

Producción, caracterización y usos de nanometales

Gerardo D. López, Gisela Pagano, Horacio Tobías

**1 Facultad Regional Santa Fe - Universidad Tecnológica Nacional + Nanotek S.A.
Alvear 4161 (S3002FQM) Santa Fe, Argentina - e-mail: gerardo@ceride.gov.ar*

RESUMEN

Este trabajo presenta una innovación radical basada en el estado del arte en nanotecnología y orientada a viabilizar la aplicación de nanomateriales a problemas que requieren un uso masivo de este tipo de compuestos, como la remediación ambiental y artículos de uso general (pinturas, textiles, polímeros). Esta viabilidad de empleo se sustenta en la significativa diferencia de costos entre las técnicas convencionales para la elaboración de nanometales y el proceso desarrollado. La presentación se estructura en cuatro partes. Luego de la introducción, se describen los ensayos de caracterización de las nanopartículas de hierro cerovalente, ya que, en el ámbito de la remediación de impactos ambientales la competitividad de esta alternativa está dada por la posibilidad de disponer de un proceso propio para la fabricación de nanodendritas metálicas con características especiales, como por ejemplo, superficie específica de hasta 400 m²/g. Seguidamente se describe el estado del arte para mostrar que, a nivel global, si bien se ha avanzado en la comprensión desde la nanociencia de los fenómenos de nanocatálisis, no existen actualmente ofertas de tecnologías maduras para aprovechar a escala industrial estos mecanismos en la remediación ambiental, lo que configura la novedad del proceso creado. Luego se presentan los avances alcanzados respecto de otro de los materiales elaborados y ensayados, la nanoplata, especialmente con el objeto de aprovechar sus características fungicidas y bactericidas. Finalmente, se concluye resaltando las razones por las cuales este trabajo, a nuestro entender, cierra el ciclo de innovación, al ir desde la idea –basada en la nanociencia– hasta el diseño de tecnologías y productos susceptibles de implementación en el sector productivo. Esta originalidad ha sido reconocida en el reciente concurso Innovar 2007, ya que se ha obtenido uno de los premios, correspondiente a la categoría “producto innovador”.

Palabras Claves: nanotecnología, remediación ambiental, nanometales, nanohierro

1. INTRODUCCIÓN

Igual que un tsunami, apenas discernible en el mar abierto, cuya potencia descomunal recién se hace evidente cuando llega a una costa, las innovaciones tecnológicas radicales son difíciles de detectar en el océano de la tecnología hasta que su potencial se concreta en los campos más diversos e impensados [1]. La metáfora bien puede describir a la nanotecnología, de la cual oímos hablar por primera vez en los gabinetes de I+D no hace más de 20 años, pero cuya primera ola de aplicaciones en el mundo real recién comienza a romper. En términos sencillos, la nanotecnología ha mostrado que los materiales más simples y usuales, los metales por ejemplo, adquieren propiedades peculiares y usos específicos derivados no ya de su tradicional ubicación en la tabla periódica, sino de su tamaño minúsculo.

En esta presentación trataremos de presentar el potencial de esta tecnología innovadora cuando se solapa con el desarrollo sustentable, posiblemente el paradigma socioproductivo por excelencia del siglo XXI. Uno de los pilares de la sustentabilidad es la responsabilidad empresaria por la vida útil total ("from cradle to grave") de un proyecto, lo que lleva implícito el requerimiento de reacondicionar el sitio en el que estuvo implantada la instalación industrial, como parte final del decomisionado de un proceso. Si bien existen técnicas más o menos convencionales para encarar la remediación de terrenos y acuíferos contaminados, las nanopartículas metálicas, debido a sus elevadas área superficial y reactividad, representan el enfoque más innovador y potencialmente promisorio entre las alternativas a considerar. Sin embargo, la concreción efectiva de este potencial teórico depende de la concepción de soluciones ambientales eficaces, eficientes y, sobre todo, comercialmente competitivas respecto de alternativas convencionales como la bioremediación.

Probablemente el obstáculo más significativo para implementar las aplicaciones de la nanotecnología en el campo de la remediación ambiental y en otros ámbitos de consumo masivo (como la formulación de pinturas y recubrimientos con características particulares), sea el elevado costo de los insumos principales: los nanomateriales. Este alto costo se deriva de la complejidad y sofisticación de las técnicas más usuales para su fabricación: plasma, ablación-láser, pirólisis por llama, electroexplosión, gelificación-combustión, complejamiento por polimerización, química coloidal, métodos hidrotérmicos y de sol-gel, precipitación a elevadas presiones y otros.

Tratando de resolver el obstáculo constituido por el alto costo del material, que limita significativamente la difusión de esta tecnología sofisticada, hemos desarrollado un proceso químico que opera a presiones normales y temperatura moderada, empleando como materia prima compuestos ferrosos de bajo costo (commodities). Sobre la base de esta innovación, se discutirá en sucesivos apartados, tanto la ciencia básica como las posibles aplicaciones de las nanodendritas metálicas.

Sin embargo, antes de entrar en la descripción técnica propiamente dicha de la tecnología que se postula, es conveniente presentar algunas definiciones básicas acerca de la nanotecnología, que nos permitan tener una visión global y entender donde estamos parados y cuales son los alcances y limitaciones del rol que juega Nanotek S.A, como primera empresa en Latinoamérica en condiciones de producir nanometales a escala industrial.

Otra cuestión importante es entender nuestra perspectiva actual respecto de la nanociencia en un marco conceptual abarcativo. No existe en rigor ninguna clasificación consensuada de las fases o etapas según las cuales se ha ido (y se seguirá) desarrollando el conocimiento en este tema, pero se puede plantear una propuesta de categorización de objetivos y metodologías para facilitar el entendimiento. Debe enfatizarse que esta propuesta no constituye un sistema cerrado de clasificación, que las fases que se mencionarán no son ni secuenciales ni mutuamente excluyentes y que todas contribuyen a la interacción y convergencia final de las tecnologías que le han dado forma al inicio del siglo XXI: la biotecnología, la informática y las neurociencias.

