

Estado del arte de nanopartículas bimetálicas oro (Au) y cobre (Cu)

Evelyn Julieth Calderón Flórez

Proyecto de grado para optar al título de Ingeniera Química

Director:

Rafael Cabanzo Hernández

Física, MSc

Codirector:

Yuly Andrea Prada Vargas

Químico, MSc

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas

Escuela de Ingeniería Química

Bucaramanga

2021

## Dedicatoria

A **Dios** por guiarme, brindarme sabiduría y permitirme lograr alcanzar esta meta.  
A mis padres María y Carlos por haberme instruido valores, por enseñarme a luchar por  
mis metas y por siempre dar todo por mi bienestar y futuro.

A mi hermano Kevin por siempre creer en mí y sentirse orgulloso de su hermana.

A mi abuela Minelva por creer en mí, por sus enseñanzas y cada consejo “*No te limites, solo haz las cosas de tu corazón, lucha contra todo y alcanza tus metas*” fuiste y serás junto con  
mis padres mi mayor motivación.

A mi familia por estar presentes en todo momento y motivarme a ser una gran persona.

A Helmunth Vega por el apoyo incondicional en cada etapa de este proceso y ser una  
gran bendición durante cada momento, este logro también es tuyo.

A mis amigos, los cuales fueron un elemento importante en mi carrera.

A mi Alma mater por permitirme ser ingeniera química de esta gran universidad y ser la  
promotora de cumplirle a mi familia al ya tener dos ingenieros químicos.

## Agradecimientos

Agradezco de manera especial al M.Sc. Rafael Cabanzo por su disposición, confianza, motivación, por cada consejo y enseñanza.

A Yuly Prada y Sergio Lesmes por sus aportes y apoyo en la ejecución de este proyecto.

Al grupo de investigación LEAM por su apoyo, por abrirme sus puertas, por cada enseñanza y cada experiencia adquirida.

**Tabla de contenido**

	Pág.
Introducción.....	10
1. Objetivos.....	14
1.1 Objetivo General .....	14
1.2 Objetivos Específicos .....	14
2. Metodología .....	14
2.1. Recopilación de información .....	14
2.1.1. Nanotecnología.....	14
2.1.2. Historia de la nanotecnología.....	15
2.1.3. Nanomateriales.....	17
2.1.4. Clasificación de nanomateriales.....	17
2.1.5 Síntesis de nanomateriales .....	19
2.1.6. Nanopartículas bimetálicas .....	19
2.1.7 Clasificación de las nanopartículas bimetálicas .....	20
2.1.8 Factores que influyen en la agregación y el ordenamiento atómico .....	21
2.2. Revisión sistemática .....	22
2.2.1. Búsqueda en base de datos.....	22
2.2.2. Selección de artículos .....	23
3. Análisis de Resultados.....	24
3.1. Síntesis de nanopartículas bimetálicas de oro y cobre .....	24

3.1.1. Síntesis Hidrotermal .....	25
3.1.2. Síntesis de microemulsión .....	27
3.1.3. Síntesis por reducción química .....	28
3.1.4. Síntesis por pulverización catódica .....	31
3.1.5. Síntesis por bio-reducción.....	32
3.1.6. Síntesis por reducción en dos fases o Método de Brust .....	33
3.2. Aplicaciones de nanopartículas bimetálicas de oro y cobre .....	35
3.2.1. Catálisis.....	35
3.2.2. Desarrollo de sensores .....	38
4. Conclusiones .....	39
5. Recomendaciones.....	40
Referencias bibliográficas .....	41

**Lista de Figura**

	Pág.
Figura 1. Metodología empleada para la revisión sistemática.....	14
Figura 2. Escala de tamaño de diversos objetos .....	15
Figura 3. Clasificación de nanomateriales de acuerdo con su dimensión .....	18
Figura 4. Tipos de nanoparticulas bimetálicas .....	21
Figura 5. Diagrama de flujo del proceso de selección de artículos .....	24

### Lista de Abreviaturas

AS: Artemisis Scoporina

Au: Oro

Cu: Cobre

EDS: Espectroscopía de rayos X por dispersión en energía

FE: Eficiencia faradaica

FIB/SEM: Microscopio electrónico de barrido/ haz de iones enfocado

FTIR: Espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier

ICP-AES: Espectroscopía de emisión atómica de plasma acoplado inductivo

LSPR: Resonancia de plasmón superficial localizada

MC: Concentración máxima de monóxido de carbono

NP: Nanopartículas

SAED: Difracción de electrones de área seleccionada

SEM: Microscopio electrónico de barrido

SERS: Dispersión Raman con superficie mejorada

SPR: Resonancia de plasmón de superficie

CO-PROX: Oxidación preferente del monóxido de carbono

TEM: Microscopio electrónico de transmisión

UV-Vis: Espectroscopía ultravioleta visible

XPS: Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X

## Resumen

**Título:** Estado del arte de nanopartículas bimetálicas oro (Au) y cobre (Cu)\*

**Autor:** Evelyn Julieth Calderón Florez\*\*

**Palabras Clave:** Nanopartículas bimetálicas, oro y cobre.

### Descripción:

En los últimos años se ha incrementado el interés en desarrollar nanopartículas bimetálicas de oro (Au) y cobre (Cu) ya que estos materiales logran evitar la oxidación, presentan propiedades catalíticas y propiedades ópticas en el rango visible que incluyen Resonancia de Plasmón Superficial Localizada (LSPR) y Dispersión Raman mejorado por efecto superficial (SERS). En la presente investigación se realizó una revisión sistemática para conocer los tipos de síntesis y aplicaciones de nanopartículas bimetálicas de oro y cobre en el periodo 2010-2020, Se empleó la ecuación de búsqueda “bimetallic nanoparticles” AND “copper” AND “gold” en las bases de datos: Web of Science y Scopus, utilizando la opción de búsqueda que incluye: título de artículo, resumen y palabras claves, obteniendo como resultados 14 artículos con una amplia variedad de síntesis donde se identificaron reducción de dos fases, microemulsión, hidrotermal, reducción química, pulverización catódica y bioreducción, lográndose definir que la mayor aplicabilidad de las nanopartículas bimetálicas de oro y cobre es en catálisis con el desarrollo de nanocatalizadores para reacciones como la reducción electroquímica de dióxido de carbono, oxidación de peróxido de hidrogeno, oxidación preferente del monóxido de carbono (CO-PROX), reducción de 4-nitrofenol y oxidación de monóxido de carbono (CO). Se resaltan los nanocatalizadores para la reducción electroquímica de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) en combustibles y/o productos de valor agregado como el monóxido de carbono, metano, etileno, etanol, entre otros.

---

\*Trabajo de grado

\*\* Facultad de ingenierías fisicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Director: Rafael Cabanzo Hernández, Física, M.Sc., Codirector: Yuly Andrea Prada Vargas, Química, M.Sc.

### Abstract

**Title:** State of the art of gold (Au) and copper (Cu) bimetallic nanoparticles\*

**Authors:** Evelyn Julieth Calderón Florez\*\*

**Keywords:** Bimetallic nanoparticles, gold and copper.

### Summary

In recent years, interest in developing bimetallic nanoparticles of gold (Au) and copper (Cu) since these materials manage to avoid oxidation, have properties catalytic and optical properties in the visible regime including Localized Surface Plasmon Resonance (LSPR) and Scattering Surface Enhanced Raman (SERS). In the present investigation a systematic review was carried out to know the types of synthesis and applications of bimetallic gold and copper nanoparticles in the 2010-2020 period, the search equation “bimetallic nanoparticles” AND “copper” AND “ gold” in the databases: Web of Science and Scopus, using the search option that includes: article Little, abstract and keywords, obtaining as results 14 articles with a wide variety of syntheses where identified two-phase redtion, microemulsion, hydrothermal, chemical reduction carbon dioxide, hydrogen peroxide oxidation, oxidation preferred carbon monoxide (CO-PROX), reduction of 4-nitrophenol and oxidation of carbon monoxide (CO). The nanocatalysts for the electrochemical reduction of carbon dioxide carbon (CO<sub>2</sub>) in fuels and/or value-added products such as carbon monoxide, methane, ethylene, etanol, among others.

---

\*Thesis Degree

\*\*Physical and Chemical Engineering's. School of Chemical Engineering. Advisor: Rafael Cabanzo Hernández, Physical, M.Sc., Co-advisor: Yuly Andrea Prada Vargas, Chemical, M.Sc.

## Introducción

El desarrollo de la nanotecnología a nivel mundial ha experimentado un aumento exponencial debido al uso de nanomateriales en varios campos de la ciencia y la industria (Grandez, 2016). En el año 2009, el mercado global de nanotecnología logró una cifra de USD 254 billones y reportó que el 67% correspondía a la Unión Europea y EEUU, 27% Asia y el 6% restante representaba el resto de países en el mundo con un menor desarrollo de la nanotecnología, como es el caso de Colombia (Martínez, Mejía, Jaramillo, & Álvarez, 2014). De esta venta global total, el 88% hace referencia a productos nanotecnológicos elaborados por grandes mercados industriales como el sector de automóviles y el 12% restante a nanomateriales (Martínez, Mejía, Jaramillo, & Álvarez, 2014). La Industria Global de Nanotecnología informó que el mercado mundial de la nanotecnología alcanzará USD 126.8 billones para el año 2027. En medio de la crisis del COVID-19, el mercado mundial de nanotecnología se estima en USD 54. 2 billones en el año 2020, se proyecta que alcance una cifra de USD 126 billones creciendo a una tasa compuesta anual del 12,9% durante el período de análisis 2020-2027 (Global Nanotechnology Industry, 2020).

En Colombia, el desarrollo e implementación de nanotecnología a nivel industrial se encuentra en un nivel mínimo o inexistente, esto se debe a la desinformación del sector empresarial con respecto a las ventajas o potenciales económicos del desarrollo nanotecnológico, siendo un país que cuenta con minerales como el carbón, mineral de níquel, hierro, cobre, metales preciosos (plata, oro y platino) y materiales para la construcción e industria (Sector Minería- EITI COLOMBIA, 2020). En este contexto, Colombia debería crear e impulsar la investigación aplicada a la nanotecnología, generando proyectos y programas que contribuyan a la promoción del desarrollo nacional, ya que en Colombia los proyectos de investigación en nanotecnología se han

enfocado a la física de materiales, o investigaciones básicas en la química e ingeniería aplicada (Martínez, Mejía, Jaramillo, & Álvarez, 2014).

