



Nanomateriales: métodos de síntesis

Nanomaterials: Synthesis Methods

Nanomateriais: métodos de síntese

Johnny Marlon Borja-Borja ^I
jhonny.borja@epoch.edu.ec
<https://orcid.org/0000-0002-3708-0126>

Byron Stalin Rojas-Oviedo ^{II}
stalinrojas_96@hotmail.com
<https://orcid.org/0000-0003-2415-6205>

Correspondencia: jhonny.borja@epoch.edu.ec

Ciencias económicas y empresariales
Artículo de investigación

***Recibido:** 20 de mayo de 2020 ***Aceptado:** 27 de junio de 2020 * **Publicado:** 15 de agosto de 2020

- I. Maestría en Ingeniería Química, Ingeniero Químico, Docente Investigador, Escuela Superior Politécnica de Chimborazo Riobamba, Ecuador
- II. Magíster en Farmacia Clínica y Hospitalaria, Bioquímico Farmacéutico, Docente Investigador. Escuela Superior Politécnica de Chimborazo, Riobamba, Ecuador

Resumen

La nanotecnología es una ciencia nueva, que ha venido tomando auge durante las últimas décadas, la cual se basa en el estudio, síntesis, caracterización y aplicación de materiales nano particulados con propiedades bien definidas. Los métodos de síntesis son muy variados y van a depender de la plantilla inicial, de las propiedades que se requiere que posea el nanomaterial y las aplicaciones para los cuales está destinado. En este trabajo investigativo de revisión bibliográfica abordaremos temas referentes a los diferentes y más comunes métodos de síntesis aplicados para la obtención de nanomateriales, las condiciones operativas a las cuales debemos trabajar y algunas recomendaciones que se debe tener en consideración para obtener nanopartículas con una elevada cristalización y pureza.

Palabras claves: Nanomateriales; nanopartículas; plantilla; síntesis.

Abstract

Nanotechnology is a new science, which has been booming over the last few decades, which is based on the study, synthesis, characterization and application of nanoparticulate materials with well-defined properties. The synthesis methods are very varied and will depend on the initial template, the properties that are required to possess the nanomaterial and the applications for which it is intended. In this research work of bibliographic review we will address topics related to the different and most common methods of synthesis applied for the obtaining of nanomaterials, the operational conditions to which we must work and some recommendations that must be taken into consideration in order to obtain nanoparticles with a high crystallization and purity.

Keywords: Nanomaterials; nanoparticles; template; synthesis.

Resumo

A nanotecnologia é uma ciência nova, que vem ganhando impulso nas últimas décadas, que se baseia no estudo, síntese, caracterização e aplicação de materiais nanoparticulados com propriedades bem definidas. Os métodos de síntese são muito variados e dependem do modelo inicial, das propriedades que o nanomaterial deve ter e das aplicações a que se destina. Neste trabalho de pesquisa de revisão bibliográfica abordaremos questões relacionadas aos diferentes e mais comuns métodos de síntese aplicados na obtenção

de nanomateriais, as condições operacionais nas quais devemos trabalhar e algumas recomendações que devem ser levadas em consideração para a obtenção de nanopartículas com alta cristalização. e pureza.

Palavras-chave: Nanomateriais; nanopartículas; modelo; síntese

Introducción

La denominación nanomateriales proviene del prefijo griego “nano” significa “enano” refiriéndose a estructuras que comprenden a las mil millonésimas parte de algo. La ciencia que se encarga del estudio de estos nanomateriales o nanopartículas se denomina “nanotecnología”, la misma que aborda el estudio, diseño, síntesis, clasificación, aplicación de estos en aparatos y sistemas funcionales, a través de la manipulación, control y explotación de las propiedades de la materia a nano-escala.

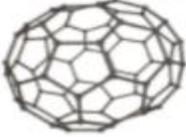
La nanotecnología se ha ido desarrollando en diversas áreas siendo las de mayor relevancia el estudio de las nanopartículas (NPs) las cuales se espera que posean características y propiedades únicas, tales que puedan ser utilizadas en las áreas como la electrónica, la medicina (el suministro controlado de medicamentos), la catálisis (como referente la nanocatálisis, fotocatalisis), los cosméticos, los alimentos, la separación, el transporte de fluidos, y almacenamiento de gases, compuestos orgánicos, control de contaminantes, almacenamiento de energía, entre otros.

La clasificación de los nanomateriales va a depender de las dimensiones y propiedades que éstos posean, estableciéndose así cuatro categorías importantes: 0D, 1D, 2D y 3D, indicando de esta manera el espacio de forma ordenada que forman éstos bloques como se visualiza en la Figura 1.

La síntesis y caracterización de nanopartículas constituye una importante área de investigación en la actualidad, para lo cual se han investigado y desarrollado diversos métodos que simulan las condiciones ambientales, logrando sintetizar en los laboratorios nanopartículas de acuerdo con la plantilla inicial y a la aplicación que se dará a la misma. La eficiencia de estos métodos se ve reflejado en la pureza y cristalinidad que presentan las nanopartículas las cuales se determina a través de procesos de caracterización como son análisis de difracción de rayos X (XRD), SEM, TEM, Adsorción atómica, determinación de la porosidad, entre otras.

En este trabajo investigativo se revisará el principio de funcionamiento de algunos métodos de síntesis, las variables a controlar y las condiciones operativas para obtener nanopartículas de elevada pureza.