Fase 1: "nano-granel"

Esta es la etapa actual del aprovechamiento de la nanociencia en tecnologías aplicadas. En forma muy genérica, se corresponde con el desarrollo de procesos para la producción a granel de materiales simples (metales, óxidos) bajo la forma de nanopartículas, especie de commodity del futuro. Algunas aplicaciones han llegado ya al campo comercial e incluyen, aunque no se

limitan a, pinturas y recubrimientos con características especiales, superficies antiadherentes y autolimpiantes, tejidos compuestos con propiedades micostáticas y desinfectantes y similares.

Fase 2: "nano-manufactura"

El objetivo de esta etapa del desarrollo de la nanotecnología será la manipulación de las nanopartículas elementales para armar estructuras supra-moleculares y nanodispositivos. En la actualidad, esta propuesta se limita a estructuras auto-ordenables a escala del centenar de nanómetros y su madurez relativa es la de producción a nivel de laboratorio.

Fase 3: "nano-producción"

Conceptualmente es la extrapolación de los procesos y metodologías básicos desarrollados en la fase 2 para llegar a la producción de macro-estructuras y macro-dispositivos en forma confiable, a escala industrial y a costos competitivos. Actualmente esta etapa de evolución de la nanotecnología es solo prospectiva.

Fase 4: "nano-bio"

Esta es una etapa que hoy en día puede aparecer mas ligada a la ciencia ficción que a la tecnología, pero que teóricamente se podrá derivar de la madurez en el dominio de las fases precedentes. Consistirá en la interacción entre nanoestructuras y procesos biológicos para promover o inhibir determinados mecanismos bioquímicos o rutas metabólicas en el interior células vivas. No se tratará simplemente de sistemas de liberación dirigida y controlada de medicamentos, algo que ya está en niveles avanzados de investigación aplicada, sino el desarrollo de nano-bio-híbridos: nanomáquinas a emplear en seres vivos para llevar a cabo funciones vitales, recomponer tejidos y similares y también manipulación de procesos celulares para manufacturar nuevos materiales con propiedades tan inimaginables para la ciencia actual como la capacidad de autoensamble y autoreparación.

2. EL ESTADO DEL ARTE

Entre las muchas aplicaciones de la nanotecnología en soluciones ambientales, la recuperación de suelos y aguas freáticas contaminadas es un campo en el cual el empleo de nanopartículas de hierro cero valente (nanoFe^0) es una posibilidad tecnológica que ha sido objeto de estudios a nivel de investigación básica, los cuales permiten inferir considerables beneficios potenciales. Existe, sin embargo, mucha incertidumbre con relación a las características fundamentales de este tipo de aplicaciones, lo que ha tornado difícil el diseño de aplicaciones para un óptimo rendimiento o para evaluar el riesgo para el ser humano o para la ecología. La solución de estos obstáculos en el pasaje de la nanociencia a la nanotecnología para aplicaciones específicas constituye por lo tanto una ventana de oportunidad para desarrollar innovaciones radicales.

Existen esfuerzos aplicados a la solución de estos obstáculos en los laboratorios especializados de los países de mayor desarrollo, como muestra el hecho de que la US National Nanotechnology Initiative (NNI) ha identificado a la "mejora ambiental" como una de las ocho áreas transversales de aplicaciones de la nanotecnología [2]. De hecho, casi todas las áreas de los siete programas que componen el NNI (fenómeno fundamental, materiales, dispositivos, metrología, etc.) involucran aspectos ambientales, énfasis apoyado por casi todas las agencias federales de los EEUU que participan en el NNI [3].

La mayoría de las aplicaciones ambientales de la nanotecnología están comprendidas en una de tres categorías: (i) productos benignos y/o sustentables desde el punto de vista ambiental (por ejemplo, la química ecológica o la prevención de la polución), (ii) recuperación de materiales contaminados con sustancias peligrosas, y (iii) sensores para los agentes ambientales [4, 5]. En particular, las nanotecnologías juegan un rol importante en los esfuerzos para desarrollar mejores métodos tanto para la destrucción de sustancias contaminantes refractarias a la biodegradación, como para la detección y descontaminación de agentes biológicos dañinos [6].

Con respecto a la recuperación de sitios contaminados, se pueden distinguir diferentes estrategias: adsorción versus reacción por un lado y tratamiento in situ versus ex situ por el otro. Las tecnologías de recuperación por adsorción eliminan los contaminantes (especialmente

metales) por medio de su secuestro (inertización), mientras que las tecnologías de reacción se orientan a la degradación de los contaminantes, tornándolos en productos inofensivos (por ejemplo, CO₂ y H₂O en el caso de contaminantes orgánicos). Las tecnologías in situ comprenden el tratamiento de contaminantes en el lugar, mientras que las tecnologías ex situ se refieren al tratamiento luego de transferir el material contaminado a una locación más adecuada (por ejemplo, bombeo de agua freática contaminada a la superficie, su tratamiento en reactores convencionales y reinyección u otro tipo de disposición final).

