento realizado con el aceite base ligero (BS6500), donde diferentes muestras fueron sintetizadas a una distancia de 24 cm manteniendo un spot prácticamente constante de 1.6 mm y solo se aumentó el tiempo de ablación desde 4 hasta 20 minutos con lo que la concentración obtenida varía entre 290 hasta 684 mg/L. Como se puede observar el comportamiento de la concentración es lineal, con una r^2 de 0.8432.

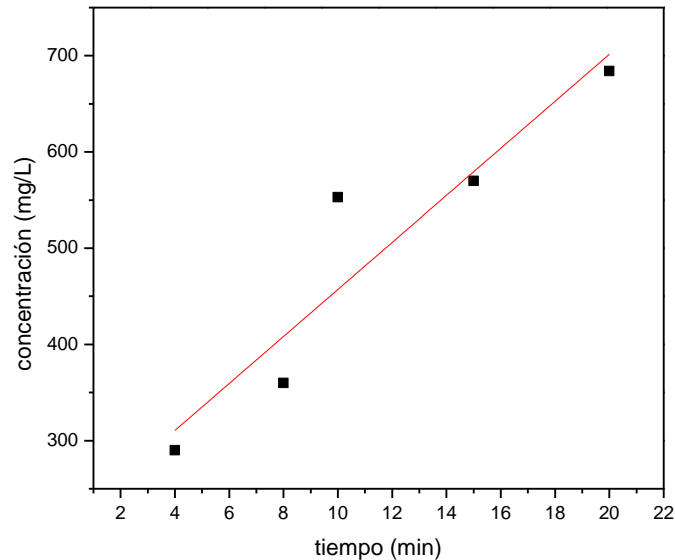


Figura 5.3 Concentración en función del tiempo a una misma fluencia.

Sin embargo hay que hacer notar que pasando cierto tiempo el medio se satura y la energía que llega al blanco disminuye por la absorción de energía de las partículas presentes en el medio y con ello la tasa de ablación también disminuye y se pierde la tendencia lineal.

En las figura 5.4 se muestra cómo varía la cantidad de material removido del blanco de bismuto de acuerdo al tiempo de ablación mostrando el peso del blanco en el eje de las y, en los dos diferentes aceites base utilizados a) aceite base pesado y b) aceite base ligero.

Debido a que el aceite base pesado es más oscuro, el comportamiento es diferente a la tendencia lineal antes mencionada y la cantidad removida empieza a disminuir mucho durante los primeros minutos de ablación y posteriormente se mantiene casi constante mientras que con el aceite base ligero se aprecia una tendencia lineal.

El aceite base BS900 se ajusta a un modelo exponencial $y= a*b^x$ y los experimentos realizados con el aceite base BS6500 se ajustan a un modelo lineal $y= a+bx$ hasta los 29 minutos de ablación figuras 5.4 a) y b) respectivamente,

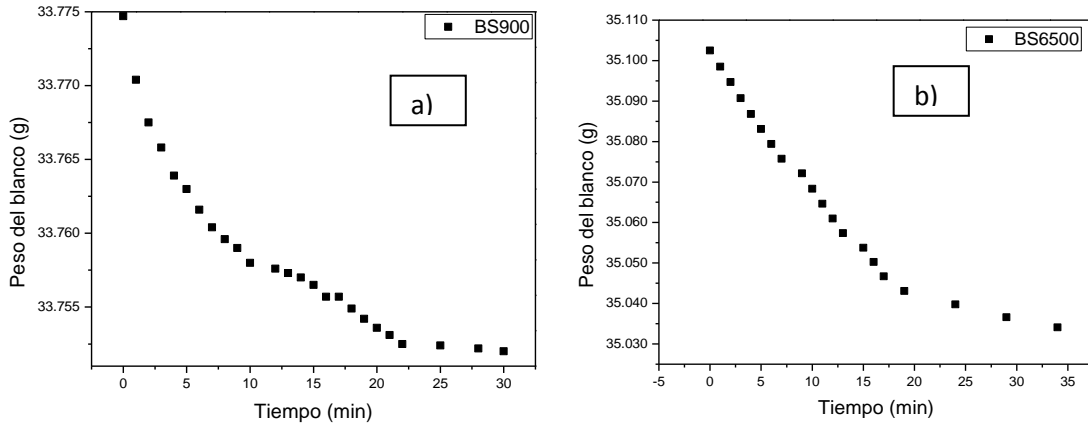


Figura 5.4 a) ajuste exponencial aceite BS900 b) ajuste lineal aceite BS6500

Las diferencias en el comportamiento son ocasionadas por las características particulares de cada aceite relacionadas con el color, ya que mientras el aceite base ligero permite el paso del láser por cierto tiempo de manera constante, el aceite base pesado por tener un color más intenso se satura rápidamente, impidiendo que la energía del láser llegue al blanco igual que al inicio. La absorción de energía del láser es mayor en el aceite base pesado que en el ligero; en la fig 5.5 se observan las tonalidades de ambos aceites y es claro que el aceite base pesado es más oscuro que el ligero.



Figura 5.5 Tonalidades de los aceites base pesado (BS900) y ligero (BS6500) sin nanopartículas.

5.2 Caracterización de las nanopartículas por MEB y EDS

Una vez que las nanopartículas se sintetizaron en ambos aceites para caracterizarlas fue necesario transferirlas al agua, para confirmar este traspaso se midieron en un MEB, unas gotas de la muestra T4BS900 (transferidas previamente al agua) se gotearon sobre una oblea de silicio y se permitió la evaporación del agua a temperatura ambiente, una vez ocurrido esto las nanopartículas fueron analizadas en el MEB y se pudieron observar aglomerados de las nanopartículas como se aprecia en la figura 5.6.

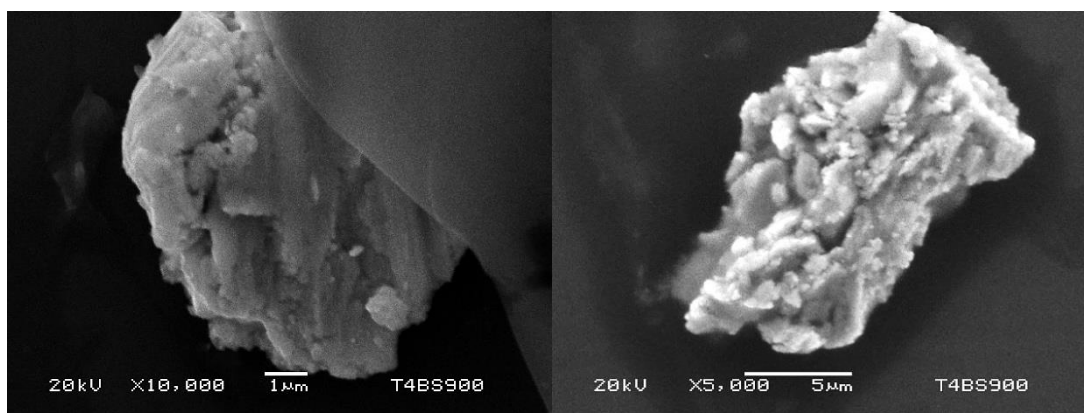


Figura 5.6 Micrografía electrónica de barrido de aglomerados de nanopartículas de bismuto

En el microscopio electrónico de barrido con la sonda acoplada EDS se llevaron a cabo los análisis para determinar la composición de las partículas observadas. Con la finalidad de determinar si existía o no presencia de oxígeno en las muestras por la formación de algún óxido de bismuto ya que como se había mencionado el bismuto es un metal que tiende a oxidarse superficialmente con mucha facilidad. Estos resultados se presentan en la figura 5.7.

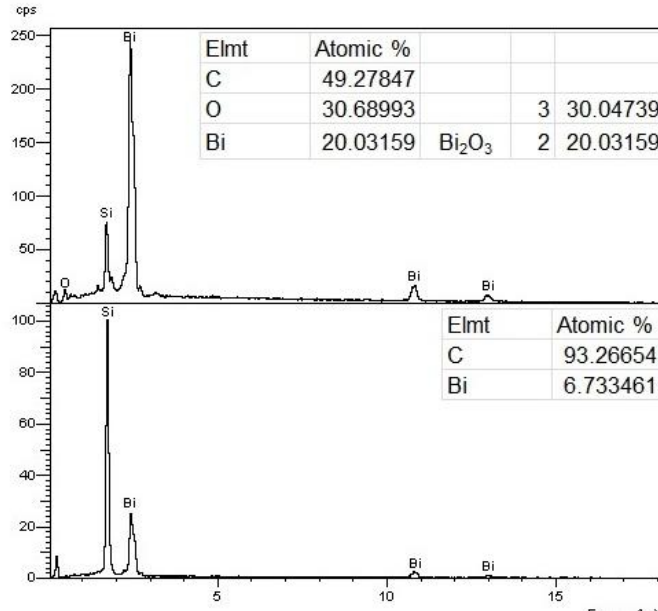


Figura 5.7 EDS de aglomerados de nanopartículas de bismuto

El análisis señala en algunas zonas de la muestra la presencia de oxígeno que bien se pudo atribuir al óxido de bismuto ya que el porcentaje atómico corresponde a la fórmula Bi_2O_3 y en otras zonas de la muestra únicamente se observó bismuto, se encontraron restos de carbono por los residuos de aceite que permanecen en las nanopartículas. De acuerdo a la literatura y por la tendencia del bismuto a la rápida oxidación se cree que las nanopartículas pudieran tener una capa de óxido superficial lo cual se pretende corroborar con las mediciones de MET. Además para descartar la posibilidad de que la oxidación ocurriese cuando las nanopartículas entraron en contacto con un medio oxidante, es decir al transferirlas del aceite al agua.

5.3 Caracterización de las nanopartículas por MET

Para confirmar la posible existencia de óxido de bismuto en las muestras, producto de la síntesis de las nanopartículas, fue necesario llevar a cabo un estudio profundo de la estructura de las nanopartículas para determinar los compuestos presentes

5.3.1 Aceite base pesado BS900

Para el aceite base pesado se midieron tres muestras diferentes por MET. En la tabla 5.1 se describen las características de cada experimento y los tipos de nanopartículas observadas por MET.

Tabla 5.1 muestras observadas por MET y sus características de síntesis en aceite base pesado

Muestra	Distancia lente-blanco (cm)	Tiempo de ablación (min)	Concentración (mg/L)	Spot (mm)	Fluencia (J/cm ²)	Tipo de Nanopartículas
T1BS900	16.1	4	300	1.4	8.7697	Bi-0
T10BS900	20	4	220	0.62	44.7156	Bi-0 β -Bi ₂ O ₃
T15BS900	19	9	315	0.78	28.2523	Bi-0 β -Bi ₂ O ₃

T1BS900

En la micrografía correspondiente a la muestra **T1BS900**, figura 5.8a) se pueden observar los planos cristalinos (110) y (220) de bismuto metálico estructura romboédrica, el eje de zona está orientado en la dirección [111]. Cabe señalar que estos planos cristalinos es muy común observarlos en el bismuto metálico en bulto.

La figura 5.8b) corresponde a una micrografía con nanopartículas aisladas de esta misma muestra, el histograma insertado en la figura corresponde a la distribución de tamaños el cual apunta a que las nanopartículas más comunes a encontrar en esta muestra son menores a 10 nm de diámetro, sin embargo también aparecen partículas de tamaño superior a 60 nm por lo que apunta que esta muestra tiene una amplia distribución de tamaños, el histograma presentado corresponde a la medición de 8 micrografías, sin embargo la cantidad examinada es poco significativa y este valor será corroborado con las mediciones de SAXS.

En este caso particular de la muestra T1BS900 donde el analisis EDS había mostrado la presencia de oxigeno, no se pudo determinar la existencia de ningun óxido de bismuto por MET. Tampoco fue posible obtener patrones de difracción de electrones.

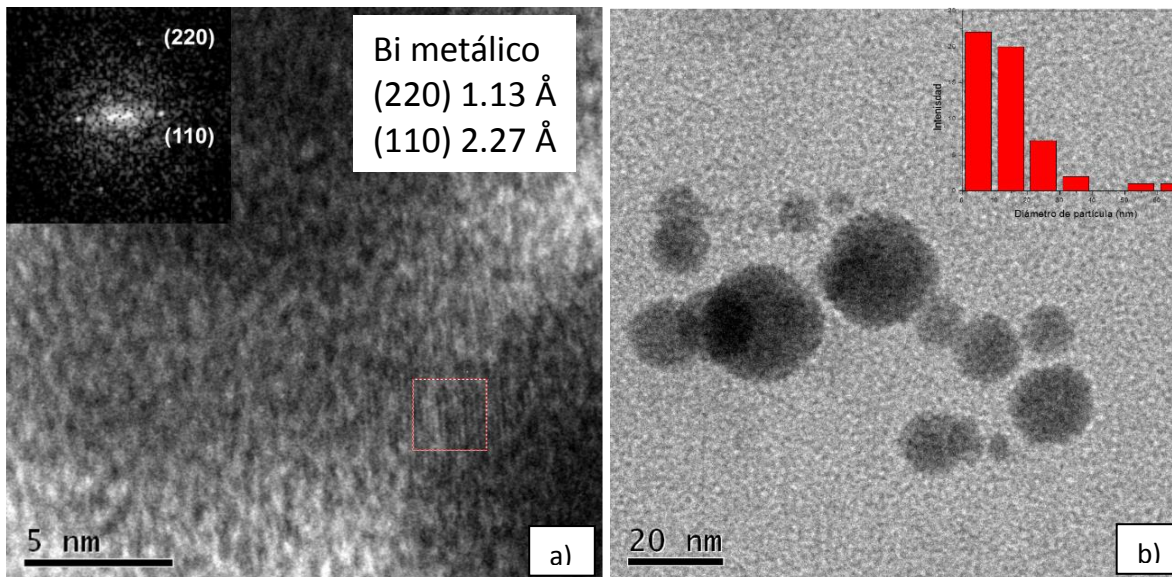


Figura 5.8 T1BS900 a) HRTEM b) nanopartículas aisladas y distribución de tamaños (inserto)

T10BS900

En la muestra **T10BS900** encontramos una mezcla de bismuto metálico y óxido de bismuto fase beta que es posible observar en un patrón de difracción de electrones. En la figura 5.9a) se aprecian los planos (012) del bismuto metálico con una distancia interplanar de 3.28 Å, cabe mencionar que este es el plano más intenso que representa al bismuto metálico, también se observan los planos correspondientes al óxido de bismuto fase beta, el plano (211) con una distancia interplanar de 2.96 Å y sus reflexiones la (422) y (633) con distancias interplanares de 1.48 Å y 0.98 Å respectivamente. Esta fase del óxido de bismuto tiene una estructura tetragonal.