Figura 1. Tipos de nanomateriales

Estructura	Nanomateriales
<p>Cero dimensional 0D</p> 	<ul style="list-style-type: none"> - Fullerenos - Partículas coloidales - Puntos cuánticos (Qdots) - Nanoclusters - Nanopartículas de Au y Ag
<p>Uni dimensional 1D</p> 	<ul style="list-style-type: none"> - Nanocables y nanofibras - Nanotubos - Nanovarillas - Fibras poliméricas
<p>Bi-dimensional 2D</p> 	<ul style="list-style-type: none"> - Monocapas - Nanorrecubrimiento - Películas poliméricas (nano) - Superficies espesor <100nm - Películas multicapa
<p>Tri-dimensional 3D</p> 	<ul style="list-style-type: none"> - Materiales nanoestructurales - Policristales - Nanobolas - Nanobobinas - Nanoflores

Métodos de síntesis

Al hablar de métodos de síntesis nos referimos al conjunto de operaciones y procedimientos detallados en un protocolo que se deben llevar a cabo en el laboratorio para obtener nanopartículas de elevada cristalinidad y pureza, los cuales han sido redactados y elaborados en base a la experiencia y resultados obtenidos de diferentes trabajos investigativos.

A continuación, se detallan los métodos más comunes utilizados por centros de investigación.

Métodos sintéticos

Los métodos sintéticos se caracterizan por que dentro de sus procesos incluyen procedimientos y reacciones químicas controladas, los métodos más comunes que podemos encontrar en la producción de nanomateriales son:

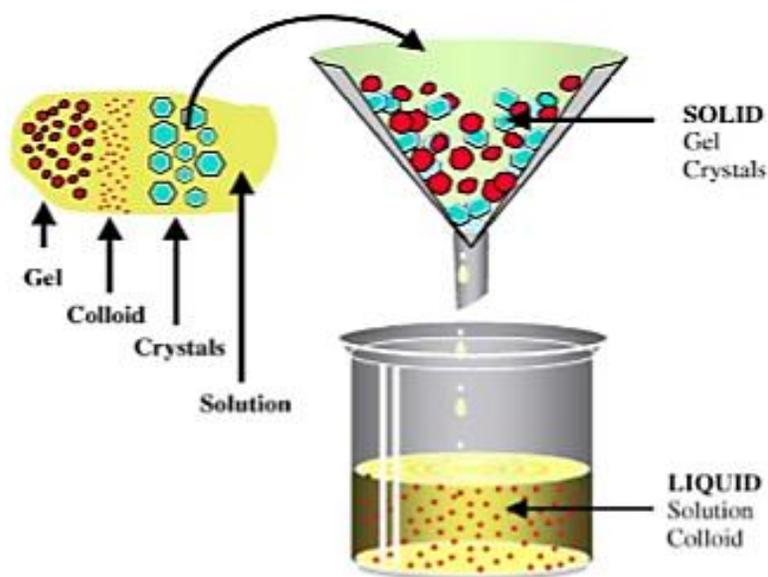
Método Sol-gel

Estos métodos se utilizan en general para la preparación de zeolitas. Las cuales se sintetizan por el método sol-gel en soluciones acuosas, herméticamente aseguradas debido a la presión que genera la propia mezcla, acompañado de un tratamiento hidrotérmico con temperaturas que van desde la temperatura ambiente hasta 300oC.

a. Principios de funcionamiento

Como se evidencia en la Figura 2. El esquema que sigue el método sol gel parte de la homogenización de los reactivos, solventes o aditivos que intervengan en el proceso, el cual se da a temperatura ambiente y utilizando un agitador magnético para evitar aglomeración en algún punto del recipiente. En algunas técnicas utilizan la siembra de cristales para acelerar el proceso de nucleación y rendimiento, pero por lo general la mezcla es trasvasada directamente a una autoclave de teflón que será sellada herméticamente dentro de una camisa de acero para evitar la fuga de gases por la sobrepresión generada por los gases derivados de la digestión, esta autoclave es sometida a un proceso hidrotérmico controlado por un periodo de tiempo de acuerdo al material que se sintetiza, a este punto entra en proceso la etapa de nucleación, crecimiento de los cristales y finalmente la precipitación, el precipitado obtenido es separado de la fase líquida a través de una filtración utilizando bombas al vacío o por medio de la fuerza centrífuga, el sólido obtenido es lavado con agua destilada, secado calcinado y caracterizado.

Figura 2. Esquemización del método sol-gel



b. Parámetros que controlan el método sol-gel

Química inicial: estamos hablando de la mezcla (gel/suspensión) de componentes iniciales de manera específica:

- La procedencia inicial de los reactivos, ya que la calidad o rendimiento puede variar dependiendo de la casa industrial de procedencia de los químicos utilizados.
- Radio molar, la cristalinidad va a depender del radio molar entre componentes principales.
- Tipo de solventes
- Aditivos
- Presencia de semillas, que ayudaran a acelerar los procesos de nucleación y crecimiento de los cristales.

Agitación de la mezcla inicial: para provocar un óptimo crecimiento y formación de los cristales se requiere que la mezcla inicial este completamente homogenizada, razón por la cual debemos asegurar que el mezclado sea correcto a medida que vamos adicionando los reactivos, evitando que no quede alguna zona sin homogenizar.

Tratamiento hidrotermal: ya que si las condiciones de temperatura no son adecuadas podemos provocar la alteración en la estructura del nanomaterial y por lo tanto una baja cristalinidad y eficiencia, pudiendo llegar a la no formación del producto deseado.