De las alternativas tecnológicas mencionadas, enfatizaremos en este apartado las que se refieren a la aplicación que mas hemos desarrollado para nuestra innovación, es decir la remediación in situ por destrucción química de contaminates orgánicos. La degradación de contaminantes in situ, cuando es factible, a menudo es la opción preferida, tanto por razones de costos como de logística (transporte de sustancias peligrosas, recaudos legales y prohibiciones aplicables, etc.). En el desarrollo de tecnologías de recuperación in situ, la nanotecnología tiene relevancia especial debido al potencial de inyectar partículas nanodimensionadas (reactivas o adsorbentes) en medios porosos contaminados, tales como suelos, sedimentos y napas freáticas. Las opciones incluyen: (i) zonas reactivas in situ con nanopartículas relativamente inmóviles o (ii) plumas de nanopartículas reactivas que pueden migrar a zonas contaminadas si las características del material incluye la adecuada movilidad, según se discutirá en particular más adelante.

Si bien se podría aplicar in situ una variedad de tipos de nanopartículas (por ejemplo, poliuretano amfifílico no iónico [7] o metales nobles a base de alúmina [8]), por varias razones resulta mas interesante el empleo de hierro cerovalente (nanoFe⁰), que es un material de probada eficiencia en cuanto a reactividad química, susceptible de ser inyectado en terrenos y aguas subterráneas [9] y con antecedentes extrapolables (tanto en aspectos científicos [10] como técnicos [11]) a partir de las experiencias en el empleo de partículas convencionales de hierro de tamaño milimétrico para decontaminación de sitios. Esta circunstancia constituye una ventaja importante del material cuando se busca pasar desde el ensayo preliminar en el laboratorio [12] a demostraciones en mayor escala [13].

Sin embargo, el auge de tecnologías de recuperación ambiental basadas en nanoFe⁰, no puede avanzar sin esclarecer previamente algunos conceptos relacionados con los principios fundamentales de esta tecnología y las implicancias prácticas de su uso en el medio ambiente. Aún cuando los factores paramétricos involucrados en este tipo de evaluación de viabilidad están muy interrelacionados, a efectos del análisis crítico podemos agruparlos en tres categorías: morfología, reactividad y movilidad de las nanopartículas.

En relación con la morfología de las nanopartículas, un aspecto clave es el concepto de "nanodimensión", que implica la noción de que existe un rango dimensional ubicado entre el tamaño molecular y la "microdimensión" en el cual las partículas de materiales convencionales presentan propiedades específica únicas o, por lo menos, cuantitativamente diferentes a las de las partículas más grandes. Los ejemplos más claros de esta relación entre características y tamaños se dan en el caso de las partículas más pequeñas (alrededor de los 10 nm), cuyo tamaño se acerca a la escala de longitud de ciertas propiedades moleculares [14]. Un ejemplo susceptible de aprovechamiento tecnológico es el de confinamiento cuántico, que surge porque el ancho de banda (bandgap) aumenta a medida que disminuye el tamaño de las partículas. Este efecto contribuye a conformar algunas de las propiedades más útiles de los semiconductores "nanodimensionados" que se pueden emplear como fotocatalizadores [15, 16, 17, 18].

Otra propiedad que se modifica de manera importante por debajo de los 10 nm es la superficie específica. Tendencias cualitativamente similares se aplican a propiedades relacionadas, tales como la relación de átomos superficie / masa [19] y la fracción del volumen de la partícula comprendida por una capa de superficie de grosor finito [20]. Las formulaciones de nanoFe⁰ usualmente ensayadas para aplicaciones de remediación ambiental utilizan partículas en el rango entre 10 y 100 nanómetros [21, 22]. En este sentido, una cuestión tecnológica que debe resolverse es que, aún en condiciones de laboratorio, las nanopartículas de Fe⁰ de estas dimensiones tienden a agruparse, formando clusters que pueden acercarse al tamaño de micrones [23], invalidando de esta manera las propiedades extraordinarias derivadas de la nanodimensión, y comportándose en muchas instancias como coloides convencionales, similares a los que han sido estudiados por décadas [24].

En relación con la mayor reactividad que a menudo presentan las nanopartículas, la misma probablemente se deriva de una combinación de factores: la mayor superficie total por unidad de masa, la mayor densidad de sitios reactivos sobre las superficies de las partículas y/o la reactividad intrínseca de los sitios activos de superficie. En conjunto, estos factores determinan tres resultados operacionales diferenciales para el nano hierro cerovalente: (i) degradación de contaminantes que no reaccionan en forma detectable con partículas más grandes de material similar (por ejemplo, bifenilos policlorados [25]); (ii) una degradación más rápida de contaminantes que ya reaccionan a tasas determinadas con partículas más grandes (por ejemplo, etilenos clorados [26, 27]); o (iii) productos de reacción de menor impacto ambiental cuando se tratan compuestos contaminantes que son rápidamente degradados por materiales más grandes, a costa de generar subproductos no deseados (por ejemplo tetracloruro de carbono [28]).

Sin tener en cuenta la razón precisa de la alta reactividad, la misma tiende a correlacionarse con la baja selectividad. Por un lado, esta baja selectividad puede ser vista como una debilidad de este proceso de remediación, ya que promueve la reacción de las nanopartículas con sustancias no contaminantes presentes en el sitio, como por ejemplo el oxígeno disuelto y la humedad del terreno. Esta "demanda natural", junto con la que surge de la reacción con los contaminantes que son tomados como objetivo, implica que el nanoFe⁰ tendrá una vida limitada en el medio ambiente poroso y este factor deberá ser tenido en cuenta al diseñar el procedimiento para un terreno determinado en función de la pluma contaminante, la duración del proceso de óxido reducción nanocatalizada, la permeabilidad a los gases y al agua, etc. [29] Pero por otra parte, la relativamente corta vida del nanoFe⁰ inyectado in situ será beneficiosa al limitar la exposición indeseada en receptores aguas abajo si, por las características composicionales y geológicas del sitio, las partículas muestran una movilidad significativa.