La nanotecnología es el área que estudia y desarrolla materiales a escala nanométrica ( $1 \times 10^{-9}$  m), una escala que para tener una percepción real podríamos imaginarnos una nanopartícula como una millonésima parte de un milímetro (González, 2018). Un término relevante en nanotecnología es nanopartículas, las cuales son agregados de pocos o millones de átomos que pueden ser idénticos o de especies diferentes y son estudiadas por varios medios como: fase de vapor, suspensiones coloidales, y matrices inertes aisladas (Puente Urbina, García Cerda, León Quiroz, & López Martínez, 2012). La meta principal en la síntesis de nanopartículas es el control por el tamaño, estructura y morfología de los sistemas, ya que estos factores afectan de manera directa las propiedades de las nanopartículas y restringen su utilidad en futuras aplicaciones (Fernández, 2012). Entre los métodos de obtención de nanopartículas se encuentran: microemulsión (Pileni, y otros, 1999), deposición al vacío (Park, y otros, 2007), método del poliol (Park, y otros, 2007), descomposición térmica (Nasibulin, Ahonen, Richard, Kauppinen, & Altman, 2001), entre otros.

Actualmente las nanopartículas de cobre se distinguen a nivel industrial debido a sus propiedades ópticas y catalíticas (González, 2018) (Tafreshi, Roldan, Dzade, & Leeuw, 2014), aunque este nanomaterial posee grandes ventajas, presenta una desventaja al oxidarse fácilmente, por esta razón, se forman nanopartículas bimetálicas de cobre con otros metales y potenciar sus propiedades (Ramírez, 2016). El interés por las nanopartículas bimetálicas ha aumentado ya que, al combinar las propiedades de dos elementos metálicos se obtienen notables mejoras en el sistema nanoestructurado debido a las interacciones sinérgicas entre los elementos, su mayor ventaja a diferencia de su contraparte nanopartículas monometálicas es que ofrecen posibilidades de niveles

de control y estabilidad energética (Chantry, 2013). Por ejemplo, sus propiedades pueden controlarse alterando su orden químico, tamaño y composición (Chantry, 2013). Además, la síntesis de nanopartículas bimetálicas se ha llevado a cabo en diferentes disciplinas: catálisis, biomedicina, biosensores y celdas de combustibles (Aguilar Tapia & Zanella, 2017).

Los nanomateriales plasmónicos como el oro (Au) y cobre (Cu) son de gran interés en la fabricación de nanopartículas bimetálicas (Hofmann, Fairbrother, Hamers, & Murphy, 2019). El oro y sus nanoestructuras se han investigado por sus excelentes propiedades ópticas en el rango visible, que incluye Resonancia de Plasmón Superficial localizada LSPR y Dispersión Raman mejorado por efecto superficial SERS (Tang, y otros, 2016). Por otro lado, el cobre es más abundante y económico que el oro; las nanopartículas de cobre al igual que el oro exhiben LSPR en un valor inferior al reportado por el oro. Las nanopartículas de cobre presentan baja estabilidad química afectando sus propiedades ópticas y limita su aplicabilidad (Tang, y otros, 2016). Con el fin de ampliar su aplicación y aumentar su estabilidad, la aleación de cobre con metales nobles se convirtió en una práctica común. Específicamente, el oro se utiliza ampliamente con este fin porque la aleación Au y Cu tiende a formar fases estables. Se ha demostrado que las nanopartículas bimetálicas Au-Cu presentan una mayor LSPR dependiendo del contenido de cobre asociado al efecto de acoplamiento electronegativo (Cabello, y otros, 2019). Además, presentan alta actividad electrocatalítica y alta selectividad como catalizadores. Por esta razón el grupo de Espectroscopía Atómica y Molecular de la Universidad Industrial de Santander (UIS) se encuentra interesado en conocer las diferentes rutas de síntesis y las distintas aplicaciones de las nanopartículas bimetálicas de oro y cobre.

Por lo expuesto anteriormente, este trabajo de investigación busca exponer el avance investigativo y aplicativo de las nanopartículas bimetálicas de oro y cobre dando respuesta a ¿Qué

tipos de síntesis y aplicaciones de nanopartículas bimetálicas Oro (Au) y Cobre (Cu) se han desarrollado durante la última década (2010-2020)?

## 1. Objetivos

### 1.1 Objetivo General

Analizar rigurosamente el desarrollo de las nanopartículas bimetálicas de oro (Au) y cobre (Cu) entre el periodo de 2010 a 2020.

### 1.2 Objetivos Específicos

Realizar una revisión sistemática de las síntesis de nanopartículas bimetálicas de oro y cobre.

Estudiar las aplicaciones de nanopartículas bimetálicas de oro y cobre.

## 2. Metodología

En la figura 1, se presenta la metodología que se siguió para el desarrollo de la presente investigación.

### Figura 1

*Metodología empleada para la empleada para la revisión sistemática*



### 2.1. Recopilación de información

#### 2.1.1. Nanotecnología

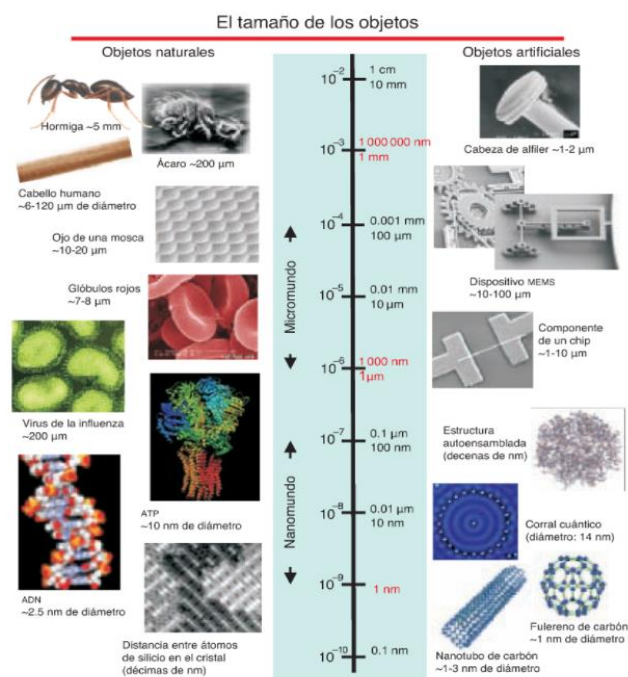
La nanotecnología es la investigación científica y desarrollo tecnológico que busca los métodos de producción necesarios para la fabricación de materiales ultra pequeños, del orden de un nanómetro (el prefijo nano indica un factor de  $10^{-9}$ ), permitiendo entender los fenómenos que ocurren en la nanoescala a nivel atómico y molecular (Domingo, 2010). Además, esta disciplina diseña y crea

sistemas funcionales mediante el control de la materia a nanoescala. Por lo tanto, científicos emplean la nanotecnología para crear objetos o dispositivos con funciones específicas, propiedades únicas, sistemas novedosos y bajo costo (Takeuchi, 2009). El área de investigación de la nanotecnología es interdisciplinaria ya que abarca distintos campos de conocimiento, donde cada uno suministra la información necesaria que se requiere como base para continuar con el desarrollo de la investigación, por ello, esta ciencia es llamada “convergente” (Takeuchi, 2009).

En la figura 2, se observa la escala de tamaño de diversos materiales, objetos y/o dispositivos, la cual permite tener una percepción real de la escala nanométrica al imaginar los diferentes objetos y comparar su respectivo tamaño con un nanómetro (1 nm).

## Figura 2

*Escala de tamaño de diversos objetos (Takeuchi, 2009)*



### 2.1.2. Historia de la nanotecnología

En 1959, el físico Richard Feynman en medio de su discurso “There’s Plenty of Room at the Bottom” en el congreso de la sociedad americana de física describió un proceso que permitiría la

manipulación individual de átomos y moléculas utilizando instrumentos de alta precisión, de esta manera se podría diseñar y crear sistemas en escala nanométrica, Feynman, también pronunció que las propiedades de los sistemas nanométricos serían diferentes a los sistemas macroscópicos, Desde ese momento el físico estadounidense se considera uno de los pioneros de la nanotecnología, sin embargo, Feynman en ningún momento mencionó el termino nanotecnología (Takeuchi, 2009). La primera vez que se usó la palabra nanotecnología fue por Norio Taniguchi en 1974, haciendo referencia a una técnica de producción nanométrica, pero hasta 1986 fue difundido el termino por Eric Drexler en su libro “Máquinas de creación”, en el que se describió los fundamentos básicos para el diseño de materiales átomo por átomo (material nanométrico), donde promovió visiones realistas y utópicas del posible futuro al implementar estas nuevas tecnologías, también introdujo el concepto de nanotecnología molecular, donde habló de la invención de nanorobots (Vivas, 2016) (Gómez Garzón, 2018).

En 1981, Gerd Binnig y Heinrich Rohrer inventaron el microscopio de efecto túnel (AFM) en el laboratorio de IMB DE Zurich, instrumento que le permitió a Eigler en 1989 ver por primera vez los átomos individuales (Gómez Garzón, 2018). Posteriormente, en 1985 Harold W. Kroto, Richard E. Smalley y Robert F. Curl, utilizaron un láser para vaporizar varillas de grafito en una atmósfera de helio gaseoso y obtuvieron moléculas huecas que formaron una esfera con 60 átomos de carbono, 12 caras pentagonales y 20 hexagonales, este tipo de nanopartícula se denomina fullereno. La estructura atómica de los nanotubos de carbono con paredes simples y múltiples fue descubierta y detallada por el físico japonés Sumio Iijima en 1991 (Gómez Garzón, 2018).

Finalmente, en el Instituto Tecnológico de Massachusetts, Mounji Bawendi et al. (1993) llevaron a cabo una síntesis de nanocristales con puntos cuánticos coloidales semiconductores

(quantum dots), siendo esta una de las primeras áreas de nanotecnología en integrarse con las ciencias biológicas (Gómez Garzón, 2018).