Método sólido

Este método se lleva a cabo en fase sólida, donde especies de subunidades químicas similares reaccionan y se asocian para formar una secuencia de moléculas que contienen las subunidades de fase sólida. Este método ha llamado la atención de manera particular en el área dedicada al estudio de reacciones de síntesis en paralelo ya que las reacciones se pueden controlar en tiempo real usando técnicas convencionales.

a. Secuencia del método

Para llevar a cabo este método de forma efectiva se debe seguir las siguientes consideraciones

- La reacción se debe llevar a cabo en un contenedor herméticamente sellado donde al interior se da la reacción orgánica secuencial de fase sólida que encierra partículas que

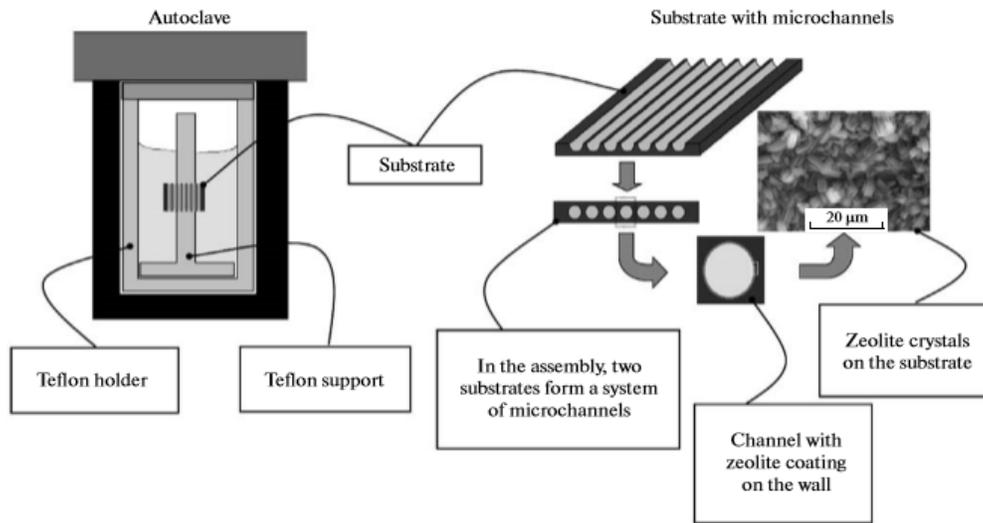
tienen subunidades selectivas enlazadas covalentemente que incluyen un grupo protector selectivamente extraíble unido covalentemente a un grupo funcional reactivo subunidad.

- La reacción comienza con la formación de las primeras subunidades y partículas que a través de los grupos funcionales van a dar lugar a las reacciones secuenciales, a lo que se lo conocería como proceso de iniciación.
- Con el avance de la reacción se va a dar la formación de grupos protectores los cuales van a ser eliminados para provocar la formación de un medio de síntesis que contenga subunidades ligadas que contienen partículas con grupos funcionales libres. Los cuales se van a mezclar con un exceso de subunidades idénticas y conocidas que van a contener (i) un grupo funcional capaz de reaccionar con los grupos reactivos libres de las subunidades ligadas a partículas, (ii) un segundo grupo funcional reactivo que es capaz de reaccionar durante la síntesis, pero está protegido de la reacción de este modo al estar unido covalentemente a un grupo protector selectivamente extraíble.
- Los grupos reactivos libres y funcionales mezclados reaccionan para formar enlaces covalentes formando productos de reacción ligados a partículas.
- Las subunidades que no reaccionan se separan de las subunidades acopladas para formar nuevos reactivos que contengan grupos funcionales libres para repetir nuevamente todo el proceso hasta obtener con identidad y características propias, donde (i) Los productos de reacción libre y cortados se separan de las partículas reaccionadas. (j) Los productos de reacción cortados libres se recuperan.

Método Hidrotérmico

El método hidrotérmico hace referencia a la síntesis por reacciones químicas en medios cerrados a temperaturas controladas y presión ambiental (Figura 3), siendo necesaria su aplicación en métodos específicos orientados a la síntesis y exploración de nuevos materiales.

Figura 3. Representación esquemática de una síntesis hidrotérmica para la obtención de zeolitas



Son métodos que se utilizan para mejorar la regularidad y uniformidad de la meso estructura de los nanomateriales a través del control de su morfología, tamaño de la partícula y la valencia elemental de los materiales sintéticos. Este tipo de métodos vienen en paralelo con los métodos sol-gel, una vez que se ha preparado la solución la aplicación de temperatura nos va a ayudar en la reorganización, crecimiento y cristalización de las nanopartículas. La temperatura normal a la que se someten estos métodos va desde los 80 hasta los 130oC, aunque en situaciones más rigurosas se puede emplear temperaturas de hasta 300oC, dependiendo del tipo de nanomaterial que se desee sintetizar y el tiempo de digestión empleado. A temperaturas superiores se ha observado se ha observado que durante el proceso se llevan a cabo otras reacciones que limitan la eficiencia y provocan que el nanomaterial obtenido no sea cristalino.

Método solvo-térmico

El método solvo-térmico es conocido por ser un proceso simple con condiciones medias de operación y con un buen rendimiento en la producción de materiales. Este procedimiento es llevado a cabo en solución acuosa sin plantillas de autoensamblaje pudiendo obtener nanomateriales de diferente tamaño variando las concentraciones. La síntesis solvo-térmica es un método en el cual las reacciones ocurren en un medio acuoso u orgánico a bajas temperatura (250 o C como promedio) y presiones generadas por el mismo medio, este método tiene la ventaja de solucionar algunos problemas que encontramos en otras síntesis como en la sol-gel. El desarrollo

solvo-térmico ofrece nanocristales monodispersos con un tamaño de grano pequeño y una superficie específica alta, maximizando el rendimiento en muchas aplicaciones.

Este rendimiento va a depender de las siguientes consideraciones.

