



UNCUYO
UNIVERSIDAD
NACIONAL DE CUYO



**FACULTAD
DE INGENIERÍA**

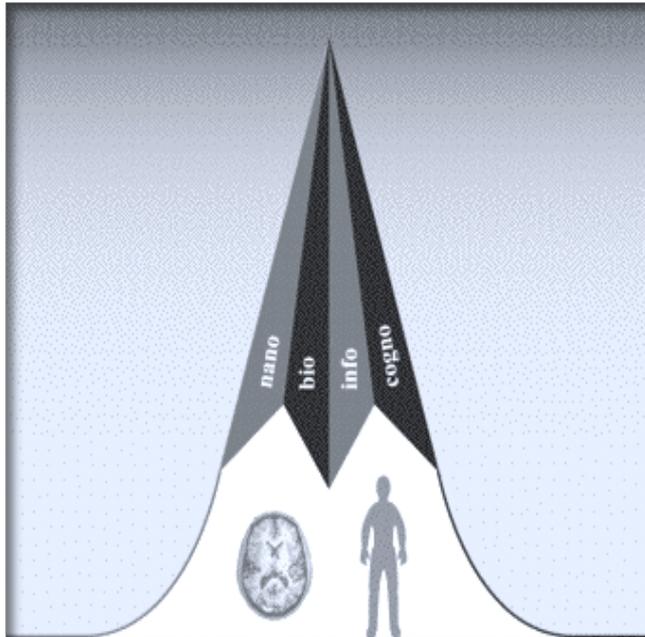
“NANOMATERIALES: CARACTERIZACIÓN Y MODIFICACIÓN DE PROPIEDADES”

MATERIALES

Prof. Titular: Dra. Ing. María J. Santillán

Prof. Adjunto: Dr. Ing. Claudio Careglio

TECNOLOGÍAS CONVERGENTES



Primera década del siglo XXI → unificación de la ciencia de la naturaleza (materiales) y la integración de la tecnología a nanoescala.

Combinación sinérgica:

- i) nanociencia y nanotecnología;
- ii) biotecnología y biomedicina, incluyendo ingeniería genética;
- iii) tecnología de la información
- iv) ciencia del conocimiento, incluyendo neurociencia.

Mili = 10^{-3}

Micra = 10^{-6}

Nano = 10^{-9}



1 Nanómetro = 10^{-9} m

1 mil millonésima de metro

10 ÁTOMOS DE HIDRÓGENO

1 Angstrom = 10^{-10} m

1 billonésima de metro

ÁTOMO DE HIDRÓGENO

Angstrom = 10^{-10}

Pico = 10^{-12}

Femto = 10^{-15}

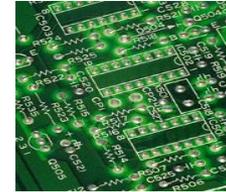
Atto = 10^{-18}

Mili = 10^{-3}



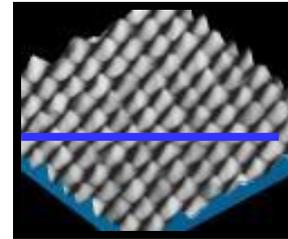
1 Milímetro = 10^{-3} m
1 milésima de metro
1 millón de nanómetros
ORILLA DE UN DIME

Micra = 10^{-6}



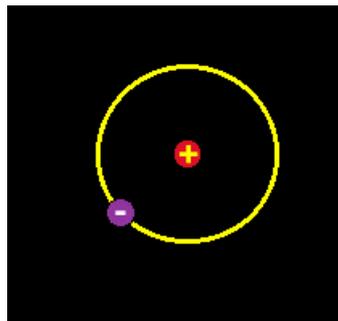
1 Micrómetro = 10^{-6} m
1 millonésima de metro
mil nanómetros
LÍNEAS DE CIRCUITO DE CHIP