En relación con dicha movilidad, usualmente se presupone, simplificando demasiado el tema, que las nanopartículas serán altamente móviles en el medio poroso porque son mucho más pequeñas que los espacios intersticiales. Por lo general, la movilidad del nanomaterial en medios porosos saturados está determinada por el producto de la cantidad de colisiones de nanopartículas con el medio poroso por unidad de distancia de transporte y por la probabilidad de que cada colisión tenga como consecuencia la eliminación de las nanopartículas del flujo sistémico (en otras palabras, por el coeficiente de fijación) [30]. Las colisiones pueden deberse a alguno de tres procesos: difusión Browniana, intercepción y sedimentación gravitacional.

En el caso de las nanopartículas bajo condiciones típicas de medios porosos, la difusión Browniana es el proceso de colisión predominante [31]. En el caso de partículas de alta densidad (por ejemplo, 7,68 g/cm³ para partículas de Fe⁰ puro) y tamaño mayor de 400 nm, los efectos de la gravedad pueden ser importantes. Aplicando el enfoque de la eficiencia de colector simple, desarrollado por Tufenkji y Elimelech y la teoría de filtración en lecho profundo, es posible calcular la distancia de transporte (desde milímetros a metros) en la cual tendrá lugar la remoción del 99% de las nanopartículas, expresada como una función del coeficiente de fijación y de las características subsuperficiales del sitio. El rango de coeficientes de fijación informados para nanoFe⁰ en varios tipos de medios porosos [32] es de 0,14 a 1, lo que se traduce en distancias de transporte de sólo unos cuantos centímetros en medios porosos bajo condiciones subsuperficiales típicas. Esto ha despertado bastante interés en la modificación de la superficie de las nanopartículas para aumentar la distancia de transporte [33]. Se han reportado coeficientes de fijación de 0,01 para nanopartículas de Fe con tratamiento de superficie y de 0,0001 para nanopartículas a base de carbono [34], pero aún estos coeficientes de fijación bajos no predicen movilidad en aguas subterráneas por más de unos cuantos metros, excepto a velocidades subterráneas muy elevadas y, posiblemente, en grietas o fallas.

Los conceptos expuestos en esta breve revisión del estado del arte acerca de morfología, reactividad y movilidad de las nanopartículas en el contexto de la remediación ambiental, demuestran que nuestra comprensión actual acerca de los procesos básicos involucrados en este tecnología aún se encuentra en evolución [35]. Por esta razón, ésta constituye un área dinámica de la nanociencia [36] a la vez que una oportunidad para hacer aportes originales e innovadores en el diseño de aplicaciones para estos materiales de características tan peculiares. Por otra parte, de los valores mencionados en el texto, se puede concluir que en particular las nanopartículas de hierro cerovalente aplicables en la remediación in situ de

suelos y napas contaminadas, no son tan pequeñas, reactivas, persistentes o móviles como, por ejemplo, las nanopartículas basadas en el carbono (fullerenos, nanotubos), sobre cuya toxicidad se ha concentrado la bibliografía [37]. Este es un factor positivo para el nanoFe⁰, no ya desde del punto de vista de su eficacia, sino también desde el enfoque de minimización de los impactos ambientales indeseados.

3. LA INNOVACIÓN

Las dos bases que conforman la innovación que hemos desarrollado son, por un lado, las nanopartículas de producción propia y por otra parte los ensayos de remediación en condiciones simuladas de un derrame de hidrocarburos. Dado que esta postulación se refiere específicamente al proceso de fabricación de nanometales, en este apartado nos concentramos en dicha cuestión.

3.1. Nanopartículas

La patente de invención reivindicada por Nanotek, ampara un proceso de reducción química por vía húmeda para la producción de nanodendritas mono y bimetálicas de diferentes metales tales como plata, cromo, níquel, cobalto, extensivo a otros materiales metálicos, mediante un reactor tubular encamisado de dimensiones especiales, apto para el desarrollo de la reacción de óxido reducción en atmósfera inerte requerida, comprendiendo además una serie de operaciones unitarias secuenciales que se inician con la preparación de los reactivos y finalizan con el envasado del producto en condiciones adecuadas. Este proceso resuelve eficazmente el obstáculo del alto costo del material, que limita significativamente la difusión de soluciones técnicas alternativas para problemas como los de dosificación de biocidas inocuos para el hombre en recubrimientos orgánicos o procesos de tratamiento no biológicos para la recuperación de terrenos contaminados, o procesos químicos para la eliminación de metales pesados en corrientes industriales de desecho.

La invención desarrolla un proceso químico de vía húmeda para la fabricación de nanodendritas metálicas basado en la dosificación controlada de reactivos en un reactor de diseño especial, a presiones normales y temperatura moderada, la recuperación por métodos físicos relativamente simples de los productos obtenidos, la purificación al nivel requerido para cada tipo de aplicación y la formulación de productos adecuados para uso final como por ejemplo, pero no limitados a, suspensiones en vehículos adecuados para la formación de películas secas de recubrimientos orgánicos con actividad biocida y/o capacidad para proteger sustratos metálicos de la corrosión mediante procesos anódicos y/o catódicos, suspensiones acuosas o no acuosas de nanoestructuras metálicas para dosificación en reactores para el tratamiento químico de efluentes industriales, lodos activos cuya concentración en nanometales permite la inyección directa en terrenos contaminados y otros.

Como es en sí conocido, los materiales nanoparticulados se caracterizan en general por su elevada área superficial y reactividad, por lo que configuran una oportunidad para encontrar soluciones innovadoras para problemas complejos en los campos de la catálisis, la opto electrónica, los biosensores, los micro reactores y similares [38, 39, 40, 41, 42], incluyendo la remediación ambiental de suelos y aguas subterráneas contaminados con especies químicas susceptibles de formar con el material nanoparticulado compuestos de bajo impacto ambiental como sales inorgánicas de hierro. Sin embargo, la concreción efectiva de este potencial teórico depende de la disponibilidad de nanomateriales a precio razonable y con actividades específicas comparables con los materiales convencionales disponibles actualmente en el mercado.