La sensibilidad de la técnica de microscopía electrónica de transmisión permite observar la mezcla de bismuto y óxido de bismuto, sin embargo en un patrón de difracción no es posible determinar si lo que tenemos es una mezcla de nanopartículas tanto metálicas como de óxido de bismuto o bien se tienen nanopartículas que se encuentran oxidadas superficialmente, se necesita un análisis más detallado para poder hacer esta determinación.

En la figura 5.9a), se pueden apreciar dos patrones de puntos sobrepuestos, correspondientes a dos fases cristalinas, donde es posible determinar las distancias interplanares y diferenciar ambos patrones para atribuir las distancias de 3.28 Å al bismuto metálico de estructura romboédrica con los planos 012 y 0-1-2, así como las distancias

correspondientes a la estructura tetragonal del óxido de bismuto fase beta de 0.98, 1.48 y 2.96 Å correspondientes a los planos (633), (422) y (211) respectivamente.

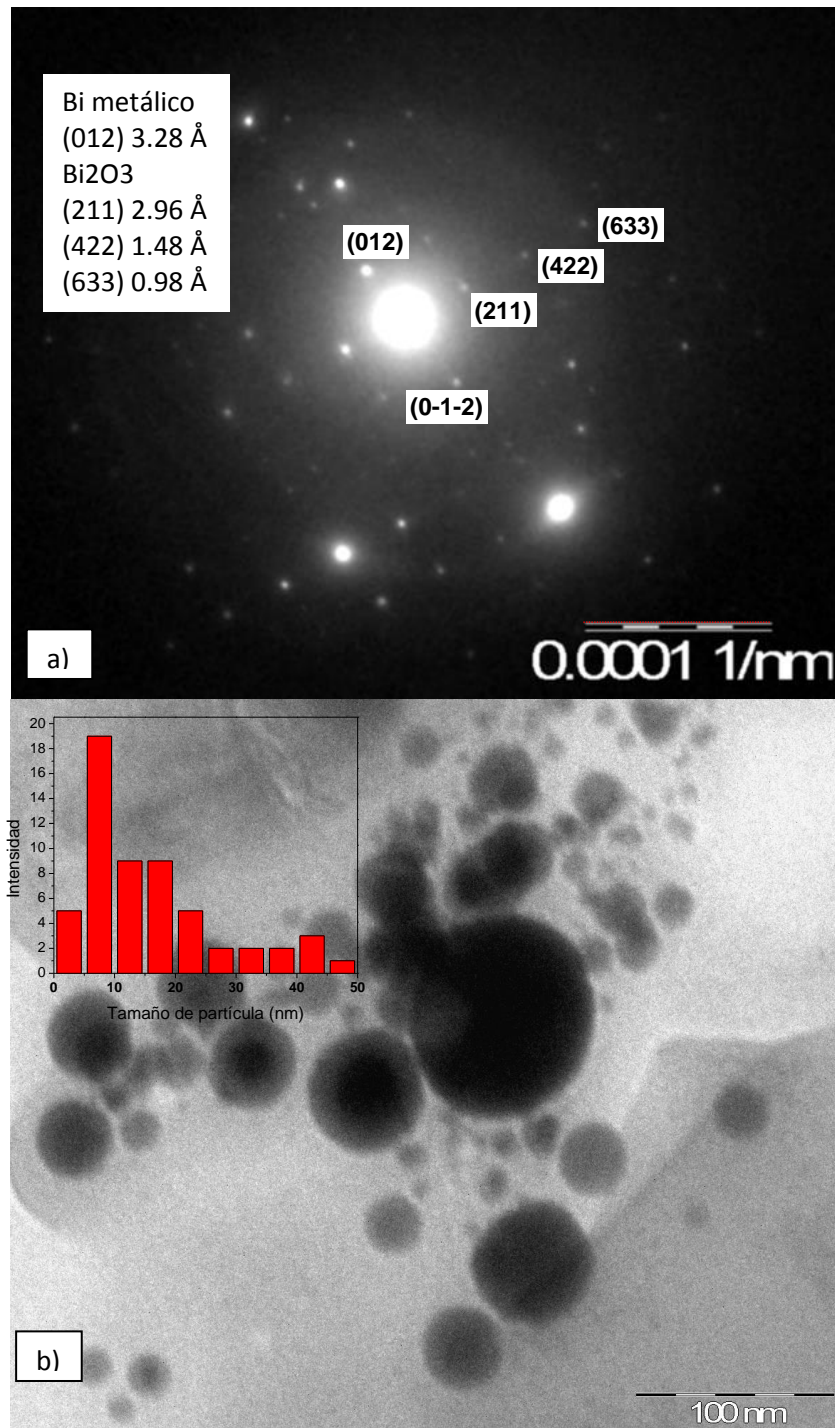
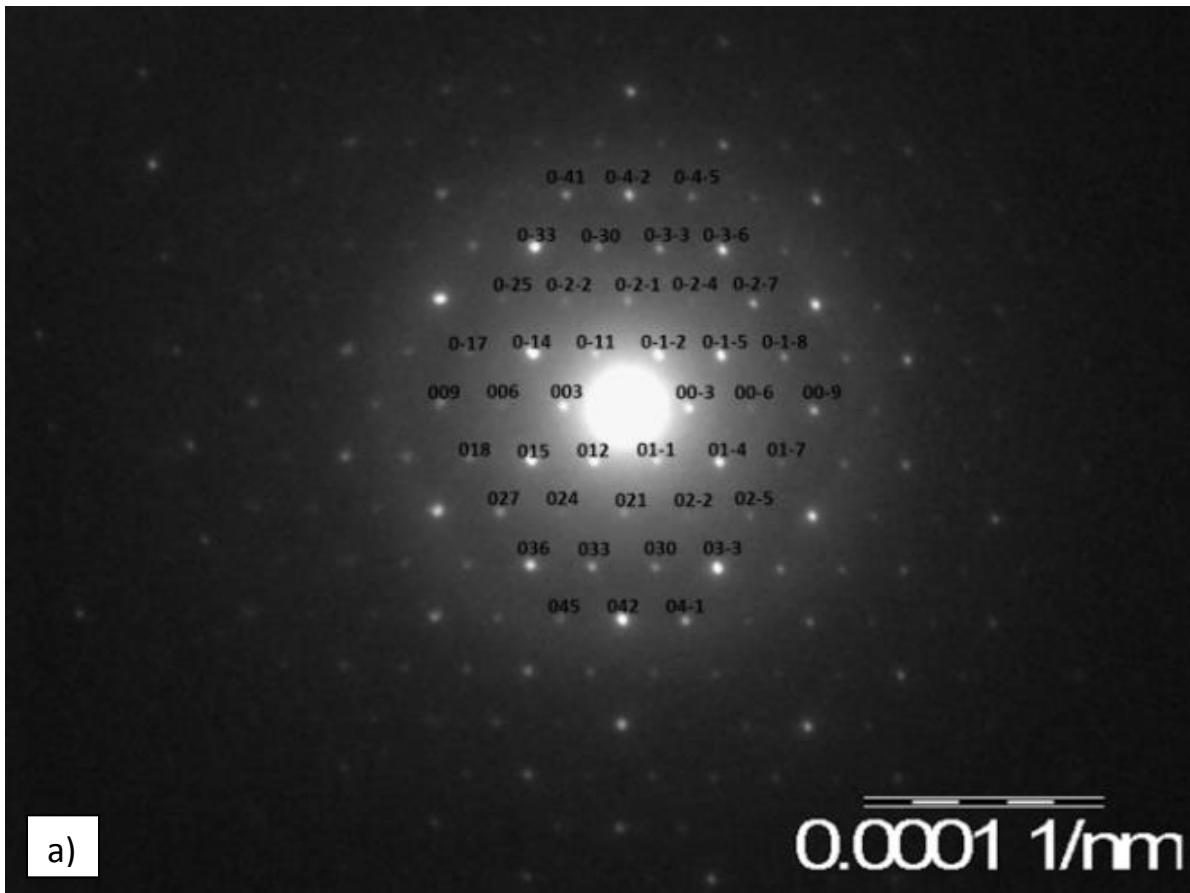


Figura 5.9 T10BS900 a) patrón de difracción de electrones y b) nanopartículas aisladas.

La figura 5.9b) es una micrografía de nanopartículas aisladas donde es posible observar el tamaño y la forma esférica, en el inserto se muestra un histograma con la distribución de tamaños de las nanopartículas que tiene su punto máximo en tamaños menores a 10 nm, sin embargo, se puede observar que se encuentran nanopartículas hasta de 50 nm.

T15BS900

En la figura 5.10a) tenemos un patrón de difracción de electrones de un monocristal de bismuto **metálico** donde se observa una partícula altamente orientada que permite ver los planos de mayor intensidad en el bismuto en bulto (012) y (033) el eje de zona está orientado en la dirección [300].



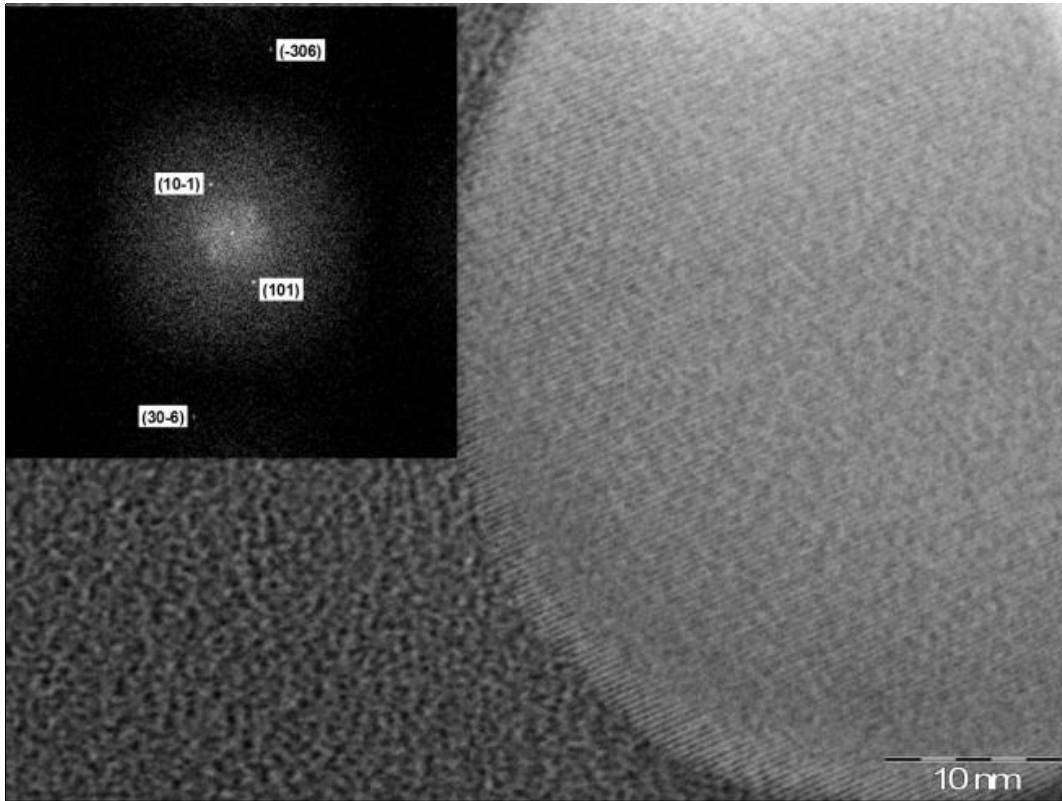


Figura 5.10 T15BS900 a) patrón de difracción de electrones b) HRTEM

En la imagen 5.10b) micrografía de alta resolución se observan los planos (101) y (-306), correspondientes también al bismuto metálico, el eje de zona está orientado en la dirección [010] en estas imágenes no se observa presencia de óxido de bismuto, sin embargo en otras imágenes de la misma muestra se observa el óxido de bismuto fase beta en un patrón de difracción monocristalino así como la superposición de ambas fases cristalinas.

En la figura 5.11 a) tenemos un patrón de difracción de un monocristal de **óxido de bismuto** estructura tetragonal y en la imagen 5.11b) corresponde a un patrón de difracción de una **mezcla de fases de bismuto metálico romboédrico y óxido de bismuto tetragonal**. Estas imágenes corroboran la presencia de óxido de bismuto fase beta en las muestras, a pesar de que esta fase es metaestable, es posible obtenerla por ablación láser de sólidos en líquidos ya que se necesita para su síntesis de una alta temperatura superior a los 650°C y un enfriado rápido, lo cual permite esta técnica con la formación del plasma y el rápido condensado por el medio líquido, donde se consiguen

temperaturas hasta de 1000 °C en el centro de la pluma del plasma mientras que el resto de la muestra permanece a temperatura ambiente (alrededor de 20°C).