NANO = 10^{-9}



1 Nanómetro = 10^{-9} m
1 mil millonésima de metro
10 ÁTOMOS DE HIDRÓGENO

1 Angstrom = 10^{-10} m
1 billonésima de metro
ÁTOMO DE HIDRÓGENO



Angstrom = 10^{-10}

Pico = 10^{-12}

Femto = 10^{-15}

Atto = 10^{-18}

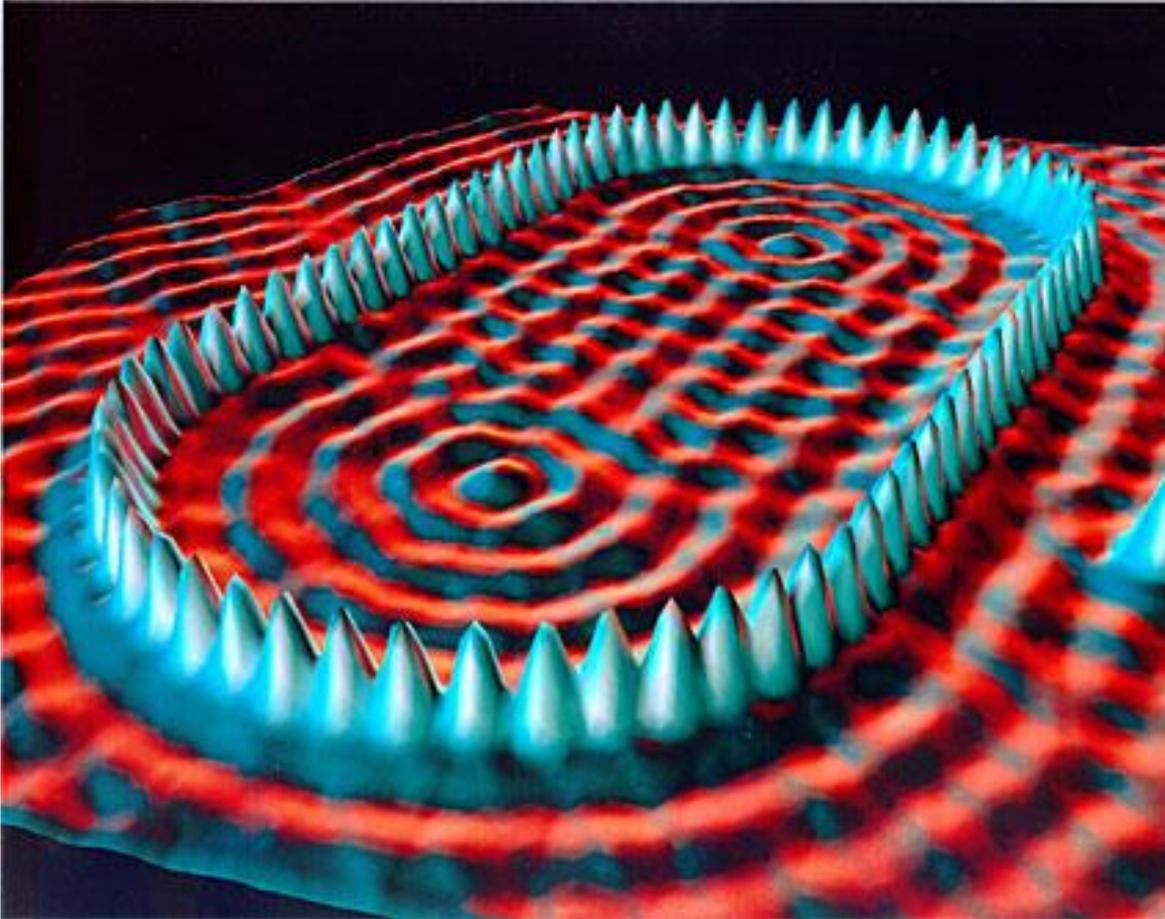
NANOTECNOLOGIA

Estudio, diseño, creación, síntesis, manipulación y aplicación de materiales, aparatos y sistemas funcionales a través del control de la materia a nano escala, y la explotación de fenómenos y propiedades de la materia a nano escala.



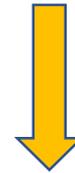
Nanociencia: Estudio de las propiedades de los objetos y fenómenos a escala nanométrica

El ámbito de la escala de trabajo → 1 a 100 nm.