- a. De inyectar primero una solución precursora directamente en un reactor de bomba precalentado, que no sólo garantiza una rápida nucleación (por lo tanto, partículas más pequeñas) sino que también minimiza la cantidad de tiempo y equipo necesarios para cada reacción.
- b. Para promover aún más los tamaños de grano fino a grandes áreas de superficie, la reacción se realiza a temperaturas relativamente bajas (140-300oC) utilizando tiempos de reacción cortos con el fin de minimizar el crecimiento del grano a través de la maduración de Ostwald.
- c. A más de estos parámetros se adoptan condiciones casi neutrales para fomentar la formación exclusiva del nanomaterial, garantizando un pH casi neutro, ya que puede darse la liberación iones en el medio de reacción creando así un ambiente ácido.

Método de oxidación directa

Las reacciones de oxidación directa son ligeramente exotérmicas, pudiendo realizarlas en pequeños reactores ya que son significativamente rápidas en relación con las reacciones de reforming. A diferencia de otras reacciones las de oxidación directa pueden tener tiempos superficiales de contacto de 10⁻² s o menos.

El desarrollo de este método parte de un reactor el cual es un tubo de cuarzo de 18 mm de diámetro interno en el que se colocan los monolitos catalíticos cilíndricos. El reactor está aislado con aislamiento de sílice-alúmina de alta temperatura fuera del tubo y escudos de radiación antes y después del catalizador dentro del tubo. Debido a las pérdidas de calor inevitables debido al tamaño del reactor este trabaja con un temperamento autotérmico de estado estacionario que sería de 50-100o menos que la temperatura de reacción adiabática. La composición de gas del producto es monitoreada por un cromatógrafo de gases y las temperaturas autotérmicas se miden utilizando un termopar cromo-alúmina situado inmediatamente después del monolito catalítico y antes del escudo de radiación aguas abajo.

Método de deposición química de vapor

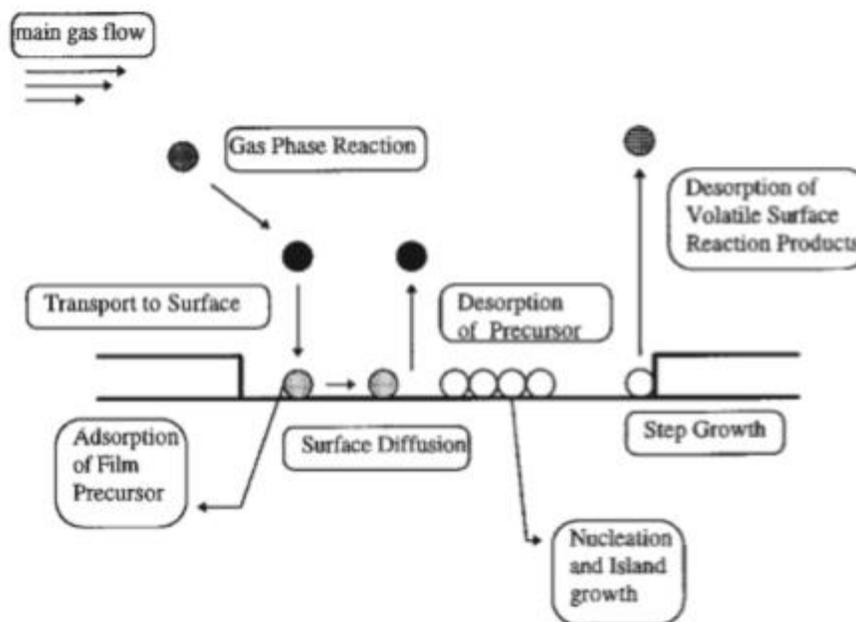
Conocido por sus siglas en inglés como CVD (Carbon Vapor Deposition) es un método de fácil control a través del cual se obtienen nanomateriales a base de carbono con una elevada cristalinidad y pureza(34), entre los más comunes tenemos los carbonos nano alótopos (CNA), en los cuales se incluye los fullerenos, nano-diamantes, grafenos, carbón nanotubos (CNT) entre otros(35).

El proceso de deposición química de vapor se realiza a través de un horno tubular estático donde estático, el mismo que es calentado a temperaturas que van desde los 500-1000°C en rampas de tiempo donde primero se deja pasar un gas inertizante por un lapso de 1 a 3h(36), transcurrido este tiempo se activan las válvulas de control para que pueda circular el agente precursor como por ejemplo el acetonitrilo o el etileno gaseoso, el periodo de deposición va a depender de la técnica utilizada y los precursores utilizados, al final se deja enfriar el horno bajo la circulación de inertizante, una vez finalizado el proceso de deposición se procede a lavar de manera repetida el material obtenido con ácidos que nos ayuden a eliminar trazas de material orgánico que pueda haber quedado.

a. Principio del método CVD

En la Figura 4, podemos visualizar el principio de funcionamiento del método CVD donde ocurre lo siguiente:

Figura 4. Representación esquemática de un proceso CVD



Se detallada de los pasos fisicoquímicos básicos en una reacción general CVD que se lleva a cabo en 6 pasos clave:

1. Evaporación y transporte de reactivos (precursores) en la región de flujo de gas a granel en el reactor;
2. Reacciones en fase gaseosa de precursores en la zona de reacción para producir productos intermedios reactivos y subproductos gaseosos;
3. Transporte masivo de reactivos a la superficie del sustrato;
4. Adsorción de los reactivos en la superficie del sustrato;
5. Difusión de la superficie a sitios de crecimiento, nucleación y reacciones químicas superficiales que conducen a la formación de la película;
6. Desorción y transporte masivo de fragmentos restantes de la descomposición lejos de la zona de reacción.

b. Parámetros de control

Los parámetros o variables que deben ser controlados dentro de un proceso de deposición química son:

Temperatura: las temperaturas altas garantizan una elevada grafitización dentro de las plantillas, lo que da como resultado una correcta cristalización y elevada pureza.