En otras palabras, la formulación de soluciones ambientales competitivas en lo que se refiere a los costos generales de remediación respecto de alternativas convencionales como la bioremediación requiere que los nanomateriales a emplear sean producidos a un costo inferior a los valores de los productos actualmente ofrecidos en el mercado [43]. El principal obstáculo en este sentido, es decir el costo elevado de los nanomateriales metálicos reactivos, se deriva de la complejidad y sofisticación de las técnicas más usuales para la fabricación de nanoestructuras, nanopartículas y nanocompuestos. Entre los procesos de síntesis que

resultan en altos costos de producción, se mencionan: las técnicas de plasma, ablación-láser, pirólisis por llama, electro explosión, gelificación-combustión, complejamiento por polimerización ("liquid-mix") y procesos de química húmeda incluyendo las micro emulsiones [44, 45], la química coloidal [46, 47, 48], los métodos hidrotérmicos, los de sol-gel, los de precipitación a altas presiones (hasta 160 atm) y otros, mediante el empleo de agentes fuertemente reductores como KBH_4 [49], NaBH_4 [50, 51] y LiAlH_4 [52].

Algunos de estos métodos han superado la fase de investigación y desarrollo, llegando a la etapa de patentamiento. Se citan, sin pretender exhaustividad, algunas de las más recientes patentes otorgadas o en trámite en Estados Unidos de Norteamérica, tanto para mostrar que la fabricación de nanomateriales es un área actualmente en auge, como para ilustrar acerca de la variedad de enfoques empleados tanto para la producción de estos materiales como para encontrar aplicaciones a los mismos. Se destaca que estos antecedentes, al mismo tiempo que demuestran la existencia de distintas técnicas amparadas con patentes de invención, resultan ejemplificadoras respecto de la originalidad de nuestra patente, que presenta un enfoque innovador que difiere de todas y cada una de las técnicas que se resumen a continuación.

Patente US 6,576,221, de Kresse y otro, de fecha 10 de Junio de 2003

"Iron-containing nanoparticles with double coating and their use in diagnosis and therapy"
Nanopartículas que contienen hierro con doble capa para uso en diagnóstico y tratamiento: Esta invención se refiere a nanopartículas de base hierro de estructura modular, su producción y su empleo para diagnóstico y propósitos terapéuticos. Estas nanopartículas consisten en un núcleo de hierro, un recubrimiento primario ("synthesis polymer") y un recubrimiento secundario ("targeting polymer") además de adyuvantes farmacéuticos y mediadores de adsorción de fármacos.

Patente US 6,242,663, de Ponder y otro, de fecha 5 de Junio de 2001: "Powerful reductant for decontamination of groundwater and surface streams": Poderoso reductor para descontaminación de agua de pozo y agua de superficie. Esta invención se refiere a un material compuesto utilizable en la recuperación y/o remediación de medios acuosos que contienen radionucleidos, metales y compuestos halogenados. El material tiene gran área superficial y consta de Fe^0 de tamaño nanométrico en un soporte.

Patente US 5,456,986, de Majetich y otro, de fecha 10 de Octubre de 2005: "Magnetic metal or metal carbide nanoparticles and a process for forming same": Nanopartículas de metal magnético o metal carburo y un proceso para formarlas.

Esta invención se refiere a un metal y/o un carburo metálico magnético con un recubrimiento de carbono. El material tiene un rango de tamaños de 5 a 60 nm y puede ser cristalino o amorfo. Se fabrica preparando barras de grafito empacadas con un óxido metálico y sometidas a un arco eléctrico. El material magnético resultante se separa del no magnético mediante su paso por un campo magnético. Los óxidos metálicos empleados incluyen hierro, cobalto, níquel, manganeso, bismuto o tierras raras excluyendo lanthanum, lutetium y and promethium.

Patente US 6,676,729, de Sun, de fecha 13 de Enero de 2004

"Metal salt reduction to form alloy nanoparticles": Reducción de sal metálica para formar nanopartículas de aleación. Esta invención se refiere a un método para fabricar nanopartículas por reducción de sales metálicas de hierro, cobalto y platino a temperaturas elevadas (100 a 350°C), empleando poli alcoholes como surfactantes y agente coreductor.

Patente US 5,879,715, de Higgins y otro, de fecha 9 de Marzo de 1999

Process and system for production of inorganic nanoparticles: Proceso y método para la producción de nanopartículas inorgánicas.

Esta invención se refiere a un proceso para producción de nanopartículas inorgánicas por precipitación a partir de una micro emulsión con una fase continua y una discontinua y la concentración del material precipitado mediante ultra filtración.

Patente US 5,958,329, de Brown, de fecha 28 de Septiembre de 1999.

"Method and apparatus for producing nanoparticles at a high rate" Método y aparato para producir de nanopartículas en gran escala.

Esta invención se refiere al método y al aparato para producir nanopartículas a alta velocidad, empleando dos cámaras separadas por un ducto estrecho. En la cámara inferior está el material de partida, que se alimenta de manera continua mediante un devanador y se calienta mediante una torcha de electrones. En la cámara superior, que tiene una superficie de

condensación refrigerada, se forman las nanopartículas por colisión del vapor metálico con el gas (inerte o reactivo) presente en el recinto.

Patente US 6,767,635, de Bahr y otro, de fecha 27 de Julio de 2004

"Magnetic nanoparticles having biochemical activity, method for the production thereof and their use": Método para la producción y uso de nanopartículas magnéticas bioactivas.