Opera a nivel
atómico y
molecular..

Futuro → Llegar
hasta partículas
subatómicas



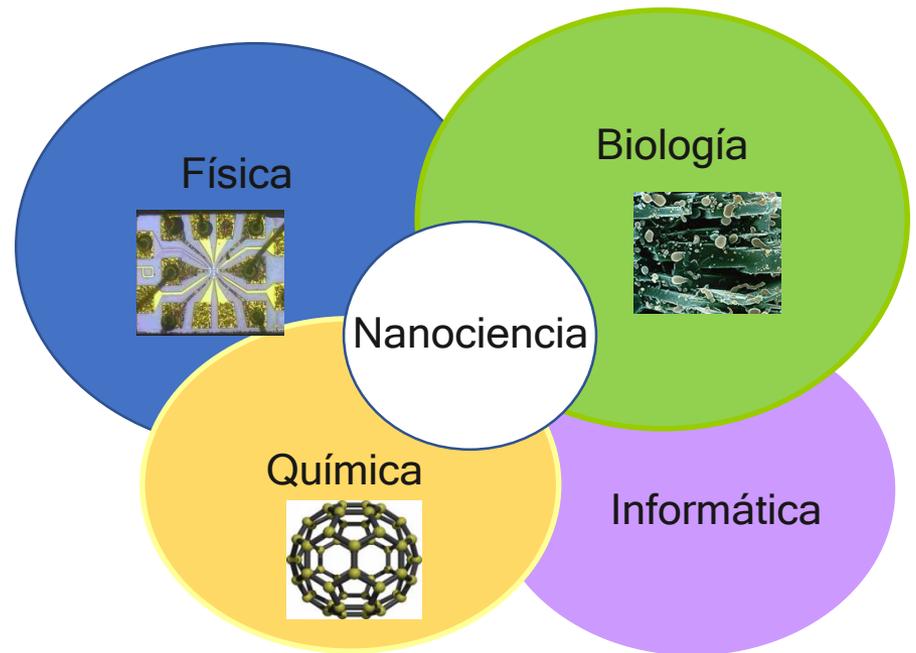
ladrillos del universo

ORIGEN: premio Nobel de Física (1965), Richard Feynman.

NANOTECNOLOGÍA → ensamblaje interdisciplinar de **varios** campos de las ciencias naturales altamente especializados.

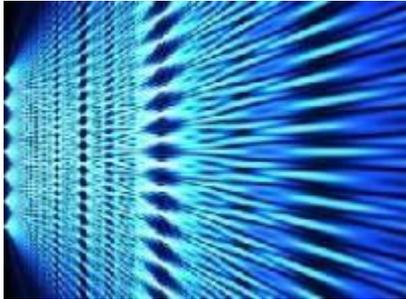
FÍSICA: En la construcción de los microscopios usados para investigar tales fenómenos y por su conocimiento de las leyes de la mecánica cuántica.

QUÍMICA: Conocimiento de la estructura del material y las configuraciones de átomos



NANOCIENCIA...

Una **NANOPARTÍCULA** es una pelota de fútbol vs. planeta Tierra.



Mundo nano → **LEYES CUÁNTICAS.**

Lógico?? Si un electrón se lanza contra un muro, en lugar de chocar, lo traspasa.