### ***2.1.3. Nanomateriales***

Los nanomateriales se caracterizan por poseer mínimo una de las dimensiones que los conforman en un tamaño menor a 100nm, estos se distinguen por presentar mejores propiedades con respecto a otros materiales (Mora, 2013). Los factores que modifican y mejoran las propiedades como reactividad, punto de ebullición y de fusión en los nanomateriales son el efecto cuántico y área superficial, ya que al disminuir el tamaño se encuentra una mayor proporción de átomos en la superficie y los movimientos de electrones están obstaculizados por estar sometidos a confinamiento cuántico (Thomas, Rafiei, Maghsoodlou, & Afzali, 2014).

### ***2.1.4. Clasificación de nanomateriales***

Para conocer e identificar la gran variedad de nanomateriales, es indispensable una clasificación. Actualmente, la forma más común y sencilla de clasificar los nanomateriales es por sus dimensiones, se definen los nanomateriales de acuerdo al número de dimensiones nanométricas que presenten. Cuando se reduce significativamente el tamaño de una o más dimensiones de un material, sus propiedades fisicoquímicas se alejan del estado general (Thomas, Rafiei, Maghsoodlou, & Afzali, 2014). A continuación, se clasifican los nanomateriales de acuerdo a su dimensión:

- Nanomateriales de cero dimensiones (0D)

En los nanomateriales 0D, las tres dimensiones se encuentran en régimen nanométrico y tienen un diámetro menor a 100 nm. En el grupo de estructuras 0D entran las nanopartículas, nanoclusters y nanocristales (Vivas, 2016). Generalmente, el termino nanopartícula se utiliza para definir las nanoestructuras 0D (Mora, 2013). Las nanopartículas, nanoclusters y nanocristales son

estructuras que presentan un diámetro entre 10 nm y 1000 nm, 1-10 nm y 10-30 nm, respectivamente. una nanoestructura semiconductor o amorfa, con un diámetro entre 10 nm y 1  $\mu\text{m}$ , respectivamente (Mora, 2013).

- Nanomateriales de una dimensión (1D)

En los nanomateriales 1D una de las dimensiones se encuentra por fuera del régimen nanométrico, a este grupo corresponden los nanohilos o nanoalambres y nanotubos. Los nanohilos se definen como estructuras cristalinas alargadas con propiedades semiconductoras o conductoras y los nanotubos son estructuras tubulares huecos. (Mora, 2013) (Guajardo, 2013).




- Nanomateriales de dos dimensiones (2D)

En los nanomateriales 2D dos dimensiones se encuentran fuera del régimen nanométrico, son formados por capas muy finas. Incluyen nanoláminas, nanocapas y nanorevestimientos (Mora, 2013) (Guajardo, 2013).

En la figura 3 se muestra la clasificación y ejemplos de nanomateriales de acuerdo con su dimensión.

### Figura 3

*Clasificación de nanomateriales de acuerdo con su dimensión*

Clasificación por dimensión	Ejemplos de nanomateriales
<p><b>Cero dimensión (0D)</b></p> 	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Fullerenos</li> <li>• Nanocristales</li> <li>• Nanoclusters</li> <li>• Nanopartículas</li> <li>• Partículas coloidales</li> </ul>
<p><b>Una dimensión (1D)</b></p> 	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Nanotubos</li> <li>• Nanovarillas</li> <li>• Nanocables y nanofibras</li> <li>• Fibras poliméricas</li> </ul>
<p><b>Dos dimensiones (2D)</b></p> 	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Nanocapas</li> <li>• Nanorecubrimiento</li> <li>• Películas poliméricas (nano)</li> <li>• Películas multicapas (nano)</li> </ul>

Nota. Adaptada de (Gómez Garzón, 2018).

### ***2.1.5 Síntesis de nanomateriales***

Existen dos enfoques o métodos de preparación de nanomateriales: Top Down y Bottom-Up. El enfoque Top Down o “de arriba hacia abajo”, consiste en obtener material nanométrico por medios físicos o químicos a partir de material macroscópico (González, 2018). Entre las técnicas que se destacan en el método Top Down se encuentran: Molienda de bolas, litografía, deposición química en fase vapor y condensación de fase vapor.

El enfoque Bottom-Up o “de abajo hacia arriba”, obtiene nanomateriales a partir de material atómico y molecular por medio de procesos químicos o físicos, que permiten un aumento de tamaño (González, 2018). Las técnicas más empleadas para la síntesis de nanomateriales aplicando el método Bottom-Up son: Autoensamblaje, síntesis electroquímica, proceso sol-gel y deposición química en fase vapor.

### ***2.1.6. Nanopartículas bimetálicas***

Las nanopartículas bimetálicas son materiales compuestos por dos metales, la incorporación de un segundo metal en el material, mejora las propiedades ópticas, plasmónicas y magnéticas, además, presentan propiedades superficiales que mejoran su eficiencia, estabilidad y selectividad. Las propiedades físicas y químicas de las nanopartículas bimetálicas pueden ser controladas al variar su composición porcentual, tamaño y ordenamiento atómico (Ferrando, Jellinek, & Johnston, 2008). Generalmente, las causas principales de las modificaciones en las propiedades de los materiales bimetálicos nanométricos son el efecto geométrico y/o efectos electrónicos. El efecto geométrico hace referencia a un número finito de átomos de ambos metales en una distribución geométrica específica requerida para mejorar un proceso, es decir, que la distribución de los dos átomos en la superficie influye la forma de interactuar la nanopartícula con su entorno. El efecto electrónico o ligando hace alusión a la modificación de densidad electrónica, originada por los

enlaces mezclados, cabe resaltar que el efecto geométrico es más dominante sobre el efecto ligando (Aguilar Tapia & Zanella, 2017).

Los materiales bimetálicos a nanoescala ( $A_mB_n$ ) se generan de forma controlada aproximadamente con un tamaño ( $m+n$ ) y composición ( $m/n$ ). Las estructuras y el grado de agregación A-B son dependientes del método y las condiciones de formación del material (Aguilar Tapia & Zanella, 2017).

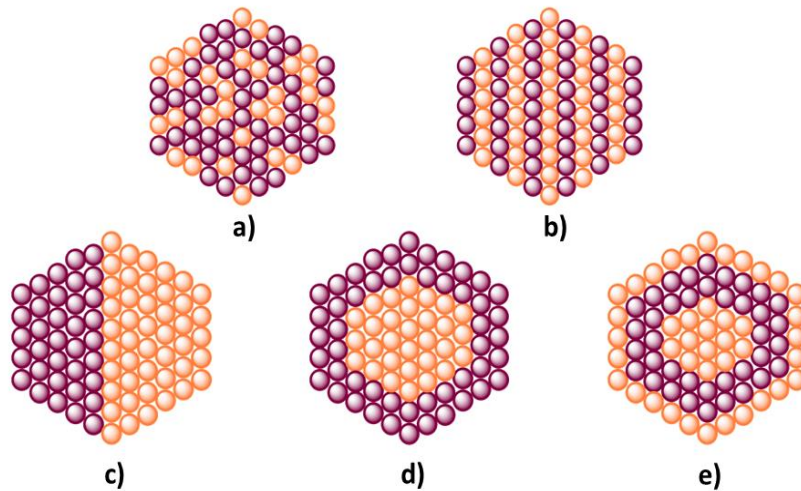
### ***2.1.7 Clasificación de las nanopartículas bimetálicas***

En las nanopartículas bimetálicas existen muchos tipos de estructuras posibles. Según su estructura se pueden clasificar en dos tipos: mixtas y segregadas. En términos de ordenamiento atómico se dividen en cinco tipos (ver Figura 4): aleaciones, intermetálicas, subgrupos, núcleo/coraza y multicapas (Ferrando, Jellinek, & Johnston, 2008).

En las estructuras mixtas se encuentran las estructuras aleadas e intermetálicas. Las nanopartículas aleadas están compuestas de nanocristales y su mezclado es aleatorio; mientras que las estructuras intermetálicas, se mezclan de forma ordenada. Por otro lado, las estructuras segregadas incluyen los subgrupos, núcleo/coraza y multicapas. Los subgrupos están formados por dos metales que se encuentran separados por una interfaz compartida, la estructura núcleo/coraza es un núcleo metálico rodeado con una cobertura de otro metal y las multicapas con una disposición metálica alterna (Srinoi, Chen, Vittur, Marquez, & Lee, 2018).

**Figura 4**

*Tipos de nanopartículas bimetálicas: (a) Aleadas, (b) Intermetálicas, (c) Subgrupos o cúmulos segregados, (d) Núcleo/Coraza, (e) Multicapas. Las esferas moradas y naranjas representan dos diferentes tipos de metales*



Nota. Adaptada de (Srinoi, Chen, Vittur, Marquez, & Lee, 2018).

**2.1.8 Factores que influyen en la agregación y el ordenamiento atómico**

Los factores que afectan el ordenamiento atómico (mezcla) y agregación son: Los enlaces metal-metal pueden presentarse como A-A, B-B y A-B (A=Metal 1 y B=Metal 2), si los enlaces A-B son los más fuertes en el material se favorece el ordenamiento atómico; de lo contrario, la agregación es la que se favorece. Otro factor, es la energía superficial donde el elemento metálico que presente menor energía superficial es el que tiende agregarse en la superficie. Además, los átomos con menor tamaño tienden a ocupar el núcleo.

La mezcla se favorece con la transferencia de electrones de elementos de menor a mayor electronegatividad (Ferrando, Jellinek, & Johnston, 2008).

## 2.2. Revisión sistemática

### 2.2.1. Búsqueda en base de datos

Para la ejecución de esta revisión sistemática se emplearon bases de datos especializadas, seleccionadas por criterios como la calidad, facilidad de búsqueda y disponibilidad de acceso de la universidad.

En la búsqueda se utilizaron y combinaron términos en singular y en plural como: “nanoparticles”, “bimetallic nanoparticles”, “copper”, “nanoalloy/nanoalloys”, “gold”, “alloy nanoparticles”, “synthesis”, “bimetallic” y “nano”. Asimismo, se usaron operadores booleanos como: AND y OR.