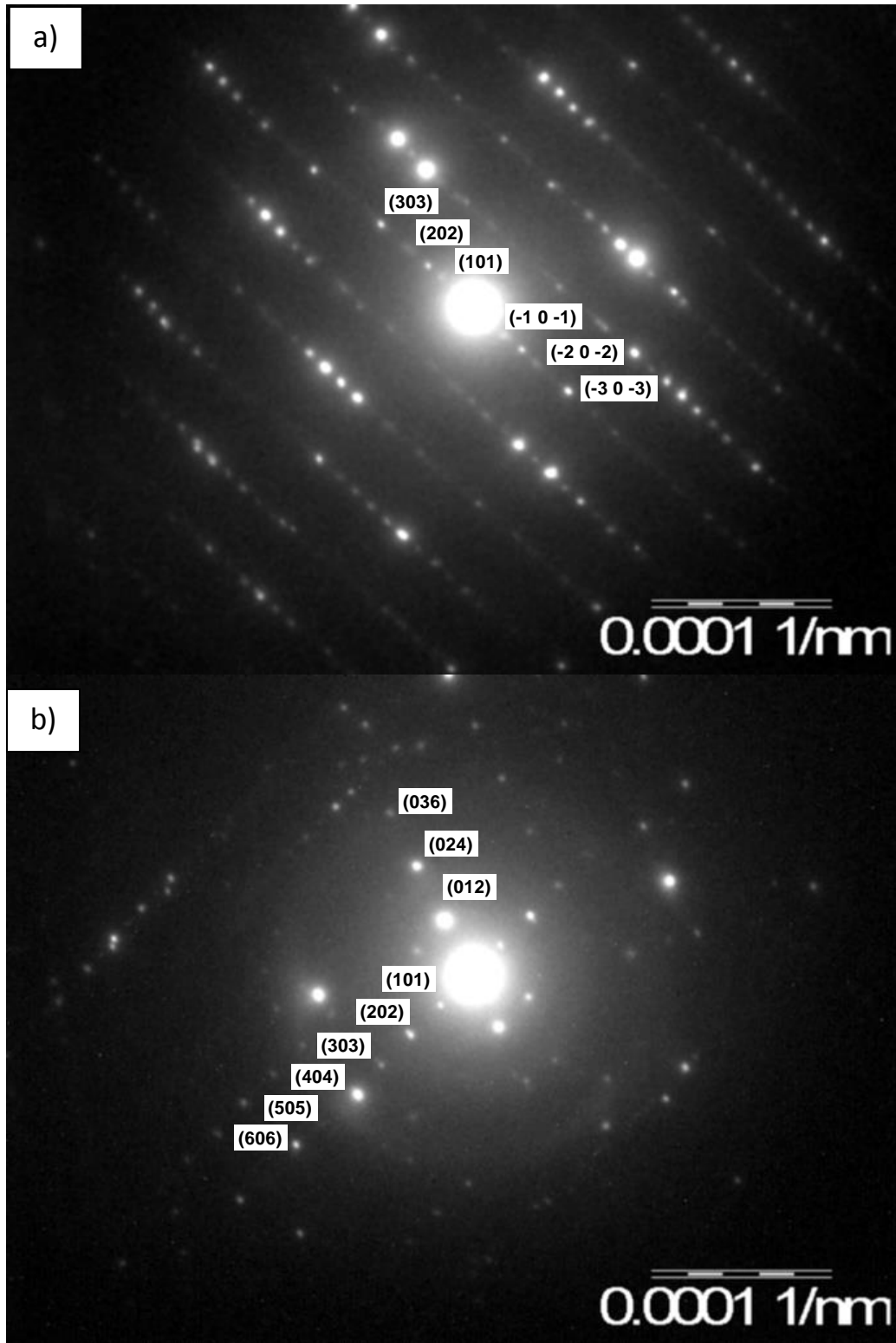


Figura 5.11 Patrones de difracción de electrones de la muestra T15BS900 a) monocristal con presencia de Bi_2O_3 , b) mezcla de fases Bi y Bi_2O_3

5.3.2 Aceite base ligero BS6500

Para el aceite base ligero se midieron tres muestras diferentes por MET. En la tabla 5.2 se describen las características de cada experimento y los tipos de nanopartículas observadas por MET.

Tabla 5.2 muestras observadas por MET y sus características de síntesis en Aceite base ligero

Muestra	Distancia lente-blanco (cm)	Tiempo de ablación (min)	Concentración (mg/L)	Spot (mm)	Fluencia (J/cm^2)	Nanopartículas
T2BS6500	20	3	260	0.81	26.1983	Bi-0
T4BS6500	22	3	380	1.9	14.9584	Bi-0 b-Bi ₂ O ₃
T15BS6500	24	8	360	1.5	5.625	Bi-0

T2BS6500

En la figura 5.12a) correspondiente a la muestra T2BS6500 se observa un patrón de difracción de electrones en forma de anillos y puntos que al indexarlo corresponde a bismuto metálico, el eje de zona está orientado en la dirección [010] mostrando los planos (101), (202) y (303) aunque aparecen otros puntos es difícil atribuirlos al óxido de bismuto ya que no están bien definidos y las mediciones no son confiables en tales condiciones.

La figura 5.12b) corresponde a nanopartículas aisladas de la muestra T2BS6500 a las cuales se les midió el diámetro y en el inserto se muestra un histograma con la distribución de tamaño encontrándose que el diámetro más probable a encontrar en dicha muestra está entre 10 y 20 nm, sin embargo es posible observar nanopartículas mayores a 50 nm. Estos datos serán corroborados y ampliados posteriormente con las mediciones realizadas por SAXS ya que por microscopía no podemos valernos del valor más probable determinado con mediciones puntuales.

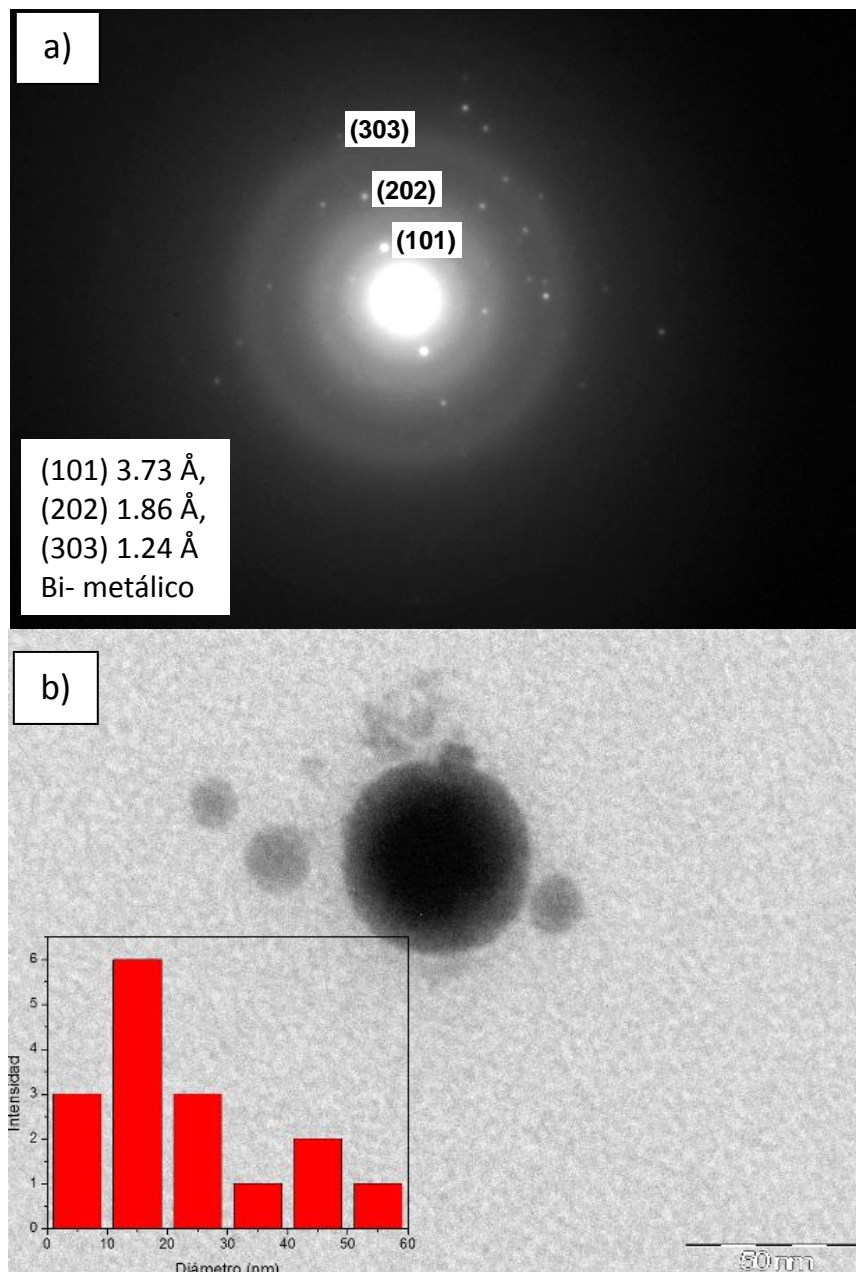


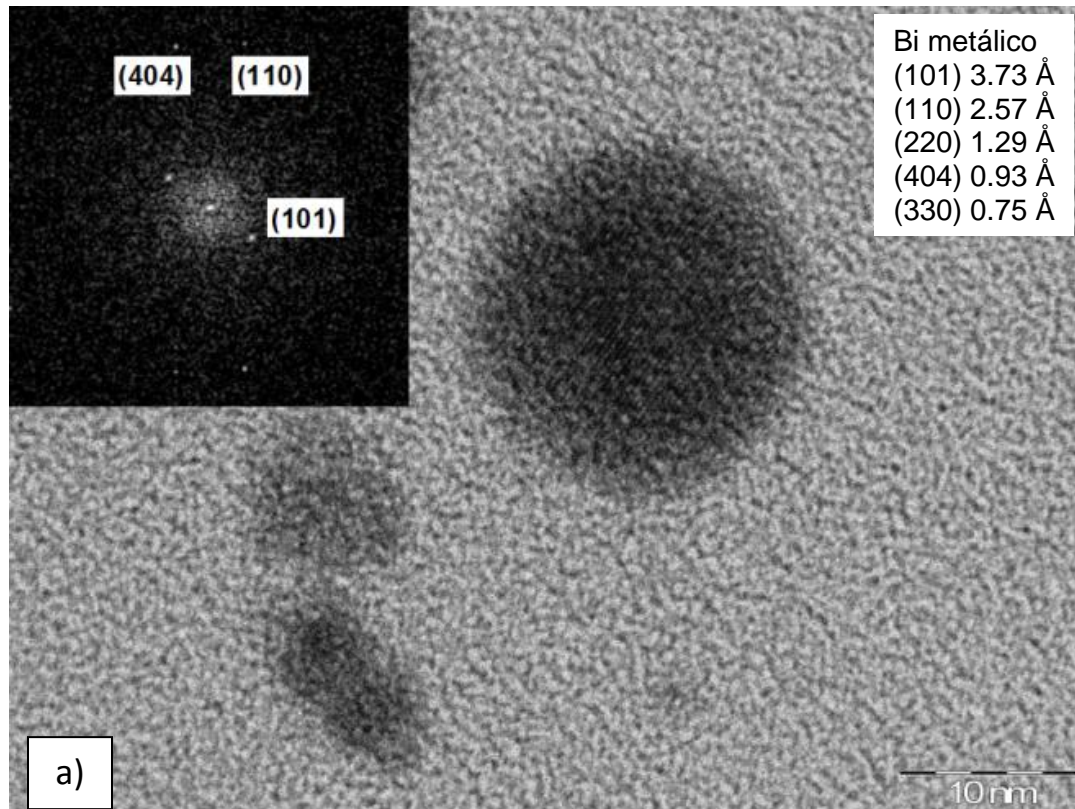
Figura 5.12 T2BS6500 a) patrón de difracción de electrones b) nanopartículas aisladas y su distribución de tamaños.

T4BS6500

En las imágenes 5.13a) y b) correspondientes a la muestra **T4BS6500** se aprecia la estructura romboédrica del bismuto metálico repitiéndose los planos (110) tanto en la imagen de alta resolución como en el patrón de difracción.

En este patrón de difracción al igual que el de la imagen 5.12a) se forman algunos anillos sin embargo se sobrepone otro patrón de puntos (que es el que se usó para indexar la imagen debido a su mejor resolución), esto puede ser debido a la mezcla de fases presentes en la muestra, ya que si tuviera solo una fase, la aglomeración de las nanopartículas podría generar que viésemos múltiples cristales en varias orientaciones donde se unirían los puntos de difracción correspondientes a las mismas distancias para formar un anillo, sin embargo la otra fase presente en la muestra (en este caso del bismuto) se sobrepone formando puntos.

De acuerdo a la literatura [105] pudieran existir nanopartículas de bismuto metálico oxidadas en la superficie de las muestras ya que en las micrografías de campo claro donde se observan nanopartículas aisladas es posible ver el centro de la nanopartículas más oscuro que el exterior, como se aprecia en la imagen 5.9b) y 5.12b), sin embargo es necesario un análisis más profundo para descartar la existencia de nanopartículas tanto de bismuto metálico como de óxido de bismuto, ya que ha sido posible obtener patrones de difracción de monocristales de ambas fases lo cual nos induce a pensar en la formación de nanopartículas de una sola fase cristalina.