Esta invención se refiere a la producción y uso de nanopartículas magnéticas bioactivas, capaces de formar enlaces con biomacromoléculas intracelulares, de manera que su separación sea factible por medios magnéticos.

Solicitud de Patente US 20030217974, de Masayuki y otro, de fecha 27 de Noviembre de 2003. "Iron particles for purifying contaminated soil or ground water, process for producing the iron particles, purifying agent comprising the iron particles, process for producing the purifying agent and method of purifying contaminated soil or ground water" Partículas de hierro para purificar suelos contaminados o agua subterránea, proceso para producir dichas partículas de hierro, agentes purificantes que comprenden las partículas de hierro, proceso para producir el agente purificante y método para purificar el suelo contaminado o el agua subterránea.

Esta solicitud se refiere al uso de partículas de hierro para la purificación de suelos y napas de agua contaminados con compuestos orgánicos halogenados, metales pesados, cianógenos, etc. El material está compuesto por Fe alfa (no menor del 75%) y Fe₃O₄ y tiene una superficie específica de 5 a 60 m²/g .

Tal como surge de las patentes de invención precedentemente citadas y de la bibliografía especializada, puede decirse que existe gran variedad de aplicaciones posibles para los materiales metálicos nanoestructurados (dispositivos magnéticos, catálisis, destrucción de contaminantes, etc.). Esto ha motorizado la investigación en el área de la fabricación y aplicación de nanopartículas mono, bi o multimetálicas [53, 54, 55, 56]. Una amplia variedad de técnicas han sido desarrolladas para producir nanodendritas metálicas, incluyendo molienda con molino de bolas, plasma de arco de hidrógeno, descomposición térmica y sonoquímica [57] de compuestos órgano metálicos, reducción química, reducción física de precursores como FeOOH en atmósfera de hidrógeno, etc. [58, 59, 60, 61, 62, 63, 64, 65, 66].

Estas técnicas difieren en el nivel de efectividad, complejidad y costo. Por ejemplo, la molienda produce generalmente pulvimetales con un amplio rango de distribución de tamaños. Las rutas de descomposición térmica y sonoquímica involucran altas temperaturas y equipamiento sofisticado, lo que incrementa su costo y limita su viabilidad comercial. Por esta razón, la reducción química en solución, puede constituirse en la tecnología más viable para la producción a escala industrial de estos nanomateriales debido a su relativa sencillez y su rápida velocidad de reacción. Sin embargo, la implementación concreta de esta vía húmeda de producción de nanoestructuras metálicas aún constituye un desafío para quienes no han resuelto problemas de orden práctico. Por citar un ejemplo, la preparación de nanocristales de hierro mediante esta metodología se ve complicada por la tendencia de las sales de hierro a hidrolizarse hacia compuestos estables que son difíciles de reducir químicamente [67].

Muchos investigadores eligen con frecuencia hidratos de boro como compuestos reductores, pero si bien la reacción es efectiva, el producto se contamina con boruros, lo que puede constituir un obstáculo en algunas aplicaciones que requieren máxima pureza [68]. Por su parte, el hidrato de hidracina presenta una serie de ventajas como compuesto reductor, que incluyen una fuerte reactividad, un costo relativamente bajo y un nivel de impurezas mínimo, lo que ha llevado a estudiar a nivel de laboratorio su empleo en la síntesis química de nanocristales metálicos diversos [69, 70, 71, 72, 73]. También es posible la combinación de varios compuestos para producir nanomateriales con determinadas características, aunque los procesos resultantes pueden requerir el uso de especies químicas de alto impacto ambiental y/o nocivos desde el punto de vista de la salubridad. Tal el caso de un método hidrotérmico empleado para fabricar nanocristales metálicos en solución no acuosa, que depende del empleo de un solvente que debe manejarse con muchas precauciones como la etilendiamina [74].

Teniendo en cuenta los antecedentes precedentemente citados, puede decirse que hasta la actualidad no se ha hecho público un proceso simple, efectivo y de mínimo o nulo impacto ambiental que divulgue la producción a escala industrial de nanodendritas metálicas de alta pureza. Menos aún existen antecedentes que enseñen un proceso de reacción química por vía húmeda en una sola etapa tal como el que hemos implementado hasta escala industrial.

Resumiendo las 19 reivindicaciones detalladas en la patente correspondiente, se dispone de un proceso químico de vía húmeda para la producción de materiales nanoestructurados consistentes en dendritas metálicas. Este proceso se lleva adelante de manera de conseguir que al menos dos de las dimensiones características de las dendritas (las que definen la sección transversal) se encuentren en el rango de nanómetros, mientras que la tercera dimensión espacial (correspondiente a la longitud de cada dendrita) puede o no encuadrarse en dicho rango de tamaños. El alcance de la invención incluye: la selección de reactivos adecuados a cada tipo de material nanoparticulado; las condiciones y parámetros operativos óptimos, según el tipo de material nanoparticulado a producir para la reacción química en fase húmeda; el diseño conceptual del reactor apropiado para llevar a cabo dicha reacción; las metodologías de separación y/o recuperación, según corresponda, de cada producto de interés, su lavado, limpieza, purificación, secado, formulación y/o demás operaciones necesarias para cumplimentar la función prevista.

Las nanopartículas producidas fueron derivadas a Inquimae (UBA-CONICET) para su caracterización según la metodología siguiente:

Microscopía electrónica, con el fin de determinar tamaño, forma y estructura de las partículas y aglomeraciones de partículas, presencia eventual y espesor de capas superficiales (óxidos u otros compuestos). Para ello, se emplea la técnica de microscopía electrónica de transmisión y un equipo que permita disponer de fotografías con resolución y calidad de imagen similar a los de la bibliografía disciplinaria.