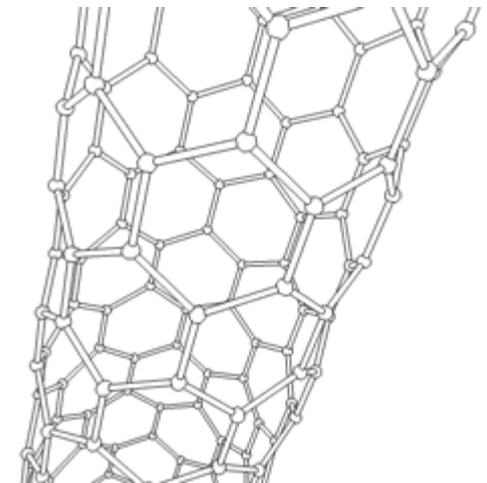
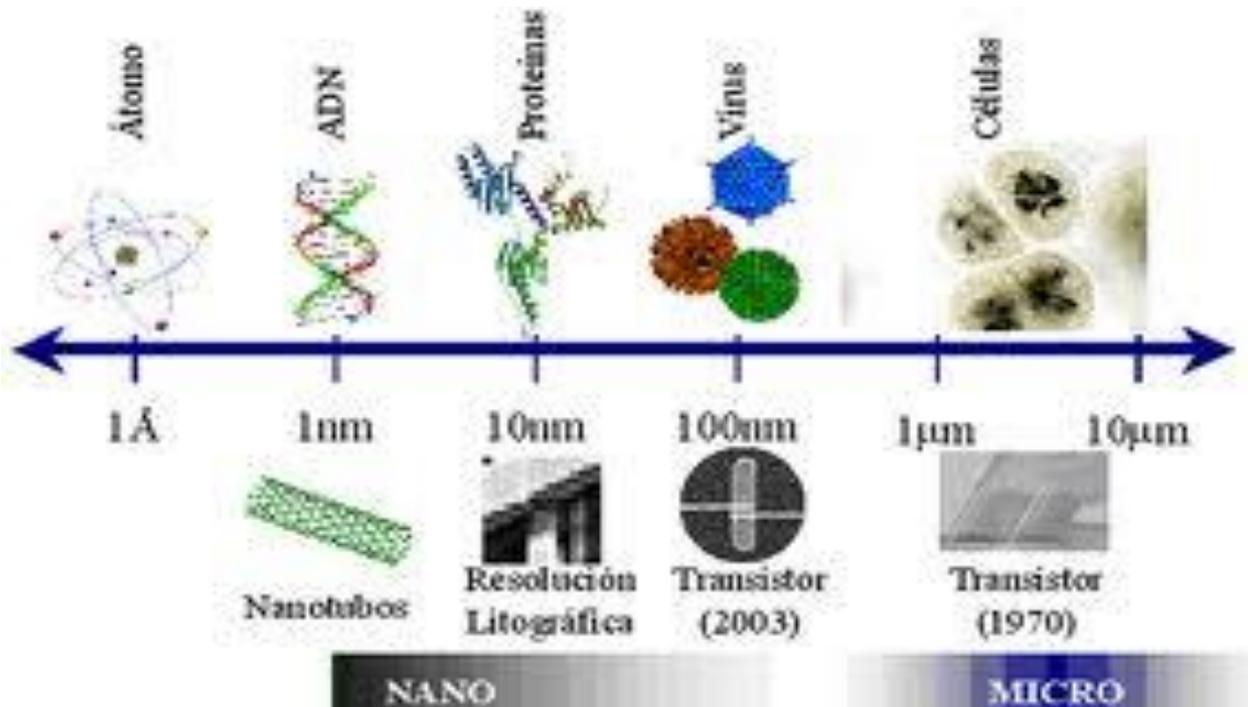
A escala tan pequeña, la materia se comporta de modo diferente:

La **cerámica** se hace **TRANSPARENTE** como el vidrio.

El **vidrio** es tan **RESISTENTE** como el pegamento.

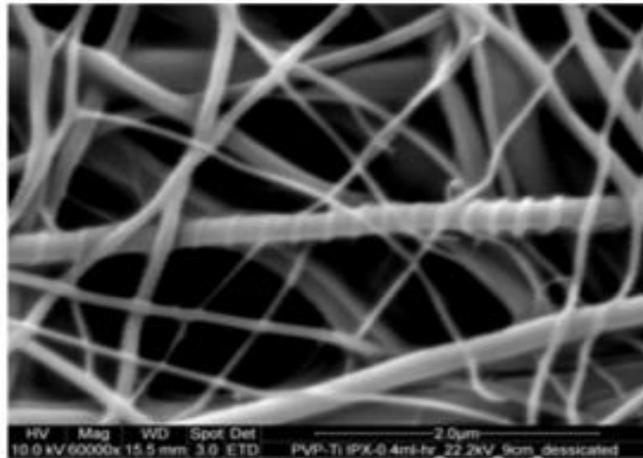
Los **metales** se convierten en **COLORANTES** y poseen propiedades magnéticas que se pueden activar o desactivar a voluntad.