En la búsqueda por base de datos a través Scopus y Web of Science se utilizó la opción de índice: título de artículo, resumen y palabras claves.

La estrategia de búsqueda y el número de respuestas fue la siguiente para Scopus:

1. “bimetallic nanoparticles” OR “copper” AND “gold” = 13541
2. “nano\*” AND “bimetallic” AND “copper” AND “gold” = 240
3. “bimetallic nanoparticles” AND “copper” AND “gold” = 80
4. “nanoalloys” AND “copper” AND “gold” = 26
5. “bimetallic nanoparticles” AND “copper” AND “synthesis” AND “gold” = 37
6. “nanoalloys” AND “copper” AND “synthesis” AND “gold” = 8
7. “nanoalloy” AND “copper” AND “gold” = 12

La estrategia de búsqueda y el número de respuestas fue la siguiente para Web of Science:

1. “bimetallic nanoparticles” OR “copper” AND “gold” = 14957
2. “nano\*” AND “bimetallic” AND “copper” AND “gold” = 311
3. “bimetallic nanoparticles” AND “copper” AND “gold” = 96

4. “nanoalloys” AND “copper” AND “gold” = 32
5. “bimetallic nanoparticles” AND “copper” AND “synthesis” AND “gold” = 43
6. “nanoalloys” AND “copper” AND “synthesis” AND “gold” = 12
7. “nanoalloy” AND “copper” AND “gold” = 30

El algoritmo de búsqueda que integró los delimitantes en el sistema de Scopus y Web of Science fue:

**“bimetallic nanoparticles” AND “copper” AND “gold”**

### ***2.2.2. Selección de artículos***

Se ejecutó la búsqueda con el algoritmo “bimetallic nanoparticles” AND “copper” AND “gold” en las bases de datos de datos: Web of Science y Scopus, utilizando la opción de búsqueda que incluye el título del artículo, resumen y palabras claves obteniendo como resultados 96 y 80 documentos respectivamente. Posteriormente, se procedió a eliminar 33 documentos duplicados entre ambas bases de datos. Luego, se analizaron rigurosamente títulos y resúmenes de los documentos, para llevar a cabo la selección de artículos de acuerdo a los criterios de inclusión y exclusión.

Se definieron como criterios de inclusión los siguientes aspectos:

1. Documentos en cuyo título o resumen se encontraban las palabras: “bimetallic nanoparticles”, “copper” y “gold”.
2. Artículos que fueron publicados en el periodo comprendido entre 2010-2020.
3. Tipo de documento: Artículos.

Como criterios de exclusión se manejaron:

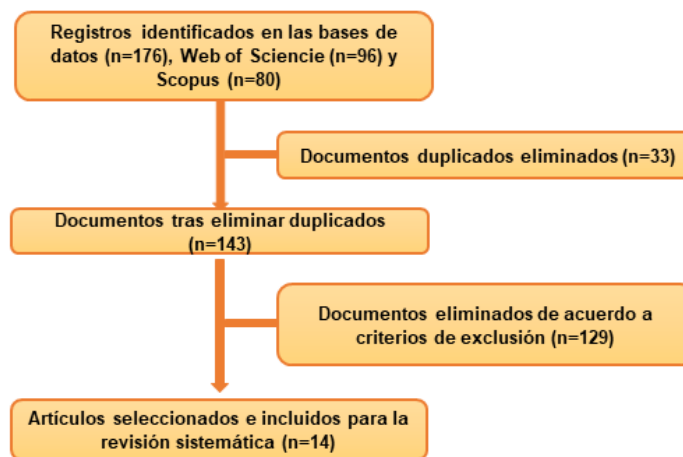
1. Artículos que incluían en el título y resumen nanopartículas bimetálicas diferentes a oro y cobre.
2. Tipo de documento: Revisión de conferencia, revisión de resumen, capítulo de libro.

### 3. Simulaciones.

Teniendo en cuenta los criterios exclusión se eliminaron 129 documentos, arrojando 14 artículos para la revisión sistemática de tipos de síntesis y aplicaciones de nanopartículas bimetálicas oro (Au) y cobre (Cu). La figura 5 se observa el diagrama de flujo del proceso de selección de artículos:

#### Figura 5

*Diagrama de flujo del proceso de selección de artículos*



## 3. Análisis de Resultados

### 3.1. Síntesis de nanopartículas bimetálicas de oro y cobre

En los últimos años se ha venido incrementando el interés por las nanopartículas bimetálicas de oro y cobre debido a su alta actividad electrocatalítica, selectividad como catalizadores y propiedades interesantes en catálisis heterogénea (Wilson, y otros, 2015). Se han llevado a cabo diferentes tipos de síntesis para su desarrollo, donde se encuentran síntesis por reducción química, bio-reducción, hidrotermal, entre otras, que se describen a continuación.

### ***3.1.1. Síntesis Hidrotermal***

Esta técnica consiste en un precursor metálico disuelto en agua, el cual es calentado por encima del punto de ebullición del agua (100°C y 1 bar) en un recipiente cerrado, lo que genera una presión mayor a la atmosférica. El objetivo de esta técnica, es lograr una mejor disolución de los componentes en un sistema y hacer reaccionar especies poco solubles. Por otra parte, pueden agregarse diferentes especies definidas como “mineralizadores” que pueden ser ácidos, básicos, reductores, oxidantes etc; encargados de potenciar la capacidad de disolución del agua (Zanella, 2012).

Yang et al. (2016) sintetizaron diferentes composiciones de nanopartículas bimetálicas Au/Cu mediante el método hidrotermal simple, seleccionaron como agentes precursores ácido cloroáurico ( $\text{HAuCl}_4$ ) y cloruro de cobre ( $\text{CuCl}_2$ ), como reductor una solución 0.1 M de citrato trisódico ( $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) y de agente estabilizante cloruro de cetiltrimetilamonio (CTAC), emplearon relaciones molares 3:1, 1:1 y 1:2 de Au:Cu. Para regular el pH de las muestras utilizaron una solución 0.2 M de hidróxido de sodio (NaOH), las muestras fueron agitadas por 20 min a temperatura ambiente y por último la mezcla homogénea se trató hidrotermalmente a 110°C durante 18 h en una autoclave de acero inoxidable. Como resultados de la investigación encontraron que el oro y cobre en la nanopartícula bimetálica si estaban conectados entre sí y el tamaño de nanopartícula fue aproximadamente de 40 nm y no presentó diferencia de nanopartícula a nanopartícula. Además, los patrones de difracción de electrones de área seleccionada (SAED) mostraron anillos concéntricos compuestos de puntos de difracción discretos brillantes, lo que indica que son policristalinos de estructura cúbica centrada en las caras (FCC). Las nanopartículas bimetálicas presentaron picos característicos de resonancia de plasmón (SPR) a 530 nm, 534 nm y 542 nm para nanopartículas bimetálicas  $\text{Au}_{93}\text{Cu}_7$ ,  $\text{Au}_{89}\text{Cu}_{11}$  y  $\text{Au}_{79}\text{Cu}_{21}$  respectivamente, estos

picos mostraron un corrimiento hacia el rojo al aumentarse la concentración de cobre. En cuanto el porcentaje atómico de cobre en las nanopartículas  $\text{Au}_{93}\text{Cu}_7$ ,  $\text{Au}_{89}\text{Cu}_{11}$  y  $\text{Au}_{79}\text{Cu}_{21}$  fue de 6.18%, 11.29% y 20.69% según lo reportado en la espectroscopía de rayos X por dispersión en energía (EDS) y las fracciones molares de Cu fueron 6.18%, 11.78% y 19.64% según lo indicó la espectroscopía de emisión atómica de plasma acoplado inductivo (ICP-AES, por sus siglas en inglés). Por otra parte, se evidenció y concluyó que la longitud de enlace Au/Cu en las nanopartículas bimetálicas con diferentes composiciones y estructuras se pueden ver influenciadas por la cantidad de cobre, ya que el enlace  $R_{\text{Au-Cu}}$  tiende a reducirse al aumentar la cantidad de cobre, dicha característica puede ser muy útil para la actividad catalítica electroquímica al ir ajustando la estequiometría para alcanzar el enlace  $R_{\text{Au-Cu}}$  óptimo (Yang, y otros, 2016).

Otros investigadores que emplearon el método hidrotermal fueron Tursanova et al. (2016), quienes sintetizaron nanopartículas bimetálicas Au/Cu con una relación molar 1:1. Utilizaron como precursores metálicos el ácido cloroáurico ( $\text{HAuCl}_4$ , 0.02 M) y nitrato de cobre (II) trihidratado ( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , 0.02 M), como agente reductor glicina ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$ ) y como estabilizador poli(N-vinil-2-pirrolidona) (PVP). Los resultados del Microscopio Electrónico de Trasmisión (TEM) arrojaron un tamaño medio de 25~150 nm, asimismo la forma pentagonal, hexagonal y triangular en algunos casos de las nanopartículas. Además, se resalta el resultado de espectroscopía ultravioleta visible (UV-Vis) que evidenció un pico de absorción de las nanopartículas bimetálicas Au-Cu a 599 nm y mostró un desplazamiento hacia el rojo en comparación con las nanopartículas de oro (530 nm) y cobre (586 nm) puras, este comportamiento confirmó la formación de la aleación de las nanopartículas bimetálicas (Tursunova, Yesmurzayeva, Selenova, & Kudaibergenov, 2016).

### ***3.1.2. Síntesis de microemulsión***

Es una de las técnicas de preparación de nanopartículas más versátiles para controlar propiedades como: el tamaño, homogeneidad, geometría y morfología. Esta técnica se define como un sistema ópticamente estable conformado por 3 componentes, los cuales son fase acuosa, fase orgánica y un tensoactivo o surfactante.

Las microemulsiones son isotrópicas, macroscópicamente y termodinámicamente estables. La estructura interna de una microemulsión a cierta temperatura está determinada por la concentración de sus componentes. La estructura consiste en gotas esféricas o una fase bicontinua. Al incrementar la fracción orgánica, se obtiene una fase bicontinua sin forma definida (Reyes, 2012).