Composición superficial de las nanopartículas, por difracción de rayos X (DRX), para cuantificar (en % atómico) las proporciones relativas de los elementos que seguramente estarán presentes en cada muestra (Fe, O), así como los que puedan eventualmente formar parte de compuestos derivados de la técnica de preparación, coproductos de reacción y trazas de impurezas presentes en los reactivos (N, B, Na, S, Ca, Cl).

Determinación de la superficie específica, para correlacionar este parámetro con la actividad de las nanopartículas en la reacción con diferentes compuestos.

4. CONCLUSIONES

De acuerdo con lo expuesto, entendemos que el proceso desarrollado constituye una innovación tecnológica, basados en los siguientes argumentos:

Originalidad: A través de una búsqueda intensiva en Internet, hemos detectado que no existe oferta de un producto equivalente a granel, sin que en todos los casos se trata de nanomateriales elaborados a pequeña escala y altísimo costo, lo que permite su empleo en tareas de I+D pero los hacen inviables para aplicaciones a gran escala como las requeridas, por ejemplo, en la formulación de pinturas biocidas de amplio espectro y uso general (salas limpias, quiófanos, etc.), la remediación de sitios contaminados con compuestos orgánicos persistentes, el tratamiento de efluentes industriales, etc.

Validación: el proceso desarrollado no es simplemente un concepto, sino que hemos construido y habilitado en nuestros laboratorios de Santa Fe una planta para producción a escala adecuada de nanomateriales. Este hecho garantiza que estamos en condiciones no solo de entender a nivel básico la tecnología sino también de controlar a nivel tecnológico las variables del proceso.

Competitividad: La competitividad de las aplicaciones de las nanopartículas producidas depende de la disponibilidad de un proceso de alta eficiencia, reproducible, apto para la producción en escala apropiada de diferentes nanometales. Por esta razón Nanotek se asegura la provisión de este insumo básico, el nanocatalizador (que no se ofrece en el mercado con las características requeridas a precios razonables), lo que sirve para sustentar el desarrollo de aplicaciones específicas con buen potencial de mercado.

Sustentabilidad: el proceso es de ciclo cerrado y emisión cero, por lo que se enmarca en los preceptos del Desarrollo Sustentable, paradigma socioproductivo por excelencia del siglo XXI.

4. REFERENCIAS

- 1 Kahn, Jennifer; Nano's Big Future; National Geographic; Vol 209, Ner 6, june 2006, p. 98
- 2 Nanoscale Science, Engineering, and Technology Subcommittee, Committee on Technology, National Science and Technology Council, The National Nanotechnology Initiative Strategic Plan (2004)
- 3 Nanoscale Science, Engineering, and Technology Subcommittee, Committee on Technology, National Science and Technology Council, The National Nanotechnology Initiative Strategic Plan, Supplement to the President's 2006 Budget (2005)
- 4 Masciangioli, T., and Zhang, W.-X., Environ. Sci. Technol. (2003) 37, 102A
- 5 Karn, B., et al., (eds.), Nanotechnology and the Environment: Applications and Implications, Oxford University Press, Oxford UK (2005)
- 6 Koper, O. B., et al., Curr. Microbiol. (2002) 44, 49
- 7 Tungittiplakorn, W., et al., Environ. Sci. Technol. (2005) 39, 1354
- 8 Nutt, M. O., et al., Environ. Sci. Technol. (2005) 39, 1346
- 9 Zhang, W., J. Nanoparticle Res. (2003) 5, 323
- 10 Tratnyek, P. G., et al., In Chemical Degradation Methods for Wastes and Pollutants: Environmental and Industrial Applications, Marcel Dekker, New York, NY (2003), 371
- 11 Interstate Technology and Regulatory Council (ITRC), Permeable Reactive Barriers: Lessons Learned/New Directions, ITRC (2005)
- 12 Wang, C. B., and Zhang, W. X., Environ. Sci. Technol. (1997) 31, 2154
- 13 Elliott, D. W., and Zhang, W. X., Environ. Sci. Technol. (2002) 35, 4922
- 14 Klabunde, K. J., et al., J. Phys. Chem. (1996) 100, 12142
- 15 Hoffmann, M. R., et al., Chem. Rev. (1995) 95, 69
- 16 Obare, S. O., and Meyer, G. J., J. Environ. Sci. Health (2004) A39, 2549
- 17 Abrams, B., and Wilcoxon, J., Crit. Rev. Solid State Mater. Sci. (2005) 30, 153
- 18 Kamat, P. V., and Meisel, D., Comptes Rendus Chimie (2003) 6, 999
- 19 Klabunde, K. J., et al., J. Phys. Chem. (1996) 100, 12142
- 20 Navrotsky, A., In Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology, M. Dekker, New York, (2004), 1147
- 21 Nurmi, J. T., et al., Environ. Sci. Technol. (2005) 39, 1221
- 22 Liu, Y., et al., Environ. Sci. Technol. (2005) 39, 1338
- 23 Saleh, N. B., et al., Preprints of Extended Abstracts, 230th ACS National Meeting, Washington, DC, Aug. 28-Sept. 1, 2005, American Chemical Society, Division of Environmental Chemistry (2005) 45, 703
- 24 Ryan, J. N., and Elimelech, M., Colloids Surf. (1996) A107, 1
- 25 Lowry, G. V., and Johnson, K. M., Environ. Sci. Technol. (2004) 38, 5208
- 26 Liu, Y., et al., Environ. Sci. Technol. (2005) 39, 1338
- 27 Song, H., and Carraway, E. R., Environ. Sci. Technol. (2005) 39, 6237
- 28 Nurmi, J. T., et al., Environ. Sci. Technol. (2005) 39, 1221
- 29 Gillham, R. W., Ground Water Monitor. Remed. (2003) 23, 6
- 30 Tufenkji, N., and Elimelech, M., Environ. Sci. Technol. (2004) 38, 529
- 31 Logan, B. E., Environmental Transport Processes, John Wiley & Sons, New York, NY (1999)
- 32 Schrick, B., et al., Chem. Mater. (2004) 16, 2187
- 33 Saleh, N., et al., Nano Lett. (2005) 5, 2489
- 34 Lecoanet, H. N., et al., Environ. Sci. Technol. (2004) 38, 5164
- 35 Nanotechnology Workgroup, Science Policy Council, US Environmental Protection Agency, Nanotechnology White Paper (2005)
- 36 Dunphy Guzman, K. A., et al., Environ. Sci. Technol. (2006) 40, 1401
- 37 Colvin, V. L., Nat. Biotechnol. (2003) 21, 1166
- 38 T. Teranishi, H. Hori and M. Mixake, J. Phys. Chem. B, 1997, 101, 5774
- 39 Y. Volokitin, J. Sinzig, L. de Jong, G. Schmid, M. N. Vargaftic & I. I. Moiseev, Nature, 1998, 384, 621
- 40 A. P. Alivisatos, Science, 1996, 271, 933
- 41 D. A. Tomalia and P. R. Dvornic, Nature, 1994, 372, 617
- 42 A. Henglein, J. Phys. Chem., 1993, 97, 5457