NANOMATERIALES

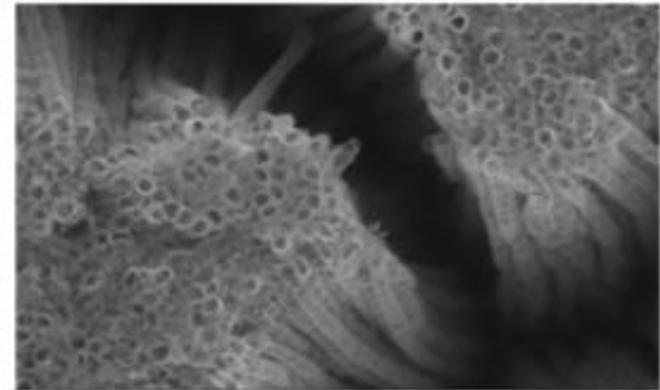


Clasificación

- Variada → metales: incluyen quantum dots, nanopartículas de Au, Ag, y óxidos metálicos.
- Composites



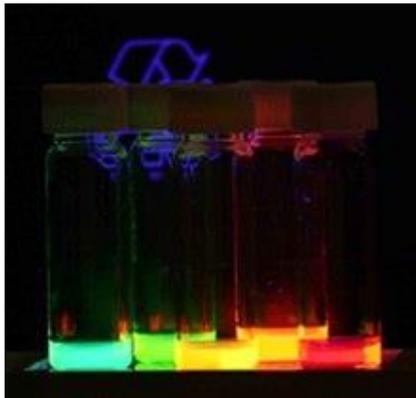
Fibra de TiO₂



Nanotubos de TiO₂

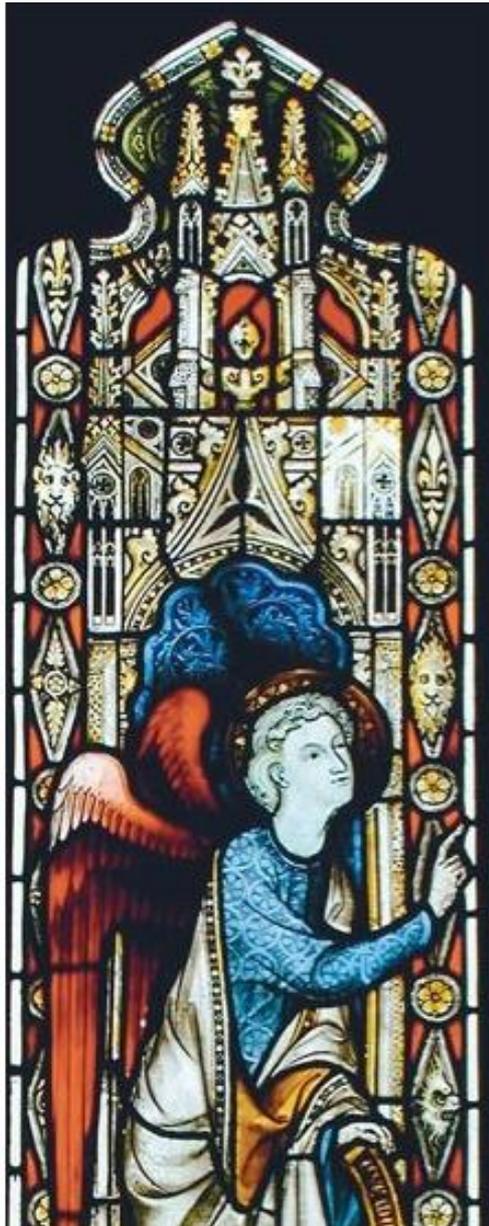
Santillán *et al*, *Nanopart. Res* (2010)

Moreno *et al*, *Phys Lett.* (2011).



- Suspensión de quantum dots irradiado con UV. Diferente tamaño → diferente color
- Confinamiento cuántico

Efectos cuánticos...