Tanori et al. (2016) prepararon nanopartículas bimetálicas Au/Cu por síntesis simultánea y secuencial empleando el método de microemulsión, utilizaron micelas inversas isooctano-agua ( $C_8H_{18}-H_2O$ ), agentes estabilizadores (2-etilhexil) sulfosuccinato de sodio (AOT) y bis (2-etilhexil) sulfosuccinato de cobre (II)  $[Cu(AOT)_2]$ , como precursor metálico el ácido cloroaurico ( $HAuCl_4$ ) y como reductor la hidracina ( $N_2H_4$ ). La relación molar de  $Cu(AOT)_2$  y  $HAuCl_4$  fue de 1:1 con una concentración de  $4 \times 10^{-4}$  M y la relación molar de agua/surfactante  $[H_2O/AOT_2]$  fue de 5. El diámetro medio de las nanopartículas fue de  $3 \pm 0.5$  nm, con una polidispersidad del 16% según lo reportado en TEM. El resultado de UV-Vis mostró un pico de absorción a 533 nm para las nanopartículas bimetálicas, en comparación con los picos característicos de oro y cobre puros que se dan aproximadamente a 520 y 570 nm respectivamente, lo que confirmó la aleación entre oro y cobre (Tanori, y otros, 2016).

Mistry et al. (2017) emplearon la técnica de encapsulación de micelas inversas para elaborar nanopartículas bimetálicas de Au/Cu. Como reactivos emplearon copolímeros de

diferentes pesos moleculares Poli(Estireno-b-2-vinilo) piridina, tolueno ( $C_7H_8$ ), ácido cloroáurico ( $HAuCl_4$ ) y cloruro de cobre ( $CuCl_2$ ). La remoción de los polímeros encapsulantes se realizó con plasma de oxígeno a 20 W durante 20 min. Lograron sintetizar nanopartículas bimetálicas  $Au_{0.5}Cu_{0.5}$  de 1.4-24 nm (Mistry, Reske, Strasser, & Cuenya, 2017).

### ***3.1.3. Síntesis por reducción química***

La reducción química de sales de metales en presencia de agentes estabilizadores es el método más común para la preparación de nanopartículas metálicas. Este método fue publicado por primera vez por Faraday en 1857 y en la actualidad es el método más efectivo en el campo. La reproducibilidad y la posibilidad de obtener coloides monodispersos con distribución estrecha de tamaño atrae a los investigadores. El mecanismo de formación de nanopartículas se basa en la reducción de sal metálica al correspondiente átomo metálico cerovalente (Rodríguez, 2007).

Kim et al. (2014) desarrollaron mediante la co-reducción de precursores metálicos nanopartículas bimetálicas Au-Cu con diferentes proporciones (1:1, 3:1 y 1:3). Los investigadores emplearon para la síntesis octadeceno ( $C_{18}H_{36}$ ) y una mezcla de ácido oleico ( $C_{18}H_{34}O_2$ ), oleilamina ( $C_{18}H_{37}N$ ), acetato de oro [ $Au(C_2H_3O_2)$ ] y acetato de cobre [ $Cu(C_2H_3O_2)_2$ ] y 1,2-hexadecanodiol ( $C_{16}H_{34}O_2$ ) con una concentración de 2 mmol, 2 mmol, 0.5 mmol, 0.5 mmol y 4 mmol respectivamente. Calentaron el octadeceno a  $130^\circ C$  durante 30 min en una atmósfera de nitrógeno ( $N_2$ ) y la mezcla la mantuvieron a  $200^\circ C$  durante 2 h en agitación. La mezcla final la calentaron a  $280^\circ C$  durante 1 h. Los investigadores lograron obtener nanopartículas de 10~11 nm. La caracterización por espectroscopía UV-Vis identificó los picos de SPR a 539 nm para AuCu, 533 nm para  $Au_3Cu$  y 549 nm para  $AuCu_3$ , estos valores confirmaron la formación de aleación oro-cobre ya que se encuentran entre el pico SPR de Au puro (523 nm) y el pico SPR de Cu (570 nm), a medida que aumenta la cantidad de cobre en las nanopartículas bimetálicas Au-Cu el pico

SPR se desplaza hacia el pico de SPR de Cu puro formando la aleación, es decir, que ocurre un desplazamiento al rojo. Las nanopartículas bimetálicas Au/Cu mostraron una estabilidad significativa frente a la oxidación al estar expuestas en el ambiente (Kim, Resasco, Yu, Asiri, & Yang, 2014).

En el 2016 Destro e investigadores sintetizaron nanopartículas bimetálicas a 225, 260 y 280°C, añadieron y mezclaron ácido cloroáurico trihidratado ( $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ), acetilacetato de cobre (II)  $\text{Cu}(\text{acac})_2$ , 1-octadeceno ( $\text{C}_{18}\text{H}_{36}$ ), ácido oleico ( $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$ ), Oleilamina ( $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{N}$ ), 1,2-hexadecanediol ( $\text{C}_{16}\text{H}_{34}\text{O}_2$ ), tolueno ( $\text{C}_7\text{H}_8$ ) e isopropanol ( $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ ). Agitaron magnéticamente la mezcla, la sometieron al vacío a temperatura ambiente y fue calentada a 120°C durante 30 min y se llevó a la temperatura final. La purificación de las nanopartículas se realizó con tolueno: isopropanol con una relación de 1:5. Las NP fueron nombradas según la temperatura final, es decir: AuCu\_225, AuCu\_260 y AuCu\_280, la banda de plasmón que presentaron fueron 540, 550 y 552 nm respectivamente. Las NP AuCu\_225 mostró NP esféricas y uniformes con un diámetro de  $14 \pm 1$  nm, no se presentó una notoria diferencia en el tamaño promedio de las nanopartículas bimetálicas, ya que las NP AuCu\_260 presentó un diámetro de  $13 \pm 1$  nm y AuCu\_280 de  $14 \pm 1$  nm. Los resultados reportados por los investigadores evidenciaron la importancia del efecto de la temperatura en la formación de nanopartículas bimetálicas de Au/Cu. Según el reporte de la espectroscopía UV-Vis al aumentar la temperatura final se aumenta el porcentaje de cobre en las nanopartículas bimetálicas resultantes, donde se obtuvo como resultado 25.5% y 48.8% de cobre para AuCu\_225 y AuCu\_280, respectivamente. El porcentaje de oro disminuyó 20% entre AuCu\_225 a AuCu\_280 al aumentar la temperatura. Es importante resaltar que las nanopartículas bimetálicas AuCu resultantes mostraron una distribución homogénea de ambos metales (Destro, y otros, 2016).

En ese mismo año Tang y colaboradores para la síntesis de nanopartículas bimetálicas Cu/Au utilizaron 4.3 mmol de oleilamina ( $C_{18}H_{37}N$ ), tolueno ( $C_7H_8$ ), 0.002 mmol de ácido cloroáurico ( $HAuCl_4$ ), 1,2-diclorobenceno (o-DCB), 0.07mmol de trifetilfosfinacloruro de oro (I) ( $[(C_6H_5)_3P]AuCl$ ), N-metilpirrolidona (NMP) y una mezcla de 0.1 mmol de óxido de cobre ( $CuO$ ), ácido oleico ( $C_{18}H_{34}O_2$ ) y octadeceno ( $C_{18}H_{36}$ ) bajo gas inerte (Ar). La técnica del microscopio electrónico de barrido (SEM) mostró nanopartículas de Cu-Au casi esféricas con un tamaño medio de aproximadamente 50 nm. Los resultados exhibieron una alta estabilidad debido a una amplia banda de resonancia de plasmón de superficie localizado (LSPR) con una cobertura en la región de longitud de onda larga de 550-850 nm y además observaron la diferencia de brillo entre las regiones internas y externas de las nanopartículas, lo que indica la probabilidad de la formación de una estructura tipo núcleo/capa. Por otra parte, los investigadores por medio de EDS demostraron que los precursores metálicos formaron nanopartículas con nanocapa bimetálica (Cu-Au) y núcleo rico en cobre (Tang, y otros, 2016).

En estudios más recientes Cabello et al. (2019) sintetizaron nanopartículas bimetálicas Cu@Au mediante la reducción química de las sales metálicas ácido cloroáurico ( $HAuCl_4 \cdot 3H_2O$ ) y sulfato de cobre ( $CuSO_4 \cdot 6H_2O$ ) con una relación de 1:5 M y los otros reactivos involucrados fueron el ácido ascórbico ( $C_6H_8O_6$ ) y citrato trisódico ( $Na_3C_6H_5O_7$ ) con una proporción de 1:2 M. El calentamiento de la solución de las sales metálicas fue a  $70^\circ C$  durante 30 s (125 mA y 80 W de potencia de salida del magnetrón), la solución de ácido ascórbico y citrato trisódico se mantuvo bajo calentamiento asistido de microondas y fue agitada por 10 min. La síntesis de las nanopartículas bimetálicas de Cu@Au se realizó por calentamiento convencional y por microondas (MW-h), presentaron un tamaño medio de 10~70 nm y 5 nm, respectivamente. Además, la síntesis por microondas presentó una mejor distribución de tamaño y forma. Este

comportamiento se atribuyó al efecto térmico proporcionado por el microondas que permite un mejor control del tamaño, forma y rendimiento en la reacción. Las nanopartículas de Cu@Au resultantes presentaron una forma esférica. La reducción en el tamaño de las nanopartículas se correlaciona con el aumento de porcentaje de cobre, según los investigadores esto se debe a una desviación positiva en la ley de Vergard. Por otra parte, el tamaño y la forma aleatoria de las nanopartículas presentada en la síntesis por calentamiento convencional demostraron la sensibilidad de los parámetros morfológicos y estructurales frente a la temperatura. La técnica UV-Vis arrojó un SPR a 568 nm en las nanopartículas (NP) Cu@Au, y por medio del SEM se corroboró la formación de nanopartículas bimetálicas Cu@Au con 5 nm de diámetro y forma esférica. La espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS) demostró la ausencia de formación de óxido de cobre y alecciones, además, se observó la presencia de transferencia de electrones de cobre y oro. Con base en lo anterior, los investigadores supusieron que las nanopartículas bimetálicas se configuraron de la forma núcleo/capa en donde la capa de oro impidió la oxidación del cobre y alecciones (Cabello, y otros, 2019).