Plantillas: las plantillas deben ser cristales bien definidos para que, durante el proceso de deposición, éstas se completen en su totalidad, lo contrario sucede cuando tenemos plantillas con baja cristalinidad provocando que no se dé una deposición completa debido a la dificultad del gas para circular por estos poros, provocando un bajo rendimiento y baja calidad de las nanopartículas obtenidas.

Características del precursor: debemos tomar en consideración que el precursor sea completamente estable para que no se descomponga durante el proceso de evaporación que se lleva a elevadas temperaturas.

Descomposición limpia: el precursor debe estar en grado de descomponerse al momento de ocurrir la deposición sin generar impurezas que sean difíciles de eliminar con el posterior lavado con ácidos.

Compatibilidad del precursor: debe ser completamente compatible con los co-precursores.

Tiempo de vida útil: los nanomateriales producidos deben contar con un largo periodo de vida útil sin afectar la estabilidad bajo condiciones ambientales

Rendimiento del precursor: al momento de manufacturar a gran escala debe tener un gran rendimiento con bajos costos de inversión.

Seguridad: deben ser seguros o tener un bajo nivel de peligrosidad.

Método de deposición física de vapor

Conocido como PVD (Physical Vapour Deposition) trabaja a presión atmosférica.

Figura 5. Esquematización PVD para el crecimiento de cristales.



En la Figura 5 observamos que el método PVD se lleva a cabo en un convencional horno horizontal tubular. La base de funcionamiento del horno consiste en:

- Un tubo de cuarzo horizontal equipado con un sistema de burbujeo.
- El método trabaja a bajas temperaturas que van en rangos de 600 a 850oC con un óptimo funcionamiento.
- Luego de un previo calentamiento del horno tubular a una temperatura de reacción, se coloca un barco de cuarzo que contiene metal de interés, mismo que es cargado en la zona caliente del horno durante 10 minutos bajo el flujo N2. Luego de un periodo de tiempo se da la formación de los óxidos con elevada pureza y elevada cristalinidad que luego deben ser caracterizados.

Método de electrodeposición

Conocida comúnmente como deposición química o electrodeposición es utilizada para el crecimiento de materiales conductores eléctricos (metales, semiconductores y polímeros conductores). Estos métodos se basan en la síntesis de nanopartículas con elevada área superficial, elevada pureza y cristalinidad, alta capacidad específica. Son métodos que utilizan como plantilla y precursor del material deseado una membrana como el policarbonato o la

alúmina anódica. Donde, los poros de la plantilla se llenan por acción de las fuerzas capilares, campo eléctrico, fuerza centrífuga o deposición química de vapor. En este método se producen reacciones electroquímicas en la interfaz electrodo-electrolito, y las cargas se transportan a través de los depósitos.

La ventaja de los métodos de electrodeposición basados en plantillas es la capacidad de fabricar matrices de nano-hilos con alineación 1D con un tamaño uniforme.

La desventaja se da debido a que los nano-hilos sintetizados son comúnmente amorfos o policristalinos y porosos, limitando la posibilidad de nuevos estudios sobre microestructuras, propiedades y aplicaciones. Se aplica un recocido luego de la deposición a temperaturas elevadas para lograr una densidad e integridad mecánica deseadas. Debido a que una integridad mecánica deficiente y el recocido posterior a la deposición a menudo resultan en rotura, distorsión y aglomeración de los nano-hilos cultivadas.

La electrodeposición se llevó a cabo a un potencial de -0.3 Voltios. La membrana se coloca en el plano de un campo eléctrico giratorio durante la electrodeposición, el mismo que consta de dos pares de electrodos paralelos perpendiculares entre sí y separados por espaciadores de teflón. Si los dos pares de electrodos se colocan a lo largo del eje x e y, entonces la deposición se lleva a cabo a lo largo del eje z con la plantilla colocada en el centro de los cuatro electrodos que hacen los lados de un cuadrado. Se aplica un voltaje sinusoidalmente variable de un generador de señal a uno de los pares de electrodos de cobre paralelos. Una señal similar desplaza la fase por $\pi/2$ y aplicada a todos los electrodos con una frecuencia de 10 Hz la misma que puede variar de experimento a experimento.

Tratamiento de microondas

Los métodos inducidos por microondas son técnicas utilizadas en laboratorios con fines educativos, así como también a nivel industrial, apareciendo las evidencias de del uso de estas tecnologías en los años de 1986. Luego de éste importante aporte científico se han llevado a cabo innumerables reacciones como: síntesis, absorción selectiva, oxidaciones/reducciones, procesos de polimerización entre otros, aplicando este tipo de energía.

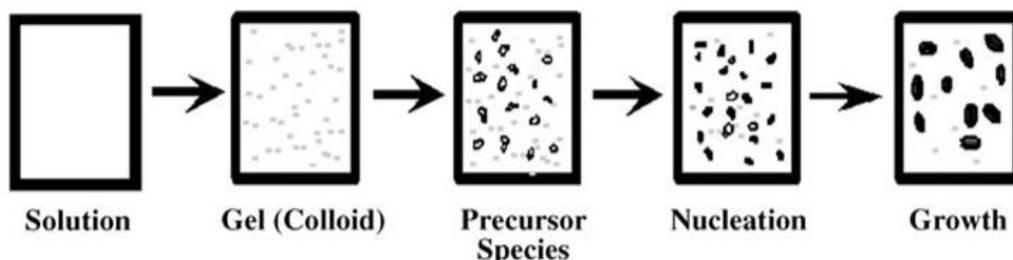
Una gran parte de reacciones orgánicas son llevadas a cabo en pequeños recipientes de teflón en hornos microonda bajo condiciones controladas de reflujo. Son muy empleados si se requieren largos periodos de reflujo. Sin embargo, las principales preocupaciones de esta operación

química son las duras condiciones (temperatura de reacción >200 oC) y los residuos químicos derivados de las reacciones estequiométricas.

a. Mecanismos de síntesis

Un mecanismo de síntesis básico propuesto se puede evidenciar en el siguiente diagrama

Figura 6. Esquemización de los pasos que intervienen en una síntesis.