The First Nanotechnologists

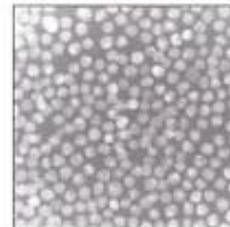
Ancient stained-glass makers knew that by putting varying, tiny amounts of gold and silver in the glass, they could produce the red and yellow found in stained-glass windows. Similarly, today's scientists and engineers have found that it takes only small amounts of a nanoparticle, precisely placed, to change a material's physical properties.

Gold particles in glass

Size*: 25 nm
Shape: sphere
Color reflected:

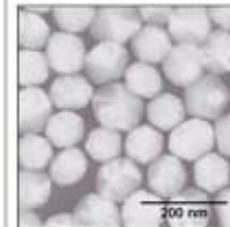


100 nanometers =
0.0001 millimeter



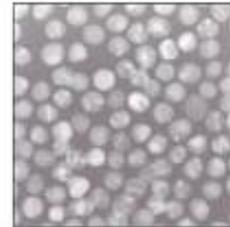
Silver particles in glass

Size*: 100 nm
Shape: sphere
Color reflected:

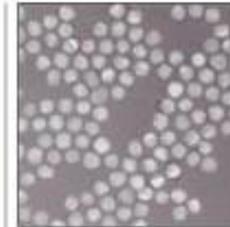


Had medieval artists been able to control the size and shape of the nanoparticles, they would have been able to use the two metals to produce other colors. Examples:

Size*: 50 nm
Shape: sphere
Color reflected:



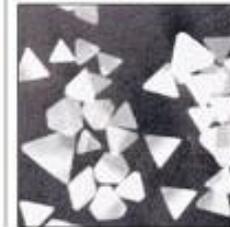
Size*: 40 nm
Shape: sphere
Color reflected:



Size*: 100 nm
Shape: sphere
Color reflected:



Size*: 100 nm
Shape: prism
Color reflected:

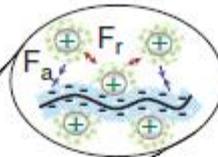


Propiedades Eléctricas

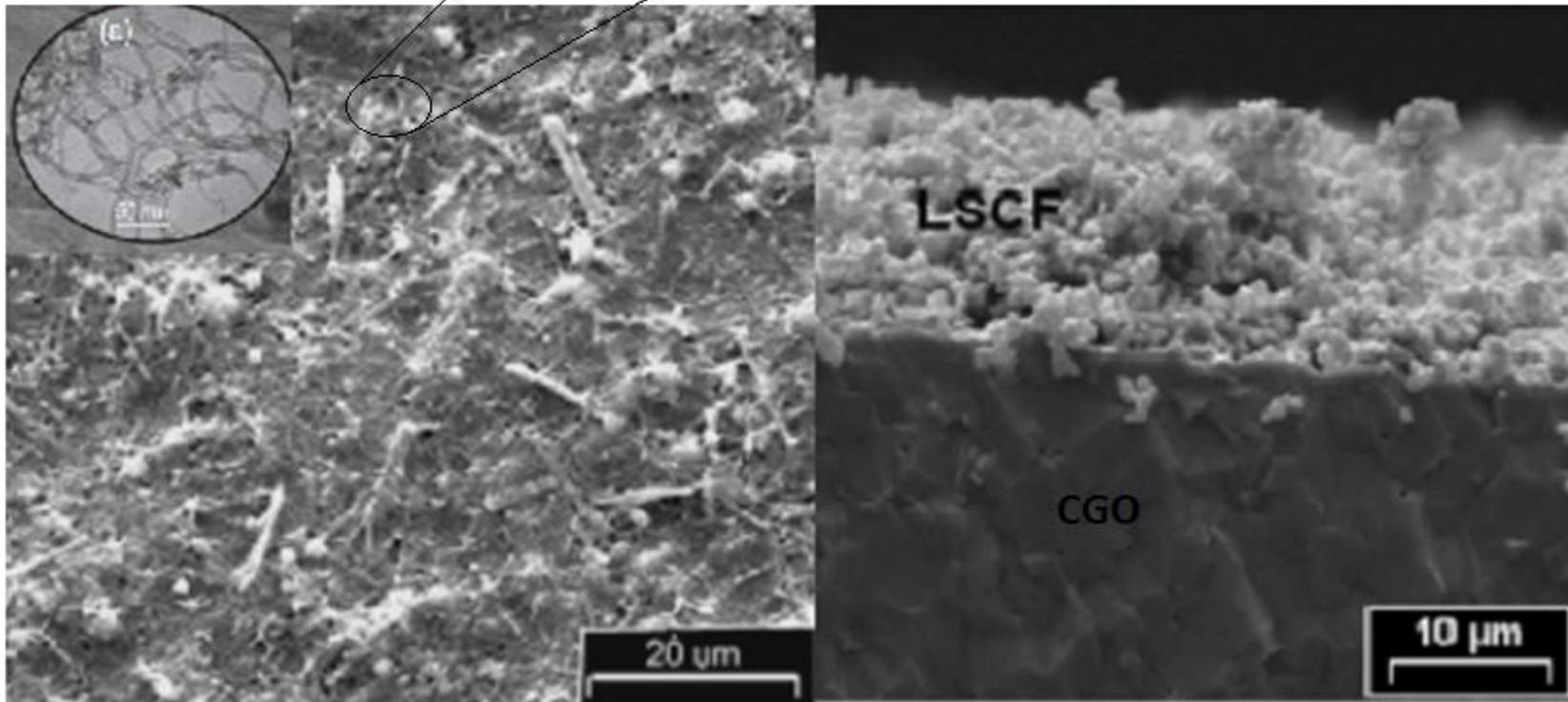
- ⦿ La estructura electrónica de los materiales Nanoestructurados es diferente de su material en Bulk.
- ⦿ Existe un cambio en la densidad de los estados de energía de banda de conducción.
- ⦿ Cuando la separación entre dos niveles de energía es mayores más de $K_B T \rightarrow$ gap de energía.
- ⦿ Nano clúster de diferentes tamaños tendrán diferentes estructuras electrónicas y separacion entre niveles de energía.
- ⦿ El potencial de ionización de nP \gg bulk