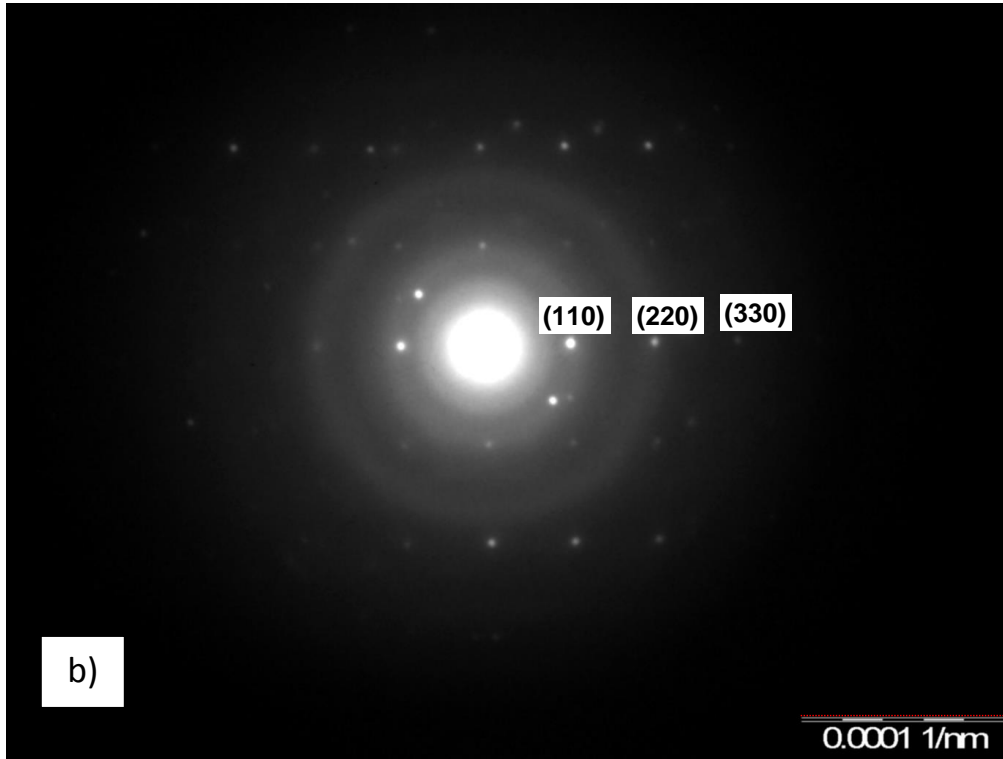


Figura 5.13 T4BS6500 a) HRTEM b) patrón de difracción de electrones

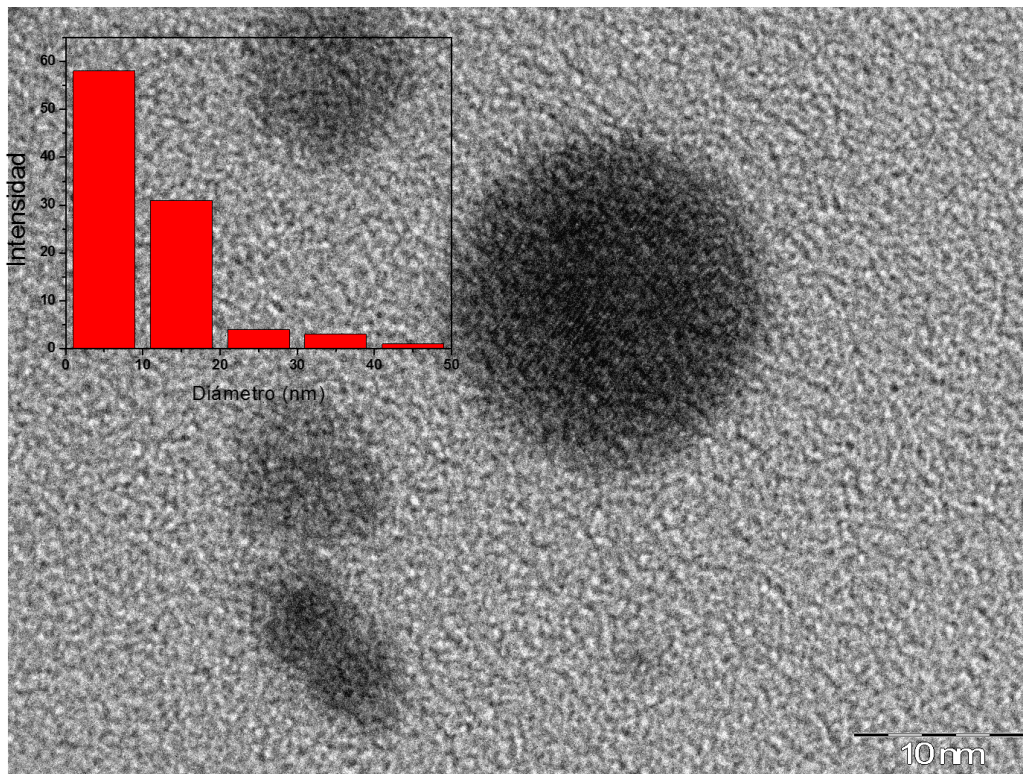


Figura 5.14 distribución de tamaño de la nanopartículas en la muestra T4BS6500

En la figura 5.14 se observa una micrografía que permite ver nanopartículas aisladas y así mismo hacer una medición para obtener una distribución de tamaño de la muestra T4BS6500, que se puede apreciar en el inserto de la imagen, el tamaño más probable a encontrar es menor a 10 nm, sin embargo podemos ver nanopartículas superiores a 30 nm. Cabe aclarar que este valor más probable se obtuvo de la medición de más de 100 partículas analizadas en diferentes micrografías. La forma de las nanopartículas es esférica, al igual que en las muestras anteriores.

La figura 5.15 es un patrón de difracción de electrones de la muestra T4BS6500 que al indexarlo se muestran los planos del óxido de bismuto fase beta (210) así como sus reflexiones (420) y (630), con esto se comprueba la presencia del óxido en esta muestra, antes planteada por el aspecto de los patrones anteriores (anillos y puntos), y vemos que en los dos aceites de está formando el óxido de bismuto y que corresponde a la misma fase.

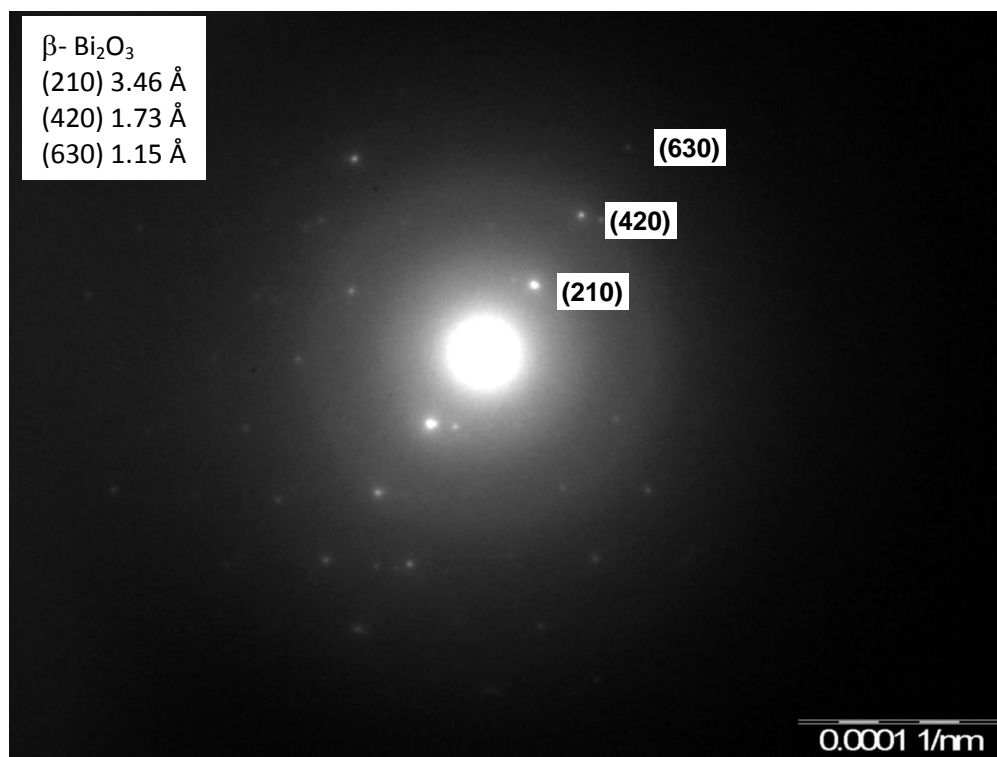


Figura 5.15 Patrón de difracción de electrones muestra T4BS6500

El hecho de que los patrones de difracción de estas muestras no aparezcan tan definidos como la figura 5.10 correspondiente a bismuto metálico de la muestra T10BS900 o la figura 5.11 a) correspondiente al óxido de bismuto presente en la muestra T15BS900

donde se observaron monocristales altamente orientados, nos hace suponer que la mezcla de óxido y bismuto metálico está presente en todas las muestras lo que impide ver una única fase, de modo que todo el tiempo se están sobreponiendo ambas fases cristalinas (bismuto metálico y óxido de bismuto) y el haz de electrones no sólo estuvo en contacto con un cristal sino con una gran cantidad de nanopartículas cristalinas de ambas fases.

T15BS6500

En la figura 5.16 se muestra una micrografía de alta resolución correspondiente a la muestra **T15BS6500** donde se observan los planos (012) y sus reflexiones (024) y (036) del bismuto metálico. Estos planos son muy comunes observarlos en el bismuto en bulto ya que corresponde a la orientación preferida del bismuto, es por ello que este plano se observa en varias micrografías.

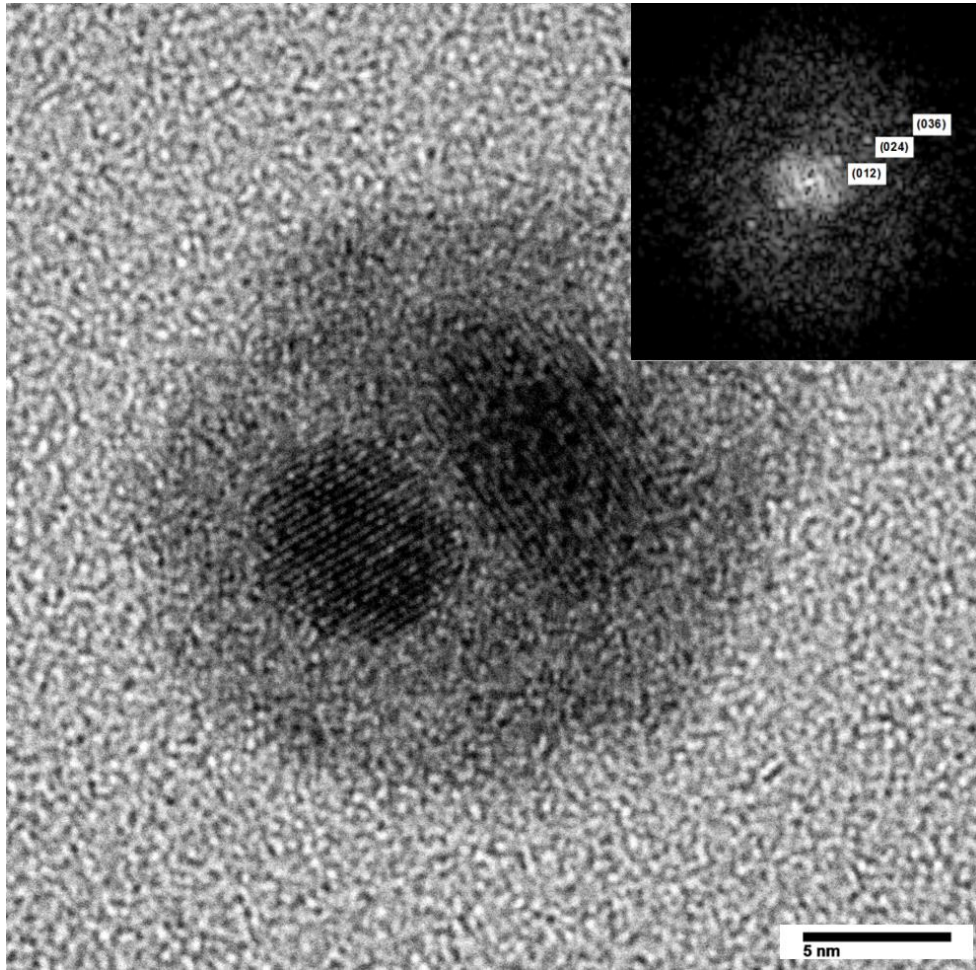


Figura 5.16 HRTEM de la muestra T15BS6500

En esta muestra no fue posible observar óxido de bismuto ya que únicamente se obtuvieron imágenes de alta resolución y ningún patrón de difracción.

En ambos aceites aparecen nanopartículas que corresponden tanto a bismuto metálico como a óxido de bismuto fase beta, analizando más a fondo esta situación nos damos cuenta que el óxido de bismuto solo es posible verlo en las micrografías de difracción de electrones de puntos, ya que en las imágenes de alta resolución presentadas, únicamente se observa bismuto metálico, esto nos hace pensar que la cantidad de óxido de bismuto presente en las muestras es menor a la cantidad de bismuto metálico debido a que al tomar un patrón de difracción de electrones el haz atraviesa por completo la rejilla arrojando información de todo el espesor de la muestra, es por ello que vemos patrones que presentan las dos fases cristalinas, mientras que no fue posible verlas en alta

resolución, ya que para poder obtener una imagen de alta resolución el haz de electrones es enfocado a la superficie de la muestra depositada en la rejilla.

El óxido obtenido no corresponde a ninguna de las fase estables del bismuto (alfa o delta) de igual manera las micrografías nos permitieron ver patrones de puntos de difracción altamente orientados correspondientes a un monocristal donde solo se observa el óxido de bismuto fase beta, por lo que se descarta la posibilidad de que el bismuto se haya oxidado durante el proceso de la transferencia del aceite al agua para su posterior caracterización, ya que de ser así la fase formada habría sido la fase alfa que es la fase estable a temperatura ambiente, sin embargo la fase presente en las muestras es la fase metaestable beta que para su formación necesita de una alta temperatura y un enfriado rápido, esto es posible por la técnica de síntesis utilizada (ALSL), donde la energía se concentra en un solo punto elevando la temperatura y posteriormente enfriada por el contacto que tiene con el resto del líquido.

5.4 Distribución de tamaños de las nanopartículas por SAXS.

De las mediciones realizadas por SAXS se obtiene información importante acerca de la forma y los tamaños de las nanopartículas presentes en cada muestra, los resultados obtenidos directamente del equipo fueron tratados en un programa llamado nanosolver. Los espectros obtenidos con el equipo son ajustados de acuerdo a la información del material a estudiar, tal como la densidad de las nanopartículas, la densidad del medio líquido en que se encontraban embebidas durante la medición (aceites base en nuestro caso), la intensidad del capilar con y sin muestra (medido antes de cada muestra), así como la apariencia de las nanopartículas (esférica), la cual fue previamente observada por MET. Una vez que se introduce toda la información del material a estudiar es posible ajustar el espectro obteniendo la distribución de tamaños, el tamaño promedio de partícula, así como el tamaño más probable a encontrar en la muestra.

Como se mencionó los parámetros que se modificaron durante los experimentos fueron, el tiempo de ablación que afectaba directamente la concentración y la distancia de la lente con la cual obtuvimos diferentes spots.

En la figura 5.17 se presenta la dependencia del diámetro de las nanopartículas con el tamaño del spot. Para obtener esta gráfica se realizaron experimentos a diferentes alturas de la lente, de acuerdo a los resultados, obtenidos, el tamaño de las nanopartículas

aumenta conforme el spot disminuye. Nótese que en general las partículas producidas en el aceite base ligero son de menor tamaño al de las nanopartículas producidas en el aceite base pesado, esto debido a que por la apariencia más oscura del aceite base pesado las nanopartículas necesitaban mayor fluencia para su síntesis (menor spot) y por lo tanto las nanopartículas obtenidas son mayores a las del aceite base ligero.

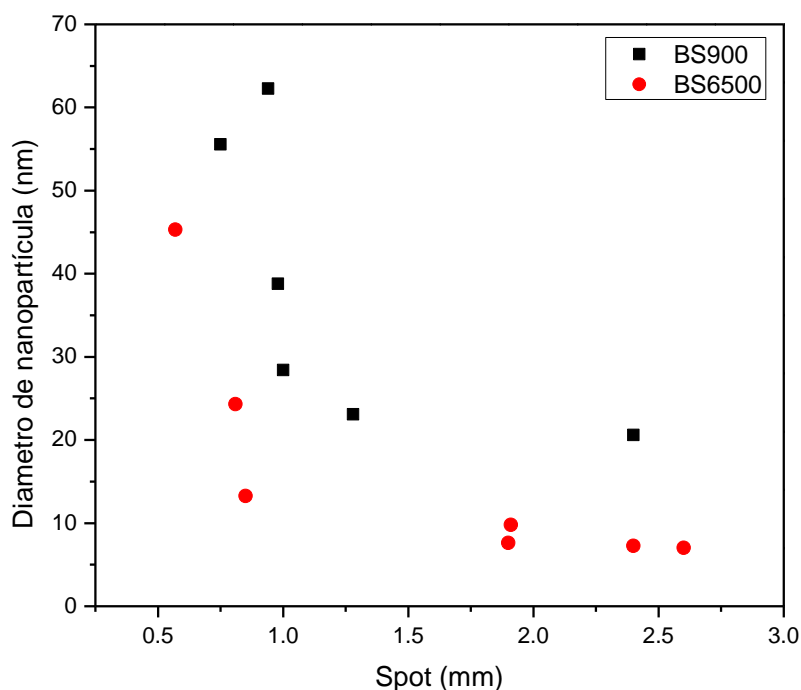


Figura 5.17 Tamaño de las nanopartículas en función del spot.