En este diagrama procedente de un método sol-gel, que se utiliza para la síntesis de zeolitas que va desde la preparación de la solución hasta el crecimiento y precipitación de los cristales, donde la energía microonda influye en los procesos desde que empieza la formación de los colides, es decir desde la fase de gelificación.

b. Ventajas o mejoras obtenidas

Las ventajas de utilizar este tipo de métodos son:

- El tiempo requerido para la síntesis es completamente bajo
- Mejora la disolución del gel precursor, obteniendo productos más uniformes en dimensión y composición
- Se puede producir materiales con composiciones variadas.
- La energía microondas aumenta la tasa de calentamiento de la mezcla de una manera uniforme.

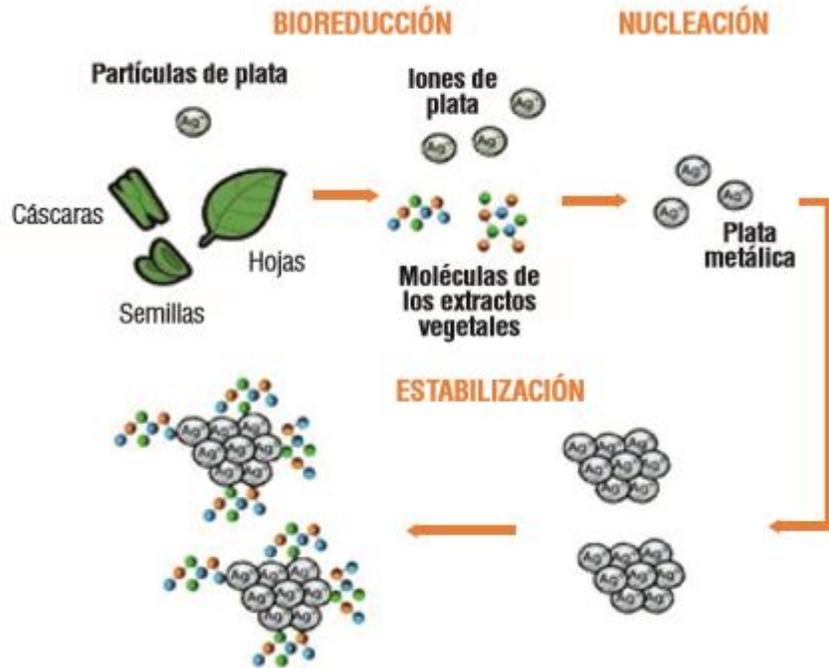
Síntesis verde

Esta tecnología está dando mucho que hablar ya que se basa en la en el principio de las funciones naturales de las plantas para extraer los metales pesados de suelos contaminados los cuales eran depositados en su sistema como nanopartículas con diámetros que van de 2 a 20 nm.

El procedimiento consiste en reemplazar agentes químicos para su obtención por agentes biológicos como son algas, plantas, frutos, diatomeas, levaduras, hongos, virus, incluso las células

humanas, debido a que estos pueden ser capaces de transformar los iones inorgánicos en nanopartículas a través de su metabolismo como se evidencia en la Figura 7.

Figura 7. Proceso de síntesis verde utilizando organismos vivos



Conclusiones

Culminada la revisión bibliográfica se ha evidenciado dos tipos de métodos aplicados en la síntesis de materiales nano particulados el primero desde el punto de vista químico-sintético y el otro que utiliza el sistema de los seres vivos por acción natural para producirlos, pero la finalidad es la misma. No importa el tipo de método utilizado los parámetros. Los parámetros a controlar van a ser los mismos en su mayoría o en su totalidad, debido a que si la concentración de la mezcla inicial es muy baja, la temperatura es muy alta o muy baja o los tiempos de digestión no son los adecuados vamos a incurrir en la formación de nanopartículas que presente un bajo rendimiento con la formación de cristales amorfos, lo cual no sirve para aplicaciones futura debido a que los datos que se obtendrán posteriormente no serán reales.

Referencias

1. Gómez-Garzón M. Nanomateriales, Nanopartículas y Síntesis verde. *Rev Repert Med y Cirugía*. 2018;27(2):75–80.
2. Alonso-Núñez G. Nanoquímica: Ingeniería de Nanomateriales. *Mundo Nano Rev Interdiscip en Nanociencias y Nanotecnología*. 2015;1(1):45–50.
3. Zanella R. ARTÍCULOS * Agradecimientos: a los proyectos PAPIIT IN103513 y Conacyt 130407 por el apoyo financiero otorgado Aplicación de los nanomateriales en catálisis*. *Mundo Nano*. 2014;7(12):66–82.
4. García Martínez J, Abellán G, Carrillo AI, Linares N. Nanomateriales para aplicaciones avanzadas. *Actas 2006-2007*. 2007;1–10.
5. Han W, Jia Y, Xiong G, Yang W. Synthesis of hierarchical porous materials with ZSM-5 structures via template-free sol-gel method. *Sci Technol Adv Mater*. 2007;8(1–2):101–5.
6. Sathupunya M, Gulari E, Wongkasemjit S. Na-A (LTA) zeolite synthesis directly from alumatrane and silatrane by sol-gel microwave techniques. *J Eur Ceram Soc*. 2003;23(8):1293–303.
7. 24.pdf.
8. Kulprathipanja S. Chemistry of Zeolites and Related Porous Materials Molecular Heterogeneous Catalysis Concepts of Modern Catalysis and Kinetics Handbook of Porous Solids Catalysts for Fine Chemical Synthesis. 2010. 6 p.
9. Cundy CS, Cox PA. The hydrothermal synthesis of zeolites: Precursors, intermediates and reaction mechanism. *Microporous Mesoporous Mater*. 2005;82(1–2):1–78.
10. Químicas FDECC, Básicas CDEZ. Departamento de Ingeniería Química. 2001.
11. Colella C. La sintesi delle zeoliti. 1937(2).
12. Zaarour M, Dong B, Naydenova I, Retoux R, Mintova S. Progress in zeolite synthesis promotes advanced applications. *Microporous Mesoporous Mater* [Internet]. 2014;189:11–21. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2013.08.014>
13. Xia Y, Mokaya R, Grant DM, Walker GS. A simplified synthesis of N-doped zeolite-templated carbons, the control of the level of zeolite-like ordering and its effect on hydrogen storage properties. *Carbon N Y* [Internet]. 2011;49(3):844–53. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2010.10.028>