Modificación de Propiedades ELECTRICAS: Cátodo de SOFCs Dopado-composite

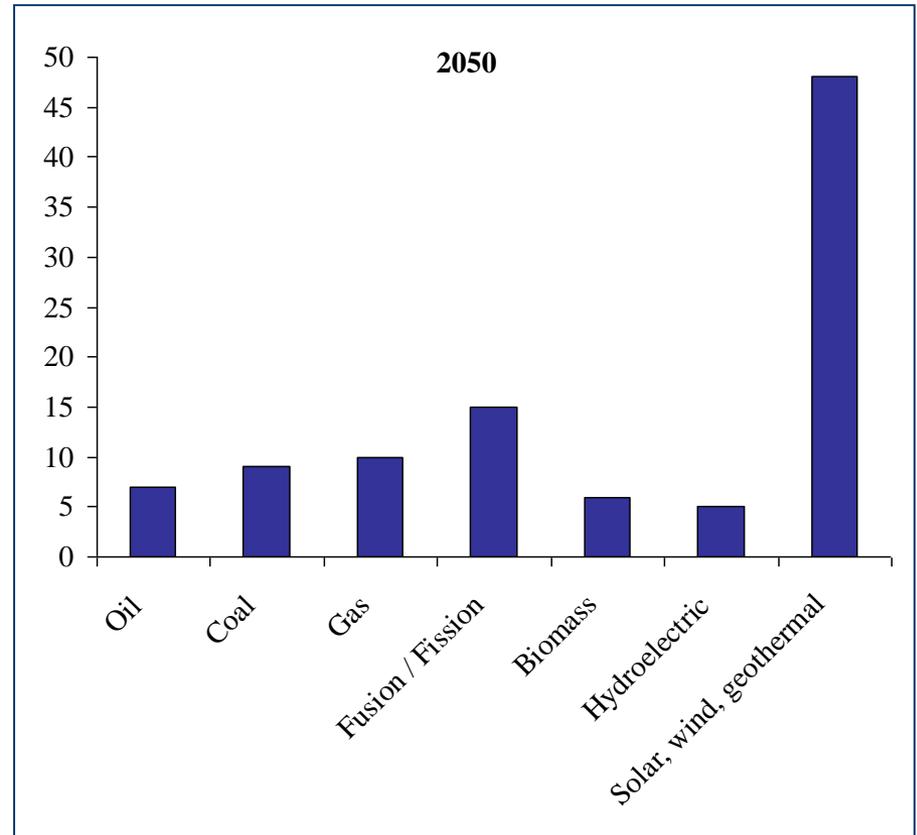
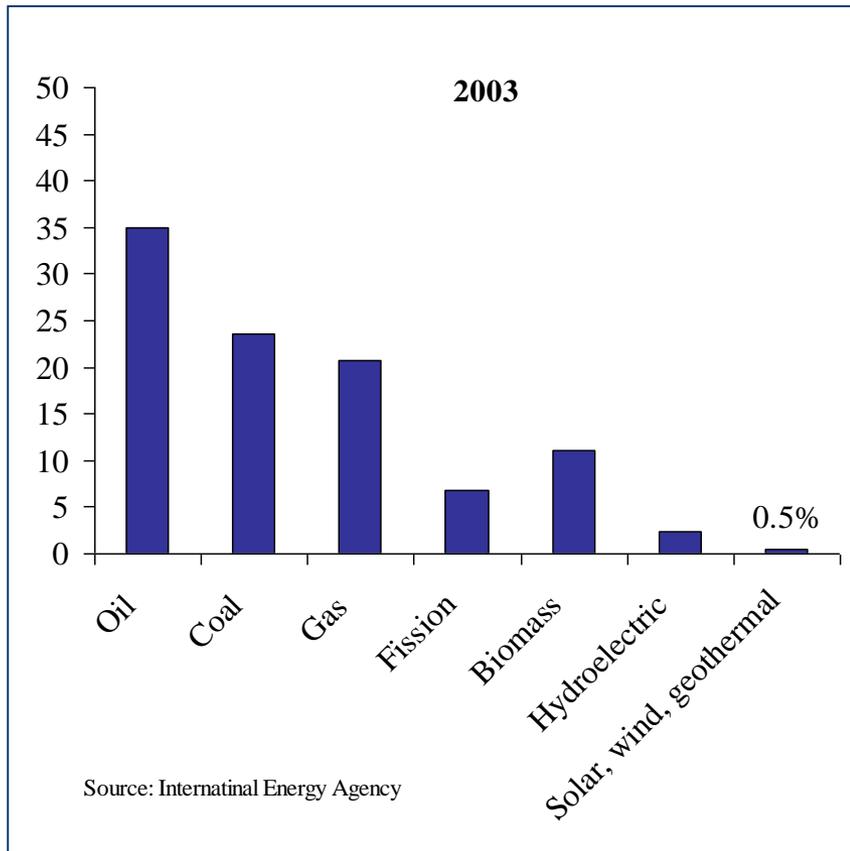
EPD de CNT-LSCF sobreCGO



LSCF 20 nm
CNT ϕ 5nm
e: 0.34nm



Nanotecnología y energía



Previsiones de la evolución del gasto de energía

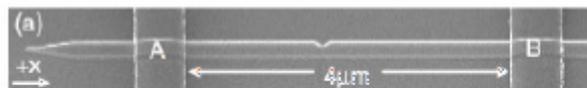
Propiedades Magnéticas

- ⦿ El momento magnético de Nano partículas resulta ser muy inferior en comparación con el tamaño macro (bulk).
- ⦿ Las nanopartículas de materiales semiconductores como es el caso del germanio, silicio y el cadmio no lo son.
- ⦿ Cambia la magnetización.
- ⦿ Nuevo grado de libertad → Spin de portadores
- ⦿ Análisis electrónico

Desdoblamiento de PD inducido por corriente eléctrica