De acuerdo a la literatura [14] coincidimos en que al aumentar el spot durante los experimentos, el tamaño de las nanopartículas depositadas en el aceite disminuye, esto debido a que utilizando fluencias grandes el tamaño de las nanopartículas es mayor que con fluencias menores.

En la figura 5.18 se muestran la distribución de tamaños (obtenidos con el ajuste de los datos de SAXS) de 7 muestras diferentes del aceite base pesado donde además de mostrar la tendencia antes mencionada de que al aumentar el spot disminuye el tamaño, también es posible observar que la distribución de tamaño de algunas muestras es más estrecha que en otras (curvas donde la distancia en la altura media del pico es menor), y que a su vez siguen una tendencia con el spot.

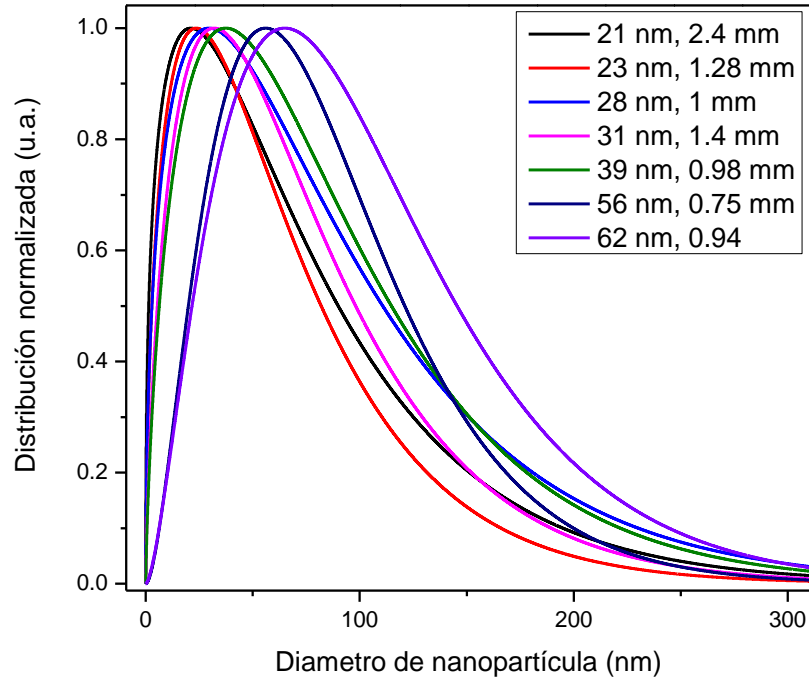


Figura 5.18 Distribución de tamaño de diferentes muestras de nanopartículas en aceite base pesado, en el recuadro se muestra el tamaño más probable a encontrar en cada muestras, seguido del spot obtenido en el experimento.

En teoría se espera que al incrementar diámetro del spot se obtengan nanopartículas más homogéneas porque los gradientes de temperatura y presión son más finos, es decir que la energía se distribuye en un área mayor por lo que los gradientes de temperatura y presión son menores que si se disminuyera el diámetro. Este efecto se puede apreciar en la figura 5.18 donde se ve que a menor spot el ancho del punto medio de la curva aumenta por lo que se tienen distribuciones de tamaños mayores, mientras que cuando el spot presenta diámetros mayores el ancho del punto medio de la curva disminuye obteniéndose distribuciones más estrechas.

Aunque el refinamiento del tamaño también depende del tiempo de ablación en estas muestras queda claro que es determinante el spot para observar una tendencia en las distribuciones de tamaño. En la figura 5.19 se muestran 4 graficas que representan experimentos donde se obtuvieron 4 diámetros de spots diferentes con tiempos de ablación distintos, y si analizamos la secuencia de las distribuciones de tamaño se aprecia como las gráficas se hacen más estrechas a medida que el spot crece sin importar demasiado el tiempo de ablación. En el caso ideal, un solo tamaño implicaría una curva representada por una línea, la dispersión ensancha esta curva indicando la presencia de

partículas de diferentes tamaños, por tanto esa tendencia a estrecharse en las gráficas implica el refinamiento de tamaños sin embargo este es resultado de la variación del diámetro del spot y no del tiempo de ablación.

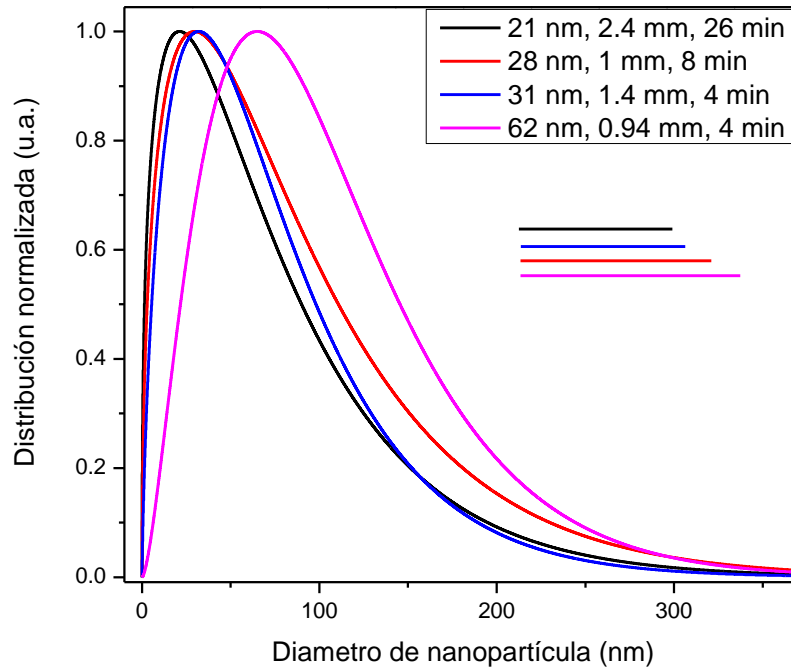


Figura 5.19 Comparación del ancho de las curvas de distribución de acuerdo al spot.

En la figura 5.19 las líneas que se muestran frente a las curvas corresponden a la distancia del punto medio de la curva y es claro como la tendencia es que a un diámetro mayor del spot de 2.4 mm corresponde la línea menor (línea negra) y para el diámetro mayor de 0.94 mm corresponde la línea rosa que es la de distancia más grande indicando una mayor distribución y esta sería la muestra que presenta una considerable variedad de tamaños.

Para el caso de las nanopartículas sintetizadas en el aceite base ligero se observa el mismo comportamiento, las nanopartículas de mayor diámetro se obtienen con spots más pequeños donde el ancho medio de la curva tiende a aumentar. En la figura 5.20 se graficó la distribución de diferentes muestras de aceite base ligero, en función del tamaño obtenido, que a su vez está relacionado con el spot experimental, para el caso particular de la muestra en la que se obtuvo un spot experimental de 0.57 mm el tamaño más probable a encontrar es de 45 nm, sin embargo en esta muestra se observan tamaños (tomados desde la altura media del pico) desde 18 hasta 89 nm, mientras que para la

muestra en la que se obtuvieron tamaños de 7 nm se observa un rango desde 1 hasta 35 nm, mucho menor que en la muestra anterior.

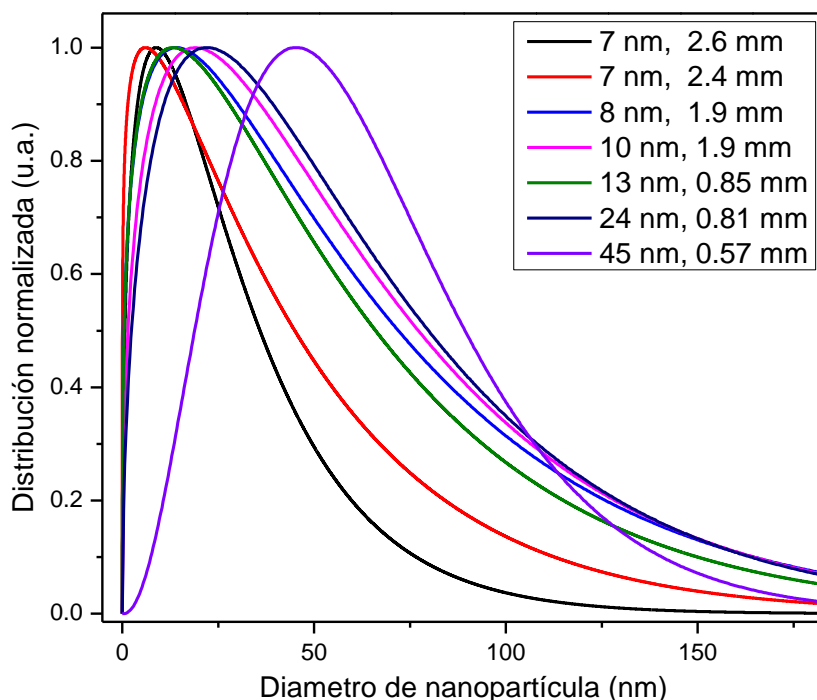


Figura 5.20 Distribución de tamaño de diferentes muestras de nanopartículas en aceite base ligero, en el recuadro se muestra el tamaño más probable a encontrar en cada muestras, seguido del spot obtenido en el experimento

5.5 Estabilidad de las nanopartículas en el aceite base.

Para garantizar la estabilidad de las nanopartículas en el aceite base se procedió a medir una muestra de aceite con una concentración de 220 mg/L de nanopartículas por SAXS en dos ocasiones. La primera un mes después de su síntesis y la segunda 5 meses después de la primera medición figura 5.21, esto para comprobar si las nanopartículas no se aglomeraban o sedimentaban con el paso del tiempo, encontrándose en la primera medición el diámetro más probable de 12 nm y en la segunda de 11 nm, esta diferencia está dentro del error instrumental. O bien puede explicarse de la siguiente manera: debido a que se observa un leve cambio en la forma de la distribución, se sugiere que una pequeña cantidad de las nanopartículas de mayor tamaño se han aglomerado creando partículas mayores ampliando ligeramente la curva y moviendo el punto máximo.

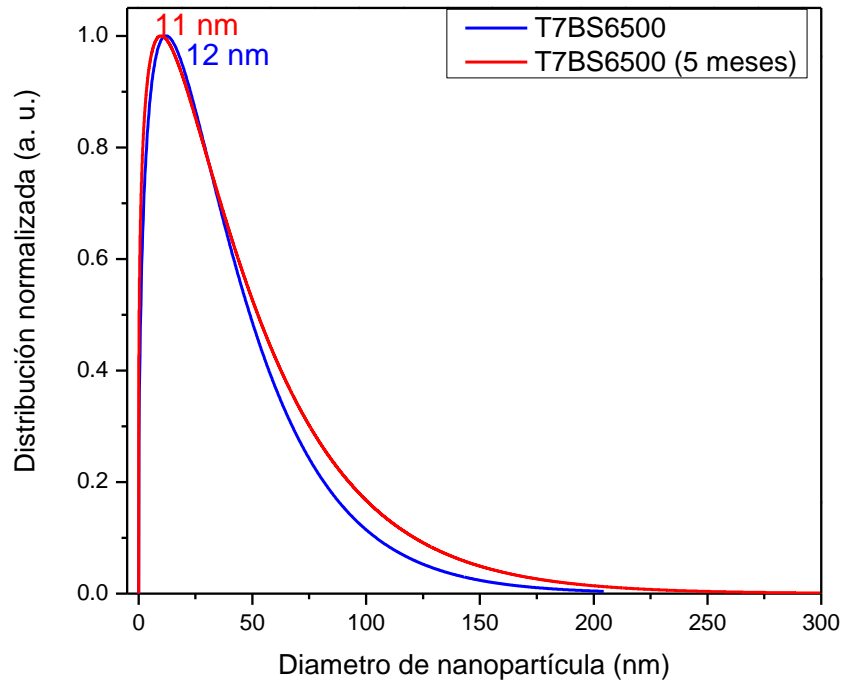


Figura 5.21 Estabilidad de las nanopartículas de bismuto en aceite base ligero por SAXS

5.6 Pruebas tribológicas

Las nanopartículas de bismuto obtenidas muestran una dispersión homogénea en los aceites base así como estabilidad lo cual permite utilizarlos directamente como lubricantes. En las pruebas tribológicas con la máquina de cuatro bolas se obtienen directamente los valores del coeficiente de fricción (CoF) así como los diámetros de desgaste en las bolas inferiores. Estos valores se establecieron como una función de la concentración de nanopartículas en el medio.

Los valores promedio del CoF y del diámetro de desgaste para el aceite base pesado sin nanopartículas fueron de 0.074 y 535 μm , respectivamente (figura 5.22). Al producir las nanopartículas en el aceite se lograron disminuir hasta 0.047 y 454 μm los valores de CoF y diámetro de desgaste respectivamente, utilizando la mayor concentración de nanopartículas obtenida que fue de 310 mg/L.

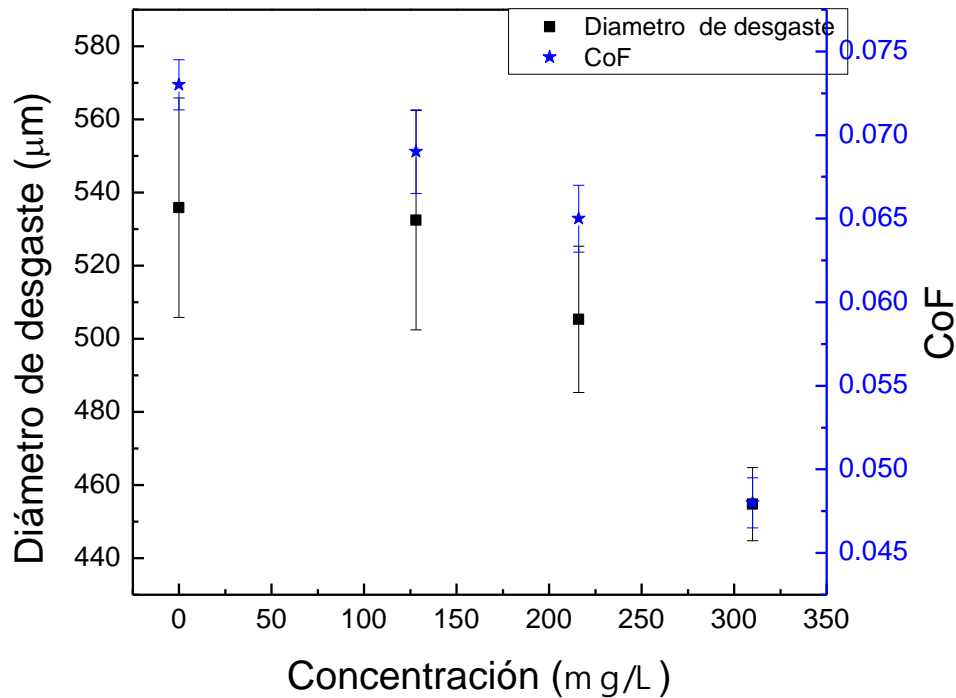


Figura 5.22 Diámetro de desgaste y CoF en función de la concentración de nanopartículas de bismuto en el aceite base pesado.