14. Amblard M, Fehrentz JA, Martinez J, Subra G. Methods and protocols of modern solid phase peptide synthesis. *Mol Biotechnol.* 2006;33(3):239–54.
15. 37.pdf.
16. Beach S, Phase S, Synthesis P, Ameri J. United States Patent (19). 1986;(19).
17. Aomine S, Yoshinaga N. Clay minerals of some well-drained volcanic ash soils in Japan. *Soil Sci.* 1955;79(5):349–58.
18. Feng S, Xu R. New materials in hydrothermal synthesis. *Acc Chem Res.* 2001;34(3):239–47.
19. Komarneni S, Cristina D'arrigo M, Leonelli C, Pellacani GC, Katsuki H. Microwave-Hydrothermal Synthesis of Nanophase Ferrites This paper reports the synthesis of technologically important ferrites such as $ZnFe_2O_4$, $NiFe_2O_4$, $MnFe_2O_4$, and $CoFe_2O_4$ by using novel microwave-hydrothermal processing. *Nanophase ferri.* 1998;43:3041–3.
20. Rebrov E V. Sol-gel synthesis of zeolite coatings and their application in catalytic microstructured reactors. *Catal Ind.* 2009;1(4):322–47.
21. Majhi S, Mohanty P, Wang H, Pant KK. Direct conversion of natural gas to higher hydrocarbons: A review. *J Energy Chem [Internet].* 2013;22(4):543–54. Available from: [http://dx.doi.org/10.1016/S2095-4956\(13\)60071-6](http://dx.doi.org/10.1016/S2095-4956(13)60071-6)
22. Deng D, Pan X, Yu L, Cui Y, Jiang Y, Qi J, et al. Toward N-doped graphene via solvothermal synthesis. *Chem Mater.* 2011;23(5):1188–93.
23. Ghosh M, Rao CNR. Solvothermal synthesis of CdO and CuO nanocrystals. *Chem Phys Lett.* 2004;393(4–6):493–7.
24. Lu F, Cai W, Zhang Y. ZnO hierarchical micro/nanoarchitectures: Solvothermal synthesis and structurally enhanced photocatalytic performance. *Adv Funct Mater.* 2008;18(7):1047–56.
25. Kim CS, Moon BK, Park JH, Choi BC, Seo HJ. Solvothermal synthesis of nanocrystalline TiO_2 in toluene with surfactant. *J Cryst Growth.* 2003;257(3–4):309–15.
26. Falcomer D, Daldosso M, Cannas C, Musinu A, Lasio B, Enzo S, et al. A one-step solvothermal route for the synthesis of nanocrystalline anatase TiO_2 doped with lanthanide ions. *J Solid State Chem.* 2006;179(8):2452–7.

27. Wahi RK, Liu Y, Falkner JC, Colvin VL. Solvothermal synthesis and characterization of anatase TiO₂ nanocrystals with ultrahigh surface area. *J Colloid Interface Sci.* 2006;302(2):530–6.
28. Tian Y, Yu B, Li X, Li K. Facile solvothermal synthesis of monodisperse Fe₃O₄ nanocrystals with precise size control of one nanometre as potential MRI contrast agents. *J Mater Chem.* 2011;21(8):2476–81.
29. Deng Y, Ma Z, Wang K, Chen J. Clean synthesis of adipic acid: By direct oxidation of cyclohexene with H₂O₂ over peroxytungstate-organic complex catalysts. *Green Chem.* 1999;1(6):275–6.
30. Gorte RJ, Vohs JM. Novel SOFC anodes for the direct electrochemical oxidation of hydrocarbons. *J Catal.* 2003;216(1–2):477–86.
31. Keller N, Pham-Huu C, Crouzet C, Ledoux MJ, Savin-Poncet S, Nougayrede JB, et al. Direct oxidation of H₂S into S. New catalysts and processes based on SiC support. *Catal Today.* 1999;53(4):535–42.
32. Hickman DA, Hauptfear EA, Schmidt LD. Synthesis gas formation by direct oxidation of methane over Rh monoliths. *Catal Letters.* 1993;17(3–4):223–37.
33. Craciun R. (12) United States Patent. 2004;2(12):165–72.
34. Shi H, Shen Y, He F, Li Y, Liu A, Liu S, et al. Recent advances of doped carbon as non-precious catalysts for oxygen reduction reaction. *J Mater Chem A.* 2014;2(38):15704–16.
35. Tapia JI, Larios E, Bittencourt C, Yacamán MJ, Quintana M. Carbon nano-allotropes produced by ultrasonication of few-layer graphene and fullerene. *Carbon N Y.* 2016;99:541–6.
36. Kyotani T, Ma Z, Tomita A. Template synthesis of novel porous carbons using various types of zeolites. *Carbon N Y.* 2003;41(7):1451–9.
37. Jones AC, Hitchman ML. Chapter 1. Overview of Chemical Vapour Deposition. In: *Chemical Vapour Deposition.* 2008.
38. Yan Y, Zhang Y, Meng G, Zhang L. Synthesis of ZnO nanocrystals with novel hierarchical structures via atmosphere pressure physical vapor deposition method. *J Cryst Growth.* 2006;294(2):184–90.