#### ***3.1.4. Síntesis por pulverización catódica***

Es la técnica física de depósito de láminas delgadas más empleada en la industria e investigación. Esta técnica consiste en un proceso de bombardeo iónico del material a depositar (blanco), mediante iones provenientes del plasma de un gas a baja presión ( $10^{-3}$  mbar – 1 mbar). Un campo eléctrico acelera los iones del plasma al blanco, dichos iones ceden o transfieren su energía y momento a los átomos que conforman el blanco. En el sustrato se pueden depositar átomos arrancados del blanco por causa de las múltiples colisiones. La mayor parte de energía producida por los iones se transforma en calor, lo que hace necesario un sistema de refrigeración (Ruano, 2013).

En la última década se han utilizado sistemas de microscopio electrónico de barrido/haz de iones enfocado (FIB/SEM) para depositar diferentes materiales a nano escala. Landeros et al. (2018) elaboraron nanopartículas bimetálicas Au/Cu mediante deposición catódica en el sistema FIB/SEM. Para la síntesis utilizaron como sustratos cuarzo y silicio cristalino oxidado térmicamente, alambres de oro y cobre de alta pureza como precursores metálicos y un haz de iones de galio (Ga). La deposición del material se realizó desde áreas rectangulares con un ancho fijo de 15  $\mu\text{m}$  y largo variable. El espesor de la película se varió manejando diferentes tiempos de molienda. El voltaje de aceleración, la corriente del haz y el tamaño del punto fueron 30 kV, 1 nA y 50 nm respectivamente. La presión de la cámara fue de  $3.5 \times 10^{-2}$  Pa durante la deposición. Además, para depositar la bicapa de oro y cobre, los precursores metálicos se colocaron uno al lado del otro y se pulverizaron consecutivamente, el fresado se realizó desde un ángulo de  $35^\circ$  a los bordes del alambre. Una vez realizada la deposición sometieron la bicapa a un tratamiento térmico al vacío de  $6,7 \times 10^{-3}$  Pa utilizando una placa de wolframio (W) calentada con corriente eléctrica a  $1100^\circ\text{C}$  durante 5 min lo que conlleva a la formación de nanopartículas Au/Cu. Las nanopartículas bimetálicas resultantes alcanzaron un rango de tamaño 30~100 nm, según lo reportado por el SEM; y se demostró por EDS que el galio no se incorporó a las capas durante la pulverización catódica, es decir, que las nanopartículas contenían únicamente oro y cobre (Landeros, y otros, 2018).

### ***3.1.5. Síntesis por bio-reducción***

La bio-reducción o síntesis verde es una técnica alternativa de bioproducción de materiales nanoparticulados junto con material metálico que busca ser amigable con el medio ambiente. La síntesis verde consiste en la reducción de metales por medio de especies naturales que poseen poder antioxidante, es decir, que se comporten como agentes químicos reductores como por

ejemplo plantas, algas, diatomeas, bacterias, levaduras, hongos, virus y células humanas. Dicha síntesis se puede realizar de manera a nivel intra o extra celular, es así como las plantas tienen la capacidad de reducir los iones orgánicos en nanopartículas metálicas tanto en la superficie o tejido vegetal (Hernández, 2013).

Shankar et al (2016) prepararon las nanopartículas bimetálicas utilizando *Artemisia scoparia* (AS) como agente estabilizador y reductor, sintetizaron las nanopartículas por el método de Shankar. Utilizaron las soluciones 1 M de ácido cloroáurico ( $\text{HAuCl}_4$ ), 1 M nitrato de cobre ( $\text{CuN}_2\text{O}_3$ ) y *Artemisia scoparia*. La solución de AS fue calentada a  $70^\circ\text{C}$  con agitación magnética y atmósfera de nitrógeno. Por medio del TEM y dispersión de luz dinámica (DLS) determinaron el tamaño medio, obteniendo nanopartículas de 20~30 nm y  $129\pm 13$  nm respectivamente, con polidispersidad de  $0.294\pm 0.0054$  y un valor de potencial zeta de  $-21\pm 2.7$  mV. Las interacciones de las nanopartículas y el extracto AS fueron confirmadas por los picos de vibración:  $3300\text{ cm}^{-1}$  (N-H de aminas o O-H de ácido carboxílico o agua),  $2931\text{ cm}^{-1}$  (C-H de alcanos),  $1749\text{ cm}^{-1}$  (C=O de ácido carboxílico),  $1635\text{ cm}^{-1}$  (N-H de amina primaria),  $1550\text{ cm}^{-1}$  (C-C de anillo aromático),  $1456\text{ cm}^{-1}$  (C-H de alcanos),  $1240\text{ cm}^{-1}$  (C-N de aminas aromáticas o CO de alcohol o ácido carboxílico),  $1033\text{ cm}^{-1}$  (CN de aminas alifáticas),  $921\text{ cm}^{-1}$  (O-H de ácido carboxílico) y  $846\text{ cm}^{-1}$  (N-H de compuestos fenólicos) en la espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR), estos picos corroboraron la presencia del extracto AS, donde actuó como material de recubrimiento en las nanopartículas sintetizadas (Shankar, Jaiswal, Selvakannan, Ham, & Rhim, 2016).

### ***3.1.6. Síntesis por reducción en dos fases o Método de Brust***

La elaboración de metales coloidales en un sistema de dos fases fue introducida por Faraday, quien, al reducir una solución de sal de oro con fósforo en disulfuro de carbono, obtuvo una solución

acuosa color rubí de partículas de oro dispersas. El método de Brust consiste en combinar el enfoque de dos fases con las últimas técnicas de extracción de iones y autoensamblaje de monocapa con alcanos tioles, dicho método se describe en un solo paso para la preparación de un nuevo material nanométrico. Lo más importante es hacer crecer los racimos metálicos con la unión de las monocapas de tiol en los núcleos de crecimiento, para lograr que la reacción tenga lugar en la superficie durante la nucleación y el crecimiento. Entre los componentes del sistema se encuentran agente reductor, reactivo de transferencia, fase acuosa y fase orgánica (Brust, Walker, Bethell, Schiffrin, & Whyman, 1994).

Hofmann et al. (2019) sintetizaron nanopartículas bimetálicas AuCu empleando el método de Brust modificado. Para las nanopartículas bimetálicas oro/cobre con relación 1:1 de Au:Cu emplearon dodecanotiol (DDT, 0.12 ml), borohidruro de sodio ( $\text{NaBH}_4$ , 0.4 M, 12.5 ml), una solución 50 mM de tetraoctilamonio (TOAB) en tolueno, una solución de ácido cloroáurico trihidratado ( $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , 15 mM), cloruro de cobre hidratado ( $\text{CuCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , 15 mM) y cloruro de potasio (KCl, 3 M). La solución de TOAB fue agitada a 550 rpm en una placa de agitación magnética, luego, se añadieron a la solución  $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CuCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , KCl, DDT y  $\text{NaBH}_4$ ; se agitaron durante 3 h a 1150 rpm. Posteriormente, evaporaron la fase orgánica y realizaron un tratamiento de purificación con etanol, que consistió en precipitación, lavado y centrifugación. Finalmente, las nanopartículas se evaporaron al vacío. El tamaño medio que presentaron las nanopartículas bimetálicas fue de  $2 \pm 0.5$  nm, así se evidenció en TEM. Por otro lado, para los investigadores era ambiguo decir que la estructura de las nanopartículas bimetálicas Au eran de naturaleza núcleo/capa o aleación, ya que no se pudo determinar su información estructural debido a su bajo tamaño medio (Hofmann, Fairbrother, Hamers, & Murphy, 2019).

### **3.2. Aplicaciones de nanopartículas bimetálicas de oro y cobre**

Las nanopartículas bimetálicas de oro y cobre abarcan diferentes aplicaciones. A continuación, se explica de manera más detallada la aplicabilidad de las nanopartículas bimetálicas de oro y cobre, resaltando los resultados más prometedores de las investigaciones realizadas en los últimos 10 años.

#### **3.2.1. Catálisis**

Se ha demostrado que las nanopartículas bimetálicas oro y cobre presentan una mayor reactividad y selectividad que las nanopartículas de Au y Cu puros para reacciones como oxidación de monóxido de carbono (CO), oxidación preferencial (PROX), epoxidación de propeno, oxidaciones de alcoholes, reducción electroquímica de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), entre otras (Wilson, y otros, 2015). En el diseño de catalizadores con nanopartículas bimetálicas de oro y cobre se utilizan soportes orgánicos como la alúmina, sílice y zeolita, por sus propiedades superficiales como: gran superficie específica, alta estabilidad térmica, capacidad de adsorción y homogeneidad en la distribución de centros, es decir, es su estructura cristalina (Krstic, 2005).

En el año 2016, Tursanova y colaboradores desarrollaron catalizadores heterogéneos con nanopartículas bimetálicas de Au/Cu sobre soportes inorgánicos mediante el método de impregnación. Las propiedades catalíticas se estudiaron para la oxidación de etilbenceno por peróxido de hidrógeno en presencia de nanopartículas soportadas con sílice mesoporosa (SBA-15), zeolita (HZSM-5) y alúmina ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Presentaron valores de descomposición de peróxido de hidrógeno de 87%, 84% y 76%, conversión de etilbenceno de 91%, 72% y 69.5% y selectividad con respecto a la formación de acetofenona de 98%, 81% y 80%, respectivamente. Por lo tanto, el catalizador más efectivo y selectivo en la oxidación de etilbenceno a acetofenona fue el Au-Cu/SBA-15 (Tursunova, Yesmurzayeva, Selenova, & Kudaibergenov, 2016).