El paso del láser a través del aceite base pesado fue más difícil, como se mencionó anteriormente debido a que el color es significativamente más oscuro que el aceite base ligero. A consecuencia de esto, la concentración máxima alcanzada en el aceite base pesado fue menor que en el aceite de base ligero.

En el caso del aceite base pesado para obtener concentraciones mayores fue necesario aumentar la fluencia disminuyendo el spot, debido a esto las nanopartículas tendían a aumentar su tamaño. Y fue difícil evaluar el impacto del tamaño de las nanopartículas directamente en los resultados de CoF y de desgaste.

En la figura 5.23 se muestran resultados de la máquina de 4 bolas del aceite base ligero donde se ve la influencia que tiene la concentración para disminuir el diámetro de desgaste y el coeficiente de fricción.

Para el aceite base ligero sin nanopartículas los valores promedio del CoF y del diámetro de desgaste fueron de 0,09 y 651 µm, respectivamente, estos valores se pudieron disminuir hasta 0.049 y 563 µm respectivamente con una concentración de 900 mg/L

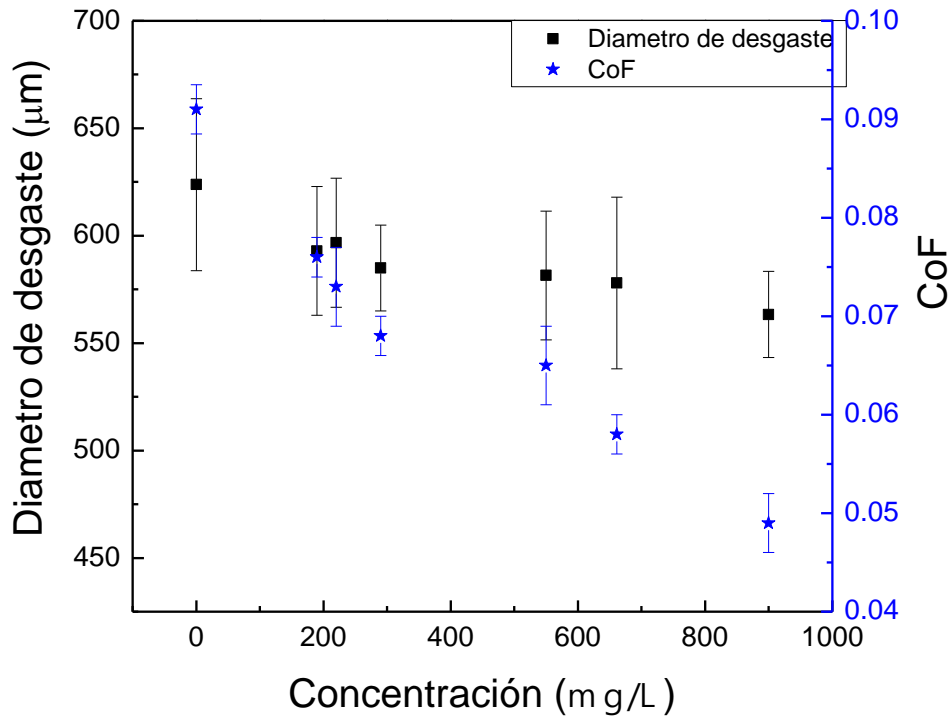


Figura 5.23 Diámetro de desgaste y CoF en función de la concentración de nanopartículas de bismuto en el aceite base ligero.

Para ambos aceites la tendencia fue similar, el diámetro de desgaste y el CoF disminuyeron a medida que aumentó la concentración.

En el caso del aceite base ligero fue más fácil mantener casi constantes las condiciones experimentales y para aumentar la concentración sólo se incrementó el tiempo de ablación. En la figura 5.24 se presenta la gráfica del CoF en función de la concentración para 3 muestras representativas en las que el diámetro de las nanopartículas fue de 7 nm, así como dos muestras con diámetro diferente de 20 y 34 nm y concentración constante de 560 mg/L.

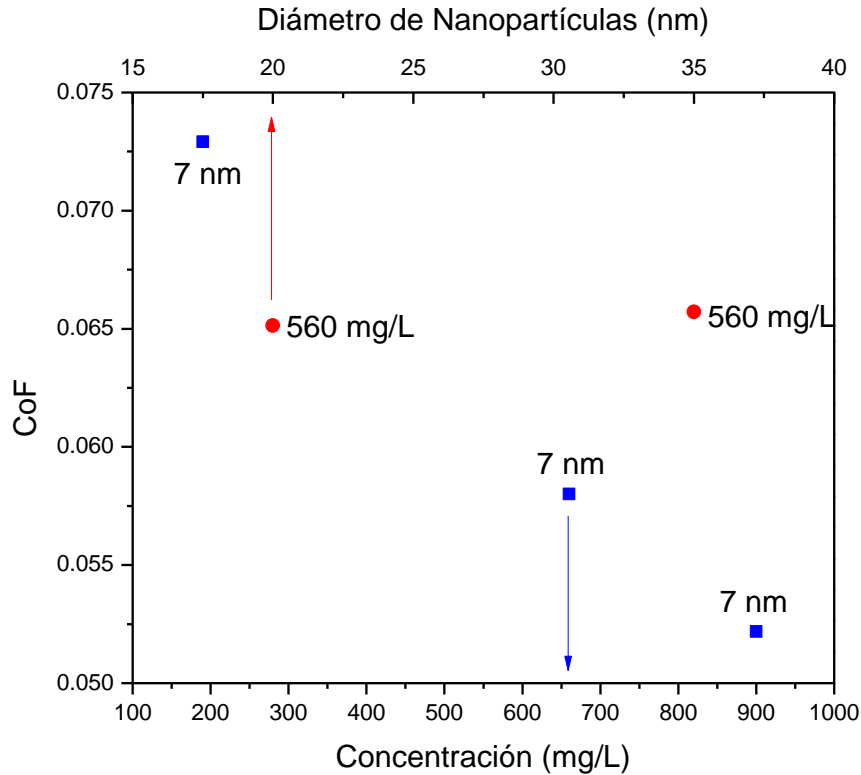


Figura 5.24 CoF vs concentración manteniendo tamaño constante de nanopartículas y diámetro de nanopartículas manteniendo constante la concentración.

En la figura 5.24 es claro apreciar el comportamiento lineal que tiene el CoF en función de la concentración, sin embargo a pesar de ser solo dos muestras no se aprecia ningún cambio significativo al mantener constante la concentración y variar el diámetro.

Se realizó un análisis EDS a la huella de las bolas utilizadas para determinar si existía presencia de bismuto en ellas, ya que se considera que la disminución del desgaste y del coeficiente de fricción es debido a una capa que se forma con las cargas aplicadas entre las piezas metálicas, el objetivo era observar si la capa permanecía una vez retiradas las cargas. En la figura 5.25 se presenta una micrografía de la huella que queda después del análisis tribológico así como el análisis EDS de la zona.

Sin embargo en el análisis EDS únicamente podemos ver la presencia de Fe y no hay rastro de bismuto, por lo cual creemos que la tribo capa formada durante la prueba, desaparece al retirar las cargas.

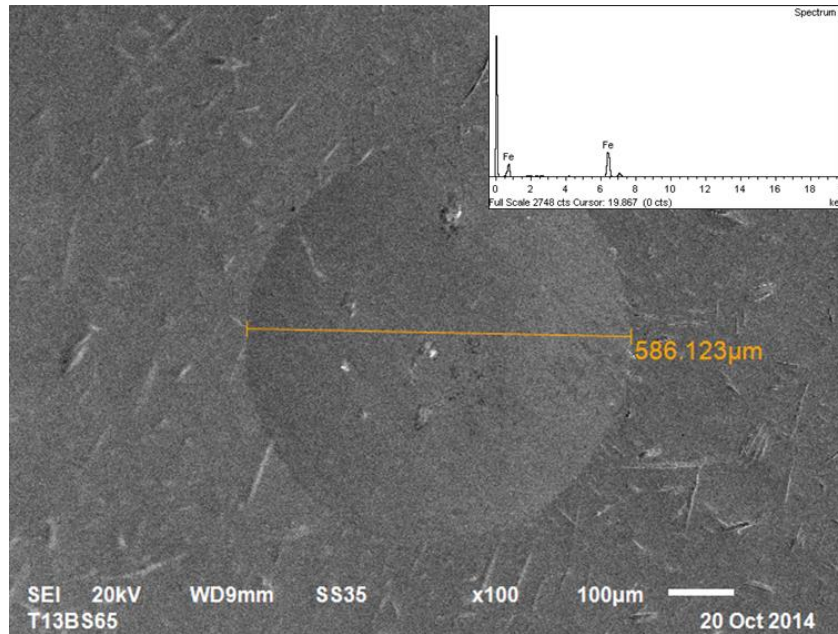


Figura 5.25 Micrografía MEB de la superficie desgastada del análisis tribológico. El inserto corresponde a un análisis EDS de la zona.

Otra prueba de que no existe una capa de bismuto que permanezca en la huella después de retirada la carga es que cuando se vuelve a utilizar el mismo aceite para otra medición el coeficiente de fricción y el desgaste no varía, es decir las mediciones para cada muestra de aceite se realizaron 3 veces para determinar un valor promedio y los valores de coeficiente de fricción y los diámetros de desgaste permanecieron constante, con un error de 0.05, por lo cual podemos asegurar que no existe ningún residuo depositado en la huella.

6 Conclusiones y recomendaciones

- La técnica de ablación láser de sólidos en líquidos nos permite la obtención tanto de nanopartículas de óxido de bismuto y de bismuto metálico, así como de la mezcla de ambas, partiendo de un solo blanco de bismuto metálico puro.
- El tamaño de las nanopartículas puede ser manipulado durante la síntesis variando el spot del blanco, con el enfoque o desenfoque del láser (variación de la distancia lente blanco) durante el proceso.
- La concentración de las nanopartículas depositadas en el medio está relacionada con el tiempo de ablación, a un mayor tiempo de ablación la concentración obtenida es mayor, siempre y cuando no se sobrepase el tiempo en que el medio líquido se satura.
- La concentración de las nanopartículas está relacionada con la disminución del coeficiente de fricción y del desgaste de las piezas metálicas.
- La presencia de nanopartículas de bismuto y óxido de bismuto en forma de aditivo en los aceites base estudiados, producen una mejora en sus propiedades tribológicas, al disminuir el coeficiente de fricción hasta un 46% en el caso del aceite base ligero (con la mayor concentración empleado de 900 mg/L) y de 36% en el aceite base pesado (para una concentración de 320 mg/L) y una disminución en el diámetro de desgaste de 13% para el aceite base ligero y del 15% para el aceite base pesado.
- Las nanopartículas presentan buena estabilidad en el aceite base, ya que no se apreció ninguna aglomeración y se pueden volver a incorporar al medio a pesar de haberse sedimentado con una agitación manual, volviendo a presentar las mismas propiedades que recién fabricadas.
- Suponemos que el buen comportamiento tribológico de nanopartículas de bismuto podría atribuirse a la formación de una película metálica instantánea que desaparece al retirar la carga aplicada de las piezas metálicas.
- Se ha reportado que las nanopartículas metálicas pueden formar una película metálica eficiente en las zonas de contacto [7]. Sin embargo, la espectroscopia de energía dispersiva de análisis (EDS) no detectó la presencia de bismuto en la superficie desgastada de las bolas, lo que indica que no se produjo reacción química entre nanopartículas de bismuto y las superficies de frotamiento. La interacción entre la película de bismuto y las superficies de rozamiento parece ser débil de manera que la película de metal se libera fácilmente de las superficies, y se incorpora al lubricante.

- Se recomienda emplear microscopía de contraste Z para evaluar la posible oxidación superficial de las nanopartículas o bien para confirmar la presencia de una mezcla de nanopartículas metálicas de bismuto con nanopartículas de óxido de bismuto.
- Se recomienda ampliar los estudios tribológicos de las muestras de aceite con nanopartículas a una misma concentración pero con diferentes tamaños para evaluar el posible efecto que tiene el tamaño en el cambio del coeficiente de fricción y desgaste.
- Es recomendable que se realice una caracterización al aceite base posterior a la ablación para descartar cualquier cambio en su composición que pudiera estar sucediendo en el proceso de síntesis de las nanopartículas.

7 Bibliografía

- [1] R. M. Mortier, M. F. Fox y S. T. Orszulik, *Chemistry and Technology of Lubricants*, 3 ed., New York: Springer, 2010.
- [2] R. Otto, «The new ecologically green metal for modern lubricating engineering *Industrial Lubrication and Tribology*,» *Industrial Lubrication and tribology*, pp. 54, 153, 2002.
- [3] J. Qian, . Y. Zhang, L. Wang y . J. Xing, «Study on Lubrication Properties of Modified Nano ZnO in Base Oil,» *China Petroleum Processing and Petrochemical Technology*, nº 13 , pp. 69-73., 2011.
- [4] . J. Xianbing , C. Yinxia , . Z. Gaiqing y . W. Xiaobo , «Tribological Properties of CaCO₃ Nanoparticles as an Additive in Lithium Grease,» *Tribol Lett*, nº 41, p. 113–119, 2011.
- [5] . X. Xiujuan , . K. Yingke y . Y. S. Guangbin , «Preparation and Evaluation of Tribological Properties of Cu Nanoparticles Surface Modified by Tetradecyl Hydroxamic Acid,» *Tribol Lett*, nº 46, p. 211–220, 2012.
- [6] . Y. Zhang, . J. Yan, . L. Yu y P. Zhang, «Effect of nano-Cu lubrication additive on the contact fatigue behavior of steel.,» *Tribol. Lett.*, nº 37, p. 203–207, 2010.
- [7] Y. Zhao, Z. Zhang y H. Dang , «A simple way to prepare bismuth nanoparticles.,» *Materials Letters*, vol. 58, p. 790–793, 2004.
- [8] Y. Li, . M. Afzaal y P. O'Brien , «The synthesis of amine-capped magnetic (Fe, Mn, Co, Ni) oxide nanocrystals and their surface modification for aqueous dispersibility.,» *J. Mater. Chem.*, nº 16, p. 2175–2180, 2006.
- [9] A. H. Battez, «CuO, ZrO₂ and ZnO nanoparticles as antiwear additive in oil lubricants,» *Wear*, nº 265, p. 422–428, 2008.
- [10] S. Liu, «An investigation of the tribological behaviour of surface-modified ZnS nanoparticles in liquid paraffin,» *Wear*,, nº 238, pp. 120-124, 2000.
- [11] J. Zhou, Z. Wu, Z. Zhang, W. Liu y Q. X, «Tribological behavior and lubricating mechanism of Cu nanoparticles in oil,» *Tribol. Lett.*, nº 8, p. 213, 2000.
- [12] S. Qiu, Z. Zhou, . J. Dong y G. Chen, «Preparation of Ni nanoparticles and evaluation of their tribological performance as potential additives in oils,» *J. Tribol.*, nº 123, pp. 441-443, 2001.