-
- 43 <http://www.futurepundit.com/archives/001641.html>, noviembre 2004
- 44 Lin Guo, Qunjian Huang, Xiao-yuan Li & Shihe Yang, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2001, 3, 1661 – 1665
- 45 Döker et al, *Rev. Adv. Mater. Sci.*, 5, 2003, 498-500
- 46 J. L. Cain and D. E. Nikles, *IEEE Trans. Magn.*, 1996, 32, 4491
- 47 J. L. Cain and D. E. Nikles, *IEEE Trans. Magn.*, 1997, 33, 3718
- 48 J. L. Cain and D. E. Nikles, *IEEE Trans. Magn.*, 1998, 34, 1141
- 49 C.Y. Wang, Z.Y. Chen, B. Cheng, *Mater. Sci. Eng. B60* (1999) 223–226
- 50 L. J. Cain, S.R. Harrison, A. Jacqueline, *J. Magn. Mater.* 155 (1996) 67–69
- 51 M. Arturo, J. Rivas, *J. Colloid Interface Sci.* 158 (1993) 446–451
- 52 M.Q. Li, *J. Colloid Interface Sci.* 186 (1997) 498
- 53 J.L.Menendez, B.Bescos, G.Armelles, R.Serna, J. Gonzalo, R.Doole, A.K.Petford-Long, M.I.Alonso, *Phys.Rev.B* 205 (2002) 413
- 54 B.C.Liu, S.H.Tang, Z.L.Yu, B.L.Zhang, T.Chen, S.Y. Zhang, *Chem.Phys.Lett.* 357 (2002) 297
- 55 S.M.Ponder, J.G.Darab, J.Bucher, D.Caulder, I.Craig, L.Davis, N.Edelstein, W.Lukens, H.Nitsche, L.F.Rao, D.K.Shuh, T.E.Mallouk, *Chem.Mater.* 12 (2001) 479
- 56 F.Bodker, S.Morup, S.Linderoth, *Phys.Rev.Lett.* 72 (1994) 282
- 57 K. S. Suslick, S. Choe, A. Cichowlas and M. W. Grinstaf, *Nature*, 1991, 353, 414
- 58 T.R.Malow, C.C.Koch, P.O.Miraglia, *Mater.Sci.Eng. A* 252 (1998) 36
- 59 Z.L.Cui, L.F.Dong, C.C Hao, *Mater.Sci.Eng. A* 286 (2000) 205
- 60 S.J.Park, S.Kim, S.Lee, Z.G.Khim, K.Char, T.Hyeon, *J.Am.Chem.Soc.* 122 (2000) 8581
- 61 K.S.Suslick, M.Fang, T.Hyeon, *J.Am.Chem.Soc.* 118 (1996) 11960
- 62 D.J.Cain,D.E.Nikles,*IEEE.Trans.Magn.*32 (1996) 4490
- 63 Y.P.Sun,H.W.Rollins,R.Gufuru,*Chem.Mater.*11 (1999)7
- 64 K.J.Takeuchi,A.C.Marschilok,C.A.Besel,N.R. Dollahon,*J.Catal.*208 (2002)150
- 65 M.Chen,B.Tang,D.E.Nikles,*IEEE.Trans.Magn.*34 (1998)1141
- 66 L.Vayssieres,L.Rabenberg,A.Manthiram,*Nano.Lett.* 12 (2002)1393
- 67 X.B.Su,H.G.Zheng,Z.P.Yang,Y.C.Zhu,A.L.Pan, *J.Mater.Sci.*38 (2003)4581
- 68 L.Zhang,A.Manthiram,*IEEE.Trans.Magn.*32 (1996) 4481
- 69 M.Maillard,S.Giorgio,M.P.Pileni,*Adv.Mater.*14 (2002) 1084
- 70 D.H.Chen,S.H.Wu,*Chem.Mater.*12 (2000) 1354
- 71 Y.Zhu,H.Zheng,Q.Yang,A.Pan,Z.Yang,Y.Q. *J.Crystal Growth* 260 (2004) 427
- 72 J.Xiao,Y.Xie,W.Luo,*Chem.Lett.*31 (2002) 462
- 73 B.Gates,Y.Yin,Y.Xia,*J.Am.Chem.Soc.*122 (2000) 12582
- 74 Y.L.Hou,S.Gao,*J.Alloys Compounds* 34 (2004) 1141