39. Xia J, Li XZ, Huang X, Mao N, Zhu DD, Wang L, et al. Physical vapor deposition synthesis of two-dimensional orthorhombic SnS flakes with strong angle/temperature-dependent Raman responses. *Nanoscale*. 2016;8(4):2063–70.
40. Wang L, Zhang X, Zhao S, Zhou G, Zhou Y, Qi J. Synthesis of well-aligned ZnO nanowires by simple physical vapor deposition on c -oriented ZnO thin films without catalysts or additives. *Appl Phys Lett*. 2005;86(2):2–4.
41. Jeong JS, Lee JY, Lee CJ, An SJ, Yi GC. Synthesis and characterization of high-quality In₂O₃ nanobelts via catalyst-free growth using a simple physical vapor deposition at low temperature. *Chem Phys Lett*. 2004;384(4–6):246–50.
42. Lyu SC, Zhang Y, Lee CJ, Ruh H, Lee HJ. Low-temperature growth of ZnO nanowire array by a simple physical vapor-deposition method. *Chem Mater*. 2003;15(17):3294–9.
43. Kumar R. United States Patent (19) (11) Patent Number: 4,711,645. 1986;(19):8–12.
44. Kai W, Liwei L, Wen X, Shengzhe Z, Yong L, Hongwei Z, et al. Electrodeposition synthesis of PANI/MnO₂/graphene composite materials and its electrochemical performance. *Int J Electrochem Sci*. 2017;12(9):8306–14.
45. Takahashi K, Wang Y, Cao G. Growth and electrochromic properties of single-crystal V₂O₅ nanorod arrays. *Appl Phys Lett*. 2005;86(5):1–3.
46. Takahashi K, Limmer SJ, Wang Y, Cao G. Synthesis and electrochemical properties of single-crystal V₂O₅ nanorod arrays by template-based electrodeposition. *J Phys Chem B*. 2004;108(28):9795–800.
47. Grujicic D, Pesic B. Electrodeposition of copper: The nucleation mechanisms. *Electrochim Acta*. 2002;47(18):2901–12.
48. Gomez IJ, Arnaiz B, Cacioppo M, Arcudi F, Prato M. Nitrogen-doped Carbon Nanodots for bioimaging and delivery of paclitaxel. *J Mater Chem B*. 2018;6(35).
49. Kamalakar MV, Raychaudhuri AK. A novel method of synthesis of dense arrays of aligned single crystalline copper nanotubes using electrodeposition in the presence of a rotating electric field. *Adv Mater*. 2008;20(1):149–54.
50. Wang L, Ding W, Sun Y. The preparation and application of mesoporous materials for energy storage. *Mater Res Bull* [Internet]. 2016;83:230–49. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.materresbull.2016.06.008>

51. Taylor R, Rukmini E. Microwave Assistance in the Copper-Catalyzed Reactions of Aliphatic Alcohols with Aryl Iodides. 2019;(I):158.
52. Gedye RN, Rank W, Westaway KC. The rapid synthesis of organic compounds in microwave ovens. II. Can J Chem. 1991;69(4):706–11.
53. Kappe CO, Dallinger D. The impact of microwave synthesis on drug discovery. Nat Rev Drug Discov. 2006;5(1):51–63.
54. Küçükbay H, Şireci N, Yılmaz Ü, Deniz S, Akkurt M, Baktir Z, et al. Synthesis, characterization, and microwave-promoted catalytic activity of novel benzimidazole salts bearing silicon-containing substituents in Heck-Mizoroki and Suzuki-Miyaura cross-coupling reactions under aerobic conditions. Turkish J Chem. 2012;36(2):201–17.
55. Huang LZ, Han P, Li YQ, Xu YM, Zhang T, Du ZT. A facile and efficient synthesis of diaryl amines or ethers under microwave irradiation at presence of KF/AL2O3 without solvent and their anti-fungal biological activities against six phytopathogens. Int J Mol Sci. 2013;14(9):18850–60.
56. Tompsett GA, Conner WC, Yngvesson KS. Microwave synthesis of nanoporous materials. ChemPhysChem. 2006;7(2):296–319.
57. Ramkumar VS, Pugazhendhi A, Gopalakrishnan K, Sivagurunathan P, Saratale GD, Dung TNB, et al. Biofabrication and characterization of silver nanoparticles using aqueous extract of seaweed *Enteromorpha compressa* and its biomedical properties. Biotechnol Reports [Internet]. 2017;14:1–7. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.btre.2017.02.001>
58. Nagaich U, Gulati N, Chauhan S. Antioxidant and Antibacterial Potential of Silver Nanoparticles: Biogenic Synthesis Utilizing Apple Extract. J Pharm. 2016;2016:1–8.
59. Greeshma N. Diatoms for Nano-Manufacturing: New Principles for Orientation and Immobilization. 2011;5–6.
60. Santos A, Troncoso C, Lamilla C, Llanquinao V, Pavez M, Barrientos L. Nanopartículas Sintetizadas por Bacterias Antárticas y sus Posibles Mecanismos de Síntesis. Int J Morphol. 2017;35(1):26–33.