Kim y colaboradores estudiaron la actividad catalítica de electrodos con nanopartículas bimetálicas de Au/Cu en la reducción electroquímica de dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) con la finalidad de obtener combustibles y/o productos de valor agregado. Los electrodos  $\text{Au}_3\text{Cu}$ ,  $\text{AuCu}$  y  $\text{AuCu}_3$  reportaron valores de eficiencias faradaicas (FE) para el monóxido de carbono (CO) de 64.70%, 48.37% y 32,50% y para ion formiato 3.35%, 2.83% y 4.63% respectivamente. Además, los electrodos con  $\text{AuCu}$  y  $\text{AuCu}_3$  obtuvieron FE para el metano ( $\text{CH}_4$ ) de 0.03% y 4.31% y para etanol ( $\text{EtOH}$ ) 1.16% y 1.61%. Adicionalmente, el electrodo  $\text{AuCu}_3$  obtuvo una FE para etileno de 0.59% y para acetato de 1.05%. Los resultados corroboraron lo reportado en estudios anteriores que indican que la producción de hidrocarburos (metano y etileno) se ve favorecida al aumentar la composición del cobre, mientras que la FE del CO aumenta con la composición del oro (Kim, Resasco, Yu, Asiri, & Yang, 2014).

En otro estudio, Mistry y colaboradores evaluaron la actividad de nanocatalizadores bimetálicos Au/Cu con diferentes tamaños (1.4 a 24 nm) de nanopartículas en la reacción de electrorreducción de dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ). Para todos los nanocatalizadores sintetizados, el hidrógeno ( $\text{H}_2$ ) fue el producto que más se destacó, con una Eficiencia Faradaica (FE) de aproximadamente 80%. Además, el monóxido de carbono (CO) presentó una FE de 11% para NP de 1.4nm y 18% para NP de 24 nm y el metano ( $\text{C}_2\text{H}_4$ ) mantuvo una FE constante a 1% (Mistry, Reske, Strasser, & Cuenya, 2017).

Yin y colaboradores analizaron catalizadores bimetálicos AuCu soportados con carbono para la oxidación de monóxido de carbono (CO). Los investigadores compararon los catalizadores  $\text{Au}_{51}\text{Cu}_{49}/\text{C}$  y  $\text{Au}_{11}\text{Cu}_{89}/\text{C}$  frente a tratamientos de oxidación y reducción. Al realizar el proceso oxidativo la actividad catalítica fue baja en el catalizador  $\text{Au}_{51}\text{Cu}_{49}$  con una conversión de CO del 10% a 200°C a diferencia de  $\text{Au}_{11}\text{Cu}_{89}$  que a igual temperatura obtenía 65%. La actividad catalítica

de las nanopartículas aumentaba al realizar el tratamiento de reducción, donde el catalizador  $\text{Au}_{11}\text{Cu}_{89}$  a  $200^\circ\text{C}$  presentó una conversión de CO del 85%, la cual fue mayor en comparación con  $\text{Au}_{51}\text{Cu}_{49}$  que arrojó un valor de 65%. En general, los investigadores indicaron que la mejora en el catalizador  $\text{Au}_{11}\text{Cu}_{89}$  posiblemente corresponda al contenido de cobre, que parcialmente oxide la superficie de las nanopartículas (Yin, y otros, 2012).

En el 2018 Cai y colaboradores sintetizaron por el método de pulverización catódica nanopartículas bimetálicas Au/Cu soportadas en óxido de magnesio ( $\text{MgO}$ ) y estudiaron el rendimiento catalítico en la reacción de reducción de 4-nitrofenol por borohidruro de sodio ( $\text{NaBr}_4$ ). Los investigadores identificaron una velocidad de reacción de  $3.49 \times 10^4 \text{ min}^{-1} / \text{mol}^{-1}$  en las nanopartículas, además, eran mucho más activas en la reacción en comparación con las nanopartículas puras de oro y cobre. Asimismo, las nanopartículas bimetálicas Au/Cu desarrolladas en la investigación eran 25 veces más activas que las nanopartículas bimetálicas Au/Cu diseñadas por el método de impregnación, debido a que presentaron mayor número de sitios activos de Au/Cu en la superficie (Cai, y otros, 2018).

Fiuza e investigadores desarrollaron nanocatalizadores con nanopartículas bimetálicas Au/Cu soportadas en óxido de silicio ( $\text{SiO}_2$ ) y óxido de cerio ( $\text{CeO}_2$ ) y analizaron el comportamiento catalítico en tratamientos de calcinación, oxidación y reducción tanto en el proceso de calentamiento y enfriamiento bajo CO-PROX. El catalizador  $\text{AuCu\_CeO}_2$  fue más activo que el catalizador  $\text{AuCu\_SiO}_2$  con una conversión máxima de CO (MC) aproximadamente del 75% (se mantuvo durante todos los tratamientos y procesos), mientras que la mayor MC de  $\text{AuCu\_SiO}_2$  fue alrededor del 50% (durante el enfriamiento después de la reducción). Aunque el tamaño de las partículas está asociado a la desactivación del catalizador, el catalizador  $\text{AuCu\_CeO}_2$  fue más activo que el catalizador  $\text{AuCu\_SiO}_2$  lo que demostró la participación del del

del soporte en la activación de especies reactivas en nanopartículas de un tamaño ligeramente mayor, este comportamiento se evidenció en la comparación del catalizador bimetalico y su homólogo monometalico ( $\text{AuCu\_CeO}_2$  y  $\text{Au\_CeO}_2$ ) que mostraron actividades catalíticas similares a bajas temperaturas (por debajo de la temperatura de conversión máxima), corroborando la importante participación del  $\text{CeO}_2$  en el mecanismo de reacción (Fiuza & Zanchet, 2019).

### ***3.2.2. Desarrollo de sensores***

Para la detección de Arsénico  $\text{As(III)}$ , se utilizan electrodos modificados con nanomateriales. Por ello, Yang y equipo decidieron modificar electrodos de carbón vitreo (GCE) con nanopartículas bimetalicas AuCu usando diferentes composiciones ( $\text{Au}_{93}\text{Cu}_7$ ,  $\text{Au}_{89}\text{Cu}_{11}$  y  $\text{Au}_{79}\text{Cu}_{21}$ ). Comparado con sus homologas el GCE- $\text{Au}_{89}\text{Cu}_{11}$  reportó la mejor sensibilidad con un valor de  $1.63 \mu\text{Appb}^{-1}\text{cm}^{-2}$  y un límite de detección (LOD, por sus siglas en inglés) de 2.09 ppb. En concordancia con el rango de 10 ppb estipulado por la Organización Mundial de la Salud (OMS) en la detección de este compuesto en agua para consumo humano. Por ello, las nanopartículas bimetalicas de Au/Cu son prometedoras para la detección de iones metálicos (Yang, y otros, 2016).

Por otro lado, los nanomateriales metálicos como sustratos en la técnica de dispersión Raman mejorada por efecto superficial (SERS, por sus siglas en inglés) han generado un progreso en la detección analítica. La dispersión Raman ha sido importante en dicho progreso, al ser una técnica de detección química con facilidad para detectar moléculas objetivo a niveles traza y ha demostrado utilidad para muestras biológicas como células vivas y tejidos. Sin embargo, la eficiencia de los sustratos SERS basados en nanopartículas bimetalicas depende especialmente de sus propiedades estructurales y morfológicas. En 2019, Cabello y colaboradores lograron desarrollar versátiles sustratos SERS basados en nanopartículas bimetalicas Cu@Au para la detección de compuestos de diferentes familias químicas. Estudiaron las bandas características de

los compuestos químicos bajo líneas de excitación de 514 y 785 nm. Los sustratos obtuvieron un factor de mejora SERS de  $3 \times 10^5$ , lo que se atribuyó al acoplamiento electromagnético mejorado, logrando detectar moléculas de colesterol, propanilo, adamantano, paracetamol o acetaminofén, ácido 4-mercaptobenzoico y dopamina (Cabello, y otros, 2019).

#### 4. Conclusiones

A partir de la revisión sistemática se identificó que, en general el mejor método de síntesis, y el más empleado para el desarrollo de nanopartículas bimetálicas de oro y cobre es reducción química, por su alta estabilidad frente a la oxidación y su alta cobertura en la región de onda larga con un rango de 550-850 nm. Los métodos de síntesis que presentan menor tamaño de nanopartículas son la síntesis de reducción de dos fases y microemulsión. El método de síntesis por microemulsión puede ejercer un mejor control de los factores como la cantidad y el tipo de surfactante.

El efecto de la temperatura es importante en el método de síntesis de microemulsión al punto que puede llegar a modificar la cantidad de cobre (a mayor temperatura mayor cantidad de cobre). Por otro lado, la longitud de enlace de las nanopartículas bimetálicas de oro y cobre se pueden ver influenciadas por la cantidad de cobre, ya que el enlace  $R_{\text{Au-Au}}$  tiende a reducirse al aumentar la cantidad de cobre, dicha característica puede ser muy útil para la actividad catalítica electroquímica al ir ajustando la estequiometría para alcanzar el enlace  $R_{\text{Au-Cu}}$  óptimo.

En definitiva, la aplicación más relevante de las nanopartículas bimetálicas de oro y cobre de acuerdo con la revisión sistemática es catálisis, concentrándose en el desarrollo de nanocatalizadores para reacciones como la reducción electroquímica de dióxido de carbono,

oxidación de peróxido de hidrógeno, CO-PROX, reducción de 4-nitrofenol y oxidación de CO. Donde se resaltan los nanocatalizadores para la reducción electroquímica de CO<sub>2</sub> en combustibles y/o productos de valor agregado como el monóxido de carbono, metano, etileno, etanol, entre otros.

## 5. Recomendaciones

Desarrollar las nanopartículas bimetálicas de oro y cobre por reducción química con calentamiento por microondas y realizar un diseño de experimentos.

Realizar una revisión sistemática de las nanopartículas bimetálicas de oro y cobre con soportes orgánicos.

Realizar investigaciones de los mecanismos de reacción que ocurren en la superficie de la nanopartícula bimetálica (en cuanto a catálisis) y de manera general, realizar estudios para conocer la forma en la que interactúan las NP con el medio.