- [13] J. M. Martin y N. Ohmae, *Nanolubricants*, John Wiley & Sons, 2008.
- [14] V. Amendola y M. Meneghetti, «Laser ablation synthesis in solution and size manipulation of noble metal nanoparticles,» *Phys. Chem.*, pp. 3805-3821, 2009.
- [15] V. Amendola y M. Meneghetti, *Phys.Chem. Chem. Phys.*, vol. 15, p. 3027, 2013.
- [16] R. Gabriel, T. Rosa, C. d. A. Duarte, W. Herwig, N. Pereira, M. Filho y A. Ginana Bezerra, «Structural, morphological and optical properties of Bi NPs obtained by laser ablation and their selective detection of L- Cysteine,» *Colloids and surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, nº 457, pp. 368-373, 2014.
- [17] G. Lin, D. Tan, F. Luo, D. Chen, Q. Zhao, J. Qiu y Z. Xu, «Fabrication and photocatalytic property of Bi₂O₃ nanoparticles by femtosecond laser ablation in liquid,» *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 507, p. L43–L46., 2010.
- [18] J. Byskov-Nielsen y P. Balling, «Laser structuring of metal surfaces: Micro-mechanical Interlocking,» *Applied Surface Science*, nº 255, p. 5591, 2009.
- [19] G. Agricola, «De Natura Fossilium,» *Mineralogical society of America*, p. 178, 1955.
- [20] «Handbook of Mineralogy,» [En línea].
- [21] N. García, Y. H. Kao y M. Strongin, «Galvanomagnetic studies of bismuth films in quantum sixe effect region,» *Physical Review Letters*, vol. 5, pp. 2029-2039, 1972.
- [22] N. N. Greenwood y A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, 2 ed., Oxford: Butterworth - Heinemann, 1997.
- [23] M. C. Osorio, *Síntesis y Carcterización de nanotubos monocapa, nanotubos multicapa y nanopartículas de bismuto obtenida mediante irradiación de microondas*, Nuevo León: Tesis: Doctor en Ingeniería Física Industrial, 2011.
- [24] H. Suzuki y Y. Matano, *Organobismuth chemistry*, Elsevier, 2001, p. 8.
- [25] C. R. Hammond, «The Elements,» de *Handbook of Chemistry and Physics*, CRC press., 2004.
- [26] M. C. S. F. 2. U.S. Geological Survey, «2014 USGS Mineral Yearbook: Bismuth,» 2014. [En línea]. Available: <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/bismuth/mcs-2014-bismu.pdf>.
- [27] M. Drache, P. Roussel y J. P. Wingnacourt, «Structures and oxide mobility in Bi–Ln–O materials: Heritage of Bi₂O₃,» *Chemical Reviews*, pp. 80-96, 2007.

- [28] L. G. Sillen, «X-Ray studies on bismuth trioxide,» *Ark. Kemi. Mineral Geol*, vol. 12 A, nº 18, pp. 1-15, 1937.
- [29] G. Malmros, «The crystal structure of α -Bi₂O₃,» *Acta Chem. Scand.*, vol. 24, nº 2, pp. 384-396, 1970.
- [30] G. Gattow y H. Schroeder, «Bismuth Oxides: III,» *Z. Anorg. Allg. Chem*, vol. 328, nº 1-2, pp. 176-189, 1962.
- [31] A. A. Zavyalova y R. M. Imanov, «Structure of β -Bi₂O_{2.5} thin films,» *Sov. Phys. Crystallogr.*, vol. 16, nº 3, pp. 437-439, 1971.
- [32] W. Schumb y E. Rittner, «Polymorphism of bismuth trioxide,» *J. Am. Ceram. Soc*, vol. 65, pp. 1055-1060, 1943.
- [33] E. Levin y C. Mc Daniel, «Heats of transformations in bismuth oxide by differential thermal analysis,» *J. Res. Natl. Bur. Stand: A. Phys. Chem.*, vol. 69A, nº 3, pp. 237-243, 1965.
- [34] C. Rao, G. Subba Rao y S. Ramdas, «Phase transformations and Electrical Properties of Bismuth Sesquioxide,» *J. Phys. Chem.*, vol. 75, nº 5, pp. 672-675, 1969.
- [35] B. Aurivillius y G. Malmros, «Crystal structure of β -Bi₂O₃,» *Trans. R. Inst. Technol. Stockholm*, nº 291, p. 3, 1972.
- [36] B. Begemann y M. Jansen, «Bi₄O₇, the first defined binary bismuth (III, V)-oxide,» *J. Less-Common Met.*, vol. 156, pp. 123-135, 1989.
- [37] A. Peigney y A. Rousset, «Phase transformations and melting effects during the sintering of bismuth-doped zinc oxide powders,» *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 79, nº 8, pp. 2113-2126, 1996.
- [38] H. A. Harwig, «On the structure of bismuthsesquioxide: the α , β , γ and δ -phase,» *Z. Anorg. Allg. Chem*, vol. 444, pp. 151-166, 1978.
- [39] D. C. Craig y N. C. Stephenson, «Structural studies of some body-centred cubic phases of mixed oxides involving Bi₂O₃: The structures of Bi₂₅FeO₄₀ and Bi₃₈ZnO₆₀,» *J. Solid State Chem.*, vol. 15, nº 1, pp. 1-8, 1975.
- [40] J. F. Carlin, «2008 USGS Minerals Yearbook: Bismuth,» 09 09 2010. [En línea]. Available: <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/bismuth/myb1-2008-bismu.pdf>.
- [41] J. Krüger, P. Winkler, E. Lüderitz, M. Lück y H. U. Wolf, «Bismuth, Bismuth Alloys and Bismuth Compounds,» de *Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH, 2003.

- [42] J. Lohse, S. Zang, R. Grob, Gensch y C. Otto, «Adaptation to Scientific and Technical Progress of Annex II 2000/53/EC,» 11 09 2009. [En línea]. Available: http://rohs-elv.exemptions.oeko.info/fileadmin/user_upload/Background/Final_report_ELV_Annex_II_revision.pdf.
- [43] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, X. Sun, Z. Zhang, S. B. Cronin y T. Koga, «Low dimensional thermoelectric materials,» *Physics of the Solid State*, pp. 679 - 682, 1999.
- [44] L. D. Hick y M. S. Dresselhaus, «Thermoelectric figure of merit of a one-dimensional conductor,» *Physical Review B*, pp. 16631-16634, 1993.
- [45] T. Koga, T. C. Harman, S. B. Cronin y M. S. Dresselhaus, «Mechanism of the enhanced thermoelectric power in (111)-oriented n-type PbTe/Pb_{1-x}EuxTe multiple quantum wells,» *Physical Review B*, pp. 14286-14293, 1999.
- [46] D. Velasco-Arias, D. Díaz, P. J. Santiago, L. Rendon-Vazquez y R. Sato-Berru, «Obtención y caracterización de nanoestructuras de bismuto cero-valente, óxido de bismuto y molibdato de bismuto, por métodos coloidales,» 2010.
- [47] T. D. Golding, J. A. Dura, H. Wang, J. T. Zborowski, A. Vigliante, H. C. Chen, J. H. Miller y J. R. Meyer, *Semiconductor Science and Technology*, p. 117, 1993.
- [48] H. A. R. Zalzalá, B. Y. Muhson y A. Muhnad, «Studing Optical and Electrical Properties of Bi₂O₃ Thin Filam for Optoelectronic Applications,» *Journal of Al-Nahrain University*, vol. 15, nº 1, pp. 80-82, 2012.
- [49] M. S. Dresselhaus, Z. Zhang, X. Sun, J. Ying, J. P. Heremans, G. Dresselhaus y G. Chen , «Thermoelectric materials,» *Materials Reserch* , p. 215, 1998.
- [50] P. Shih y I. Shin, «A study of the size effect on the temperature-dependent resistivity of bismuth nanowires with rectangular cross-sections,» *Nanotechnology*, vol. 15, p. 1489, 2004.
- [51] T. Hyodo, E. Kanazawa, Y. Takao, Y. Shimizu y M. Egashira, «H₂ sensing properties and mechanism of Nb₂O₅-Bi₂O₃ varistor-type gas sensors,» *Electrochemistry*, p. 24, 2002.
- [52] Z. N. Adamian, H. V. Abovian y V. M. Aroutiounian, «Smoke sensor on the base of Bi₂O₃ sesquioxide,» *Sens. Actuators B*, pp. 241-243, 1996.
- [53] Y. Chen, R. Gong, W. Zhang, X. Xu, Y. Fan y W. Liu, «Synthesis of single-crystalline bismuth nanobelts and nanosheets,» *Mater. Lett.*, vol. 59, pp. 909-911, 2005.
- [54] R. Fu., S. Xu, Y. N. Lu y J. J. Zhu, «Synthesis and Characterization of Triangular Bismuth Nanoplates,» *Cryst. Growth Des.*, vol. 5, pp. 1379-1385, 2005.

- [55] . K. Stevens, K. Cheong, D. Knowles, N. Layco, A. Ayes, J. Partridge, S. Brown y S. Hendy, «Electron microscopy of bismuth building blocks for self-assembled nanowires,» *Curr. Appl. Phys.*, vol. 6, pp. 453-456, 2006.
- [56] L. Gao , H. Lu, S. Li y Z. X. Guo , «Size- and charge-dependent geometric and electronic structures of Bi_n (Bi(-)n) clusters (n=2-13) by first-principles simulations,» *J. Chem. Phys.*, vol. 128, pp. 1-9, 2008.
- [57] Y. Bisrat, Z. Luo, D. Davis y D. Lagoudas, «Highly ordered uniform single-crystal Bi nanowires: fabrication and characterization,» *Nanotechnology*, vol. 18, p. 395601, 2007.
- [58] J. Wang, X. Wang, Q. Peng y Y. Li , «Synthesis and Characterization of Bismuth Single-Crystalline Nanowires and Nanospheres,» *Inorg. Chem*, vol. 4, pp. 7552-7556, 2004.
- [59] L. Balan, «Synthesis of metal/polymer nanocomposite by UV-radiation curing,» *European Polymer J.*, vol. 42, nº 12, pp. 3180-3189, 2006.
- [60] L. Balan, D. Billaud, Y. Fort y J. Ghanbaja, «A new synthesis of ultrafine nanometre-sized bismuth particles,» vol. 18, nº 8, pp. 940-944, 2004.
- [61] G. Zhong, . H. Zhou, J. Zhang y Y. Jia, «A simple method for preparation of Bi and Sb metal nanocrystalline particles,» *Mater. Lett.*, vol. 59, pp. 2252-2256, 2005.
- [62] . Q. Wang, D. Cao y Q. Chen, «Growth of dendritic bismuth microspheres by solution-phase process,» *Mater. Lett.*, vol. 61, nº 14, pp. 3037-3040, 2007.
- [63] Y. Gao, H. Niu, C. Zeng y Q. Chen, «Preparation and characterization of single-crystalline bismuth nanowires by a low-temperature solvothermal process,» *Chem. Phys. Lett.*, vol. 367, pp. 141-144, 2003.
- [64] T. Ould-Ely, J. Thurston , A. Kumar, M. Respaud, W. Guo, C. Weidenthaler y K. Whitmire, «Wet-Chemistry Synthesis of Nickel-Bismuth Bimetallic Nanoparticles and Nanowires,» *Chem. Mater.*, vol. 17, pp. 4750-4754, 2005.
- [65] . S. Park, K. Kang , W. Han y . T. Vogt, «Synthesis and characterization of Bi nanorods and superconducting NiBi particles,» *J. Alloys and Compounds*, vol. 400, pp. 88-91, 2005.
- [66] G. W. Keulks, J. L. Hall, C. Daniel y K. Suzuki, «The catalytic oxidation of propylene,» *Journal of Catalysis*, pp. 79-97, 1974.
- [67] G. F. Baxter, *Chem. Brit.*, p. 445, 1992.
- [68] R. Hernandez-Delgadillo, D. Velazco-Arias, D. Díaz, K. Arevalo-Niño, M. Garza-Enriquez, M. A.

De la Garza-Ramos y C. Cabral-Romero , «Zerovalent bismuth nanoparticles inhibit *Streptococcus mutans* growth and formation of biofilm,» ??, pp. 2109-2113, 2012.

- [69] G. A. Ozin, A. C. Arsenault y . L. Cademartiri, «Nanochemistry: a chemical approach to nanomaterials,» *Royal Society of Chemistry*, 2008.
- [70] R. Joerger , T. Klaus y C. Granqvist, «Biologically produced silver-carbon composite materials for optically funcional thin film coating,» *Adv. Mater.*, vol. 12, pp. 407-409, 2000.
- [71] S. S. Shankar, A. Ahmad, R. Parsrichaa y M. Sastry, «bioreduction of chloroaurate ions by geranium leaves and its endophytic fungus yields gold nanoparticles of differents shapes,» *J. Matter. Chem.*, vol. 13, pp. 1822-1826, 2003.
- [72] J. Gardea-Torresday, K. Tiemman, G. Gamez, K. Dokken, S. Tehuacanero y J. M. Yacaman, «Multiple twinned gold nanorods grown by bioreduction technique,» *J. Nanoparticles Res*, vol. 3, pp. 475-481, 2002.
- [73] J. Huang, «Biosynthesis of silven and gold nanoparticles by novel sundried *Cinnamomum camphora* leaf,» *Nanotechnology*, vol. 18, pp. 104-115, 2007.
- [74] J. Eds. Miller y J. R. Haglung, *Laser Ablation of Electronic Materials: Basic Mechanisms and Applications.*, Berlin: Springer-Verlag, 1991.
- [75] D. Chrisey y G. Hubler , *Pulsed laser deposition of thin solid films.*, New York: Wiley-Interscience, 1994.
- [76] Yang, G. W., «Laser ablation in liquids: Applications in the synthesis of nanocrystals,» *Prog. Mater. Sci.*, pp. 648-698, 2007.
- [77] J. E. Itina, *J. Phys. Chem. C*, vol. 115, pp. 5044-5048, 2011.
- [78] V. Amendola, G. Mattei, C. Cusan, M. Prato y M. Meneghetti, *Synth. Met.*, pp. 283-286, 2005.
- [79] H. Wang, A. Pyatenko, K. Kawaguchi, X. Li, Z. Swiatkowska-Warkocka y N. Koshizaki, *Chem.*, pp. 6505-6508, 2010.
- [80] T. Asahi, T. Sugiyama y H. Masuhara, «Laser Fabrication and Spectroscopy of Organic Nanoparticles,» *Accounts of Chemical research*, vol. 41, pp. 1790-1798, 2008.
- [81] D. Werner, T. Ueki y S. Hashimoto , «Methodological improvement in pulsed laser-induced size reduccion of aqueous colloidal gold nanoparticles by applying high pressure,» *Journal of Physical Chemistry* , pp. 5482-5491, 2012.