## Referencias bibliográficas

- Aguilar Tapia, A., & Zanella, R. (2017). Las nanopartículas bimetálicas y algunas de sus aplicaciones. *Interdisciplinaria en Nanociencias y Nanotecnología*, 72-92.
- Brust, M., Walker, M., Bethell, D., Schiffrin, D., & Whyman, R. (1994). Synthesis of thiol-derivatised gold nanoparticles in a two-phase liquid-liquid system. *Chemical Society, Chemical Communications*, 801-802.
- Cabello, G., Nwoko, K., Marco, J., Sánchez-Arenillas, M., Méndez-Torres, A., Feldmann, J., & Smith, T. (2019). Cu@ Au self-assembled nanoparticles as SERS-active substrates for (bio) molecular sensing. . *Journal of Alloys and Compounds*, 184-192.
- Cai, R., Ellis, P., Yin, J., Liu, J., Brown, C., Griffin, R., & Bishop, P. (2018). Rendimiento de nanoclusters de Au/Cu preformados depositados sobre polvos de MgO en la reducción catalítica de 4-nitrofenol en solución . 1703-3734.
- Chantry, R. (2013). *Characterising the structure and properties of bimetallic nanoparticles*. Inglaterra: University of Birmingham.
- Destro, P., Colombo, M., Prato, M., Brescia, R., Manna, L., & Zanchet, D. (2016). Au<sub>1-x</sub> Cu<sub>x</sub> colloidal nanoparticles synthesized via a one-pot approach: understanding the temperature effect on the Au: Cu ratio. *RSC advances*, 22213-22221.
- Domingo, P. (2010). *La nanotecnología* (Vol. 11). CSIC-CSIC Press.
- Fernández, C. (2012). *Análisis estructural de nanopartículas bimetálicas*. León: Universidad Autónoma de nuevo León. Facultad de ciencias físicomatemáticas .
- Ferrando, R., Jellinek, J., & Johnston, R. (2008). Nanoalloys: from theory to applications of alloy clusters and nanoparticles. *Chemical reviews*, 845-910.

- Fiuza, T., & Zanchet, D. (2019). Supported AuCu Alloy Nanoparticles for the Preferential Oxidation of CO (CO-PROX). *ACS Applied Nano Materials*, 923-934.
- Global Nanotechnology Industry*. (15 de Julio de 2020). Obtenido de <https://www.globenewswire.com/news-release/2020/07/16/2062964/0/en/Global-Nanotechnology-Industry.html>
- Gómez Garzón, M. (2018). Nanomateriales, nanopartículas y síntesis verde. *Repertorio de Medicina y Cirugía*, 2-27.
- González, C. (2018). *Aditivación de micropartículas de cobre y plata en fibras termoplásticas para la funcionalización de productos textiles*. Valencia: Universitat Politècnica de Valencia.
- Grandez, F. (2016). *Síntesis, caracterización estructural y activación antimicrobial de nanopartículas de cobre recubiertas con plata (Cu@Ag) obtenidas por electroless plating*. Lima: Universidad Nacional Mayor de San Marcos Facultad de Química e Ingeniería.
- Guajardo, J. (2013). *Síntesis de nanopartículas de cobre mediante novedosa ruta química*. San Luís Potosí: Centro de investigación en materiales avanzados.
- Hernández, M. (2013). *Síntesis de nanopartículas de plata biológicamente asistida con opuntia sp. y su incorporación en membranas poliméricas nanofibrosas*. Saltillo: Centro de investigación en química aplicada.
- Hofmann, D., Fairbrother, D., Hamers, R., & Murphy, C. (2019). Síntesis en dos fases de nanopartículas bimetálicas de oro y cobre de composición ajustable: hacia una reducción catalítica optimizada de CO<sub>2</sub>. *Nano materiales aplicados ACS*, 3989-3998.

- Kim, D., Resasco, J., Yu, Y., Asiri, A., & Yang, P. (2014). Synergistic geometric and electronic effects for electrochemical reduction of carbon dioxide using gold-copper bimetallic nanoparticles. *Nature Communications*, 1-8.
- Krstic, V. (2005). *Catalizadores de Rh-soportado y su aplicación en la hidrogenación de crotonaldehído*. Cantabria: Universidad de Cantabria Departamento de ingeniería química y química orgánica.
- Landeros, O., Nedev, N., Alvarez, M., Salas, B., Barajas, A., Anzaldo, D., & Leon, A. (2018). Gold, copper and gold/copper bimetallic nanoparticles obtained by focused ion beam sputter deposition and rapid thermal annealing. *Vacuum*, 166-172.
- Martínez, V., Mejía, S., Jaramillo, F., & Álvarez, M. (2014). Nanotecnología para Colombia: Una mirada historica, pasando por el contexto global, latinoamericano y las regiones. *Rev Nano Cienc y Tecnol* , 49-64.
- Mistry, H., Reske, R., Strasser, P., & Cuenya, B. (2017). Reactividad dependiente del tamaño de nanopartículas bimetálicas de oro-cobre durante la electrorreducción de CO<sub>2</sub>. *Catálisis*, 30-36.
- Mora, I. (2013). *Síntesis y caracterización de nanomateriales 0D,1D Y 2D*. Madrid: Universidad Autónoma de Madrid. Facultad de ciencias .
- Nasibulin, A., Ahonen, P., Richard, O., Kauppinen, E., & Altman, I. (2001). Copper and copper oxide nanoparticle formation by chemical vapor nucleation from copper (II) acetylacetonate. *Journal of Nanoparticie Research*, 383-398.
- Park, B., Jeong, S., Kim, D., Moon, J., Lim, S., & kim, J. (2007). Synthesis and size control of monodisperse copper nanoparticles by polyol method. *Journal of colloid and interface science*, 417-424.

Pileni, M., Ninham, B., Gulik Krzywicki, T., Tanori, J., Lisiecki, I., & Filankembo, A. (1999).

Direct relationship between shape and size of template and .

Puente Urbina, B., García Cerda, L., León Quiroz, E., & López Martínez, M. (2012).

Nanopartículas de Ni/NiO y Cu-Ag obtenidas mediante el método de Pechini: Síntesis y caracterización. . *Superficies y vacío*, 183-187.

Ramírez, S. (2016). *Síntesis y Caracterización de nanopartículas Cobre-Paladio por el método de micoemulsiones*. . México: División de ciencias biológicas y de la salud.

Reyes, P. (2012). *Síntesis y caracterización de nanopartículas de cobre y óxido de cobre y su incorporación en una matriz polimérica y el estudio de sus propiedades antibacterianas* .

Saltillo: Centro de investigación en química aplicada .

Rodríguez, S. (2007). *Obtención de nanopartículas y nano-ordenamientos metálicos empleando la química de los compuestos de inclusión*. Chile: Universidad de Chile Facultad de ciencia Química y farmacéutica.

Ruano, M. (2013). *Fabricación de nanopartículas metálicas por métodos físicos con tamaño, composición química y estructura controlados. Nanopartículas de Co, Au, Ag, aleación Ag-Au y Ag-Au-Pd, y Ag@Au*. Madrid: Universidad autónoma de Madrid.

*Sector Minería- EITI COLOMBIA*. (3 de Septiembre de 2020). Obtenido de <http://www.eiticolombia.gov.co/es/informes-eiti/informe-2016/marco-institucional/sector-mineria/#:%7E:text=El%20sector%20minero%20colombiano%20se,la%20industria%20y%20la%20construcci%C3%B3n>.

Shankar, S., Jaiswal, L., Selvakannan, P., Ham, K., & Rhim, J. (2016). Gelatín-based dissolvable antibacterial films reinforced with metallic nanoparticles. *RSC advances*, 67340-67352.

- Srinoi, P., Chen, Y., Vittur, V., Marquez, M., & Lee, T. (2018). Bimetallic nanoparticles: enhanced magnetic and optical properties for emerging biological applications. . *Applied Sciences*, 1106.
- Tafreshi, S., Roldan, A., Dzade, N., & Leeuw, N. (2014). Adsorption of hydrazine on the perfect and defective copper (111) surface: a dispersion-corrected DFT study. *Surface science*, 1-8.
- Takeuchi, N. (2009). *Nanociencia y nanotecnología: la construcción de un mundo mejor átomo por átomo*. Secretaría de Educación Pública.
- Tang, M., Sun, B., Zhou, D., Gu, Z., Chen, K., Guo, J., & Zhou, Y. (2016). Broad-band plasmonic Cu-Au bimetallic nanoparticles for organic bulk heterojunction solar cells. *Organic Electronics*, 213-221.
- Tanori, J., Vargas Hernández, D., Martínez Barbosa, E., Borja Urby, R., García Bórquez, A., Arenas Alatorre, J., & Maldonado, A. (2016). Nanopartículas bimetálicas de AuCu, AgCu y AuAg: Síntesis, caracterización y remediación de agua. *MRS AD Advances*, 2525-2530.
- Thomas, S., Rafiei, S., Maghsoodlou, S., & Afzali, A. (2014). *Foundations of nanotechnology* (Vol. 2). Nanoelements formation and interaction CRC Press.
- Tursunova, R., Yesmurzayeva, N., Selenova, B., & Kudaibergenov, S. (2016). Preparation and Catalytic Activity of Gold-Copper Bimetallic Nanoparticles Stabilized by Poly (N-vinyl-2-pyrrolidone) and Immobilized onto Inorganic Supporters. *Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 1259-1263.
- Vivas, L. (2016). *Aplicaciones de la nanotecnología en la industria de petróleo y gas*. Bucaramanga : Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías de Físicoquímica.

- Wilson, A., Bernard, R., Borensztein, Y., Croset, B., Cruguel, H., Vlad, A., & Prévot, G. (2015). Critical Au concentration for stabilization of Au-Cu nanoparticles on rutile against dissociation under oxygen. *The journal of physical chemistry letters*, 2050-2055.
- Yang, M., Guo, Z., Li, L., Huang, Y., Liu, J., Zhou, Q., & Huang, X. (2016). Determinación electroquímica de arsénico (III) con rendimiento antiinterferente ultra alto utilizando nanopartículas bimetálicas de Au-Cu. *Sensore y actuadores B: Químico*, 70-78.
- Yin, J., Shan, S., Yang, L., Mott, D., Malis, O., Petkov, V., & Engelhard, M. (2012). Gold-copper nanoparticles: nanostructural evolution and bifunctional catalytic sites. *Chemistry of Materials*, 4662-4674.
- Zanella, R. (2012). Metodologías para la síntesis de nanopartículas: controlando forma y tamaño. *Interdisciplinaria en Nanociencias y Nanotecnología*, 1-5.