- [82] L. V. Zhigilei, Z. Lin y D. S. Ivanov, «Atomistic modeling of short pulse laser ablation of metals: Connections between melting, spallation, and phase explosion,» *J. Phys. Chem.*, pp. 11892-11906, 2009.
- [83] H. Ushida, N. Takada y K. Sasaki, «Diagnostics of liquid-phase laser ablation plasmas by spectroscopic methods,» *J. Phys*, p. 563, 2007.
- [84] G. W. Yang, «Laser ablation in liquids: Applications in the synthesis of nanocrystals,» *Progress in Materials Science*, pp. 648-698, 2007.
- [85] P. P. Patil, D. M. Phase, S. A. Kulkarni, S. V. Ghaisas, . S. K. Kulkarni, . S. M. Kanetkar y S. B. Ogale, «Pulsed-Laser-Induced Reactive Quenching at a Liquid-Solid Interface: Aqueous Oxidation of Iron,» *PHYSICAL REVIEW LETTERS*, vol. 58, nº 3, 1987.
- [86] S. B. OGALE, «PULSED-LASER-INDUCED AND ION-BEAM-INDUCED SURFACE SYNTHESIS AND MODIFICATION OF OXIDES, NITRIDES AND CARBIDES,» *Thin Solid films* , vol. 163, pp. 215-227, 1988.
- [87] L. Berthe, R. Fabbro, . P. Peyre, . L. Tollier y E. Bartnicki, «Shock waves from a water-confined laser-generated plasma,» *Journal of Applied Physics*, vol. 82, nº 2826, 1997.
- [88] . P. Peyre, L. Berthie, . X. Scherpereel y R. Fabbro, «Laser-shock processing of aluminium-coated 55C1 steel in water-confinement regime, characterization and application to high-cycle fatigue behaviour,» *JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE*, vol. 33, pp. 1421-1429, 1998.
- [89] O. Yavas, P. Leiderer, H. K. Park, C. P. Grigoropoulos, C. C. Poon y A. C. Tam, «Enhanced acoustic cavitation following laser-induced bubble formation: Long-term memory effect,» *Phys. Rev. Lett.*, vol. 72, nº 2021, 28 03 1994.
- [90] O. Yavas , P. Leiderer, H. K. Park, C. P. Grigoropoulos, C. C. Poon, W. P. Leung, N. Do y A. C. Tam, «Optical and Acoustic Study of Nucleation and Growth of Bubbles at a Liquid-Solid Interface Induced by Nanosecond-Pulsed-Laser Heating,» *Appl. Phys. A*, vol. 58, pp. 407-415, 1994.
- [91] T. Sakka, M. Iwasaki y Y. Ogata, «Rotational isomerism of molecules in condensed phases,» *J. Chem. Phys.*, vol. 95, nº 2688, 1991.
- [92] T. Sakka, K. Saito y Y. H. Ogata, «Emission spectra of the species ablated from a solid target submerged in liquid: vibrational temperature of C₂ molecules in water-confined geometry,» *Applied Surface Science*, vol. 197, pp. 246-250, 2002.
- [93] K. Saito, K. Takatani, T. Sakka y Y. H. Ogata, «Observation of the light emitting region produced by pulsed laser irradiation to a solid–liquid interface,» *Applied Surface Science*, vol.

197, pp. 56-60, 2002.

- [94] N. R. Council, «Programas de lubricación y tribología. Canadian Institute for Petroleum Industry Development,» CIPID , Canada, 1997.
- [95] E. Mundi, Los lubricantes y sus aplicaciones., Editorial interciencia, 1972.
- [96] O. Rohr, «Bismuth- the new ecological green metal,» *industrial lubrication and tribology*, vol. 54, nº 4, pp. 153-164, 2002.
- [97] Cubalub, Shell Aditives, Cuba, 1996.
- [98] W. Durant y L. Teintze, «World-wide supply and demand of lubricants,» *NPRA Annual Meeting*, Vols. %1 de %2AM-911, 1991.
- [99] E. Dean y G. Davis, «Viscosity variations of oils with temperature,» *Chemical and Metallurgical Engineering*, vol. 36, p. 618–619, 1929.
- [100] CONCAWE, «The use of the dimethyl sulphoxide (DMSO) extract by the IP 346 method as an indicator of the carcinogenicity of lubricant base oils and distillate aromatic extracts.,» CONCAWE , 1994.
- [101] D. 51350, «Determination of Shear Stability of Polymer containing lubricating oils by the shell four ball tester.,» p. s.n., 1996.
- [102] A. D2266, «Standar test method for wear preventive characteristics of Lubricating grease,» 2001.
- [103] D. ASTM, «Standar method for measurement of extreme-pressure properties of lubricating fluids,» 2003.
- [104] H. Zeng , X.-W. Du, S. C. Singh , S. Yang, J. He y W. Cai, «Nanomaterials via Laser Ablation/Irradiation in Liquid: A Review,» *Adv. Funct. Mater.*, vol. 22, pp. 1333-1353, 2012.
- [105] S. Sethi y A. Thölen, «A TEM STUDY OF OXIDES FORMED ON ULTRAFINE Fe, Cr AND Fe-Cr PARTICLES,» *NANOSTRUCTURED MATERIALS*, vol. 2, pp. 615-622, 1993.
- [106] W. Z. Wang, B. Poudel, Y. Ma y . Z. F. Ren, «Shape Control of Single Crystalline Bismuth Nanostructures,» *J. Phys. Chem. B* , vol. 110, pp. 25702-25706, 2006.
- [107] . Y. Wang, . B. Hong y K. Kim, «Size Control of Semimetal Bismuth Nanoparticles and the UV-Visible and IR Absorption Spectra,» *J. Phys. Chem. B.*, nº 109, pp. 7067-7072, 2005.

- [108] S. W. Liu, «An investigation of the tribological behaviour of surface-modified ZnS nanoparticles in liquid paraffin,» *Wear*, nº 238, p. 120–124, 2000.
- [109] D. Velasco-Arias, I. Zumeta-Dubé, D. Díaz, P. Santiago-Jacinto, V. F. Ruiz-Ruiz, S. E. Castillo-Blum y L. Rendón, «Stabilization of Strong Quantum Confined Colloidal Bismuth Nanoparticles, One-Pot Synthesized at Room Conditions,» *J. Phys. Chem*, vol. 116, p. 14717–14727, 2012.
- [110] A. Torres, E. López, A. García , U. Ortiz y M. J. Yacamán , «Elaboración de nanopartículas metálicas y bimetálicas mediante debastado iónico.,» *Ingenierías*, vol. 9, pp. 34-40, 2008.
- [111] L. Suna , X. Taoa, Y. Zhaoa y Z. Zhan, «Synthesis and Tribology Properties of Stearate-Coated Ag Nanoparticles,» *Tribol. Trans.*, vol. 53, nº 2, 2010.
- [112] L. Suna, X. Taoa, Y. Zhaoa y Z. Zhan, «Synthesis and Tribology Properties of Stearate-Coated Ag Nanoparticles,» *Tribol. Trans.*, vol. 53, nº 2, pp. 174-178, 2010.
- [113] M. Sastry, A. Ahmad, M. I. Khan y R. Kumar , «Biosynthesis of metal nanopaticles using fungi actinomycete,» *Curr. Sci.* , vol. 85, pp. 162-170, 2003.
- [114] R. M. Mortier, M. F. Fox y S. T. Orszulik, *Chemistry and Technology of Lubricants*, Springer, 2010.
- [115] N. Mntungwa, V. Rajasekhar Pullabhotl y N. Revaprasadu, «A simple route to bismuth nanoparticles in the form of dots, branched nanorods and self assembled cubes,» *MaterialsLetters*, 2012.
- [116] S. S. Mao, X. Mao, R. Greif y R. E. Russo, «Initiation of an early-stage plasma during picosecond laser ablation of solids,» *Applied Physics Letters*, vol. 77, p. 2464, 2000.
- [117] L. Leontie , M. Caraman, M. Alexe y C. Harnagea, «Structural and optical characteristics of bismuth oxide thin films,» *Surface Science*, p. 480–485, 2002.
- [118] L. Leontie, M. Camaran, M. Delibas y G. I. Rusu, «Optical properties of bismuth trioxide thin films,» *Materials Research Bulletin*, pp. 1629-1637, 2001.
- [119] J. Krüger, P. Winkler, E. Lüderitz, M. Lück y H. U. Wolf, «Bismuth, Bismuth Alloys, and Bismuth Compounds,» de *Encyclopedia of industrial Chemistry* , Weinheim, Wiley - VCH, 2003, p. 171.
- [120] A. Jiménez, «Bismuto,» 2014. [En línea]. Available: <http://www.uam.es/docencia/elementos/spV21/sinmarcos/elementos/bi.html>.

- [121] Q. Jianhua, «Study on Lubrication Properties of Modified Nano ZnO in Base Oil,» *Lubrication Research*, vol. 13, nº 3, pp. 69-73, 2011.
- [122] H. A. Harwig y A. G. Gerads, «The polymorphism of bismuth sesquioxide,» *Thermochimica*, vol. 28, pp. 121-131, 1079.
- [123] J. Guerrero , Formación del grano nanométrico en los productos de aleado mecánico., México D.F.: ESIQIE-IPN, 1999, pp. 2-6.
- [124] A. Gasperini, *Estudo do Processo de Formação de Nanopartículas de GeSi em matriz de sílica por técnicas de luz síncrotron*, Instituto de Física Gleb Wataghin UNICAMP, 2011.
- [125] J. L. Gardea-Torresdey , J. G. Parsons, E. Gómez , J. Peralta-Videa, H. E. Troiani y J. M. Yacaman, «Alfalfa Sprouts: A natural Source for the Synthesis of Silver Nanoparticles,» *Langmuir* , vol. 19, nº 4, pp. 1357-1361, 2003.
- [126] J. Fu, Y. Liu, P. Gu, D. Tang, Z. Lin , B. Yao y S. Wen, «Spectroscopic characterization on the biosorption and bioreduction of Ag (I) y lactobacillus sp. A09,» *Acta Phis. -Chim. Sci.* , vol. 16, pp. 779-782, 2000.
- [127] J. FANG, . K. L. STOKES, W. L. ZHOU, J. A. WIEMANN, J. DAI y . C. J. O'CONNOR, «COLLOIDAL BISMUTH NANOPARTICLES: SYNTHESIS AND UV-VIS ABSORPTION».
- [128] J. Fang, K. L. Stokes y J. A. Wiemann, «Microemulsion-processed bismuth nanoparticles,» *Materials Science and Engineering B*, vol. 83, pp. 254-257, 2001.
- [129] L. Escobar-Alarcon, Ablación láser de óxidos: Síntesis y caracterización de películas delgadas, Toluca: Tesis Doctorado UAEM, 1999.
- [130] S. B. Cronin, Y. M. Lin, O. Rabin, M. R. Black, J. Y. Ying y M. S. Dresselhaus, «Making electrical contacts to nanowires with a thick oxide coating,» *Nanotechnology*, pp. 653-658, 2002.
- [131] J. A. Creighton y G. E. Desmond , «Ultraviolet-visible absorption spectra of the colloidal metallic elements,» *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, vol. 87, nº 24, p. 3881 – 3891, 1991.
- [132] K. A. Connors, Curso de análisis farmacéutico, Barcelona: REVERTÉ S.A., 1986.
- [133] D. B. Chrisey y G. K. Hubler, Pulsed Laser Deposition of Thin Films, New York: Jhon Wiley & Sons, 1994.
- [134] . D. Chrisey y G. Hubler, Pulsed Laser Deposition of Thin Films, New York: John Wiley & Sons, 1994.

- [135] J. Chen, L. Wu y L. Chen, «Syntheses and characterizations of bismuth nanofilms and nanorhombuses by the structure-controlling solventless method,» *Inorg. Chem.*, vol. 46, pp. 586-591, 2007.
- [136] S. Changrong, L. Hai-Tao y M. Jia , «Bismuth nanotubes: Potential semiconducting nanomaterials,» *Nanotechnology*, vol. 13, pp. 746-749, 2002.
- [137] BSCCO, «National High Magnetic Field Laboratory,» 19 01 2010. [En línea]. Available: <http://www.magnet.fsu.edu/magnettechnology/research/asc/research/bocco.html>.
- [138] L. Black y Dresselhaus, «Indirect L to T point optical transition in bismuth nanowires,» *Physical Review B*, p. 165117, 2009.
- [139] D. Bhattacharya y R. K. Gupta , «Nanotechnology and potential of microorganisms,» *Critical Reviews in Biotechnology* , vol. 25, pp. 199-204, 2005.
- [140] J. W. Antony, R. A. Bideaux, K. W. Bladh y M. C. Nichols, «Bismuth,» de *Handbook of mineralogy*, vol. 2, California, Mineral Data Publishing, 1995, pp. 6-9.
- [141] C. Zou, Y. Gao , B. Yang y Q. Zhai, «Melting and under cooling of bismuth nanocrystals by solvothermal synthesis,» *Physica B* , vol. 404, p. 4045–4050, 2009.
- [142] S. Sepulveda-Guzman, N. Elizondo-Villarreal, D. Ferrer, A. Torres-Castro, X. Gao, J. P. Zhou y M. Jose-Yacaman, «In situ formation of bismuth nanoparticles through electron-beam irradiation in a transmission electron microscope,» *Nanotechnology* , vol. 18, p. 335604, 2007.
- [143] W. T. Nichols, . T. Sasaki y N. Koshizaki, «Laser ablation of a platinum target in water. II. Ablation rate and nanoparticle size distributions,» *J. Appl. Phys.*, vol. 100, p. 114912, 2006.
- [144] M. A. Gondal, T. A. Saleh y Q. Drmish, «Optical Properties of Bismuth Oxide Nanoparticles Synthesized by Pulsed Laser Ablation in Liquids,» *Science of Advanced Materials*, vol. 4, pp. 507-510, 2012.
- [145] «Synthesis and Characterization of Triangular Bismuth Nanoplates,» *Cryst. Growth Des.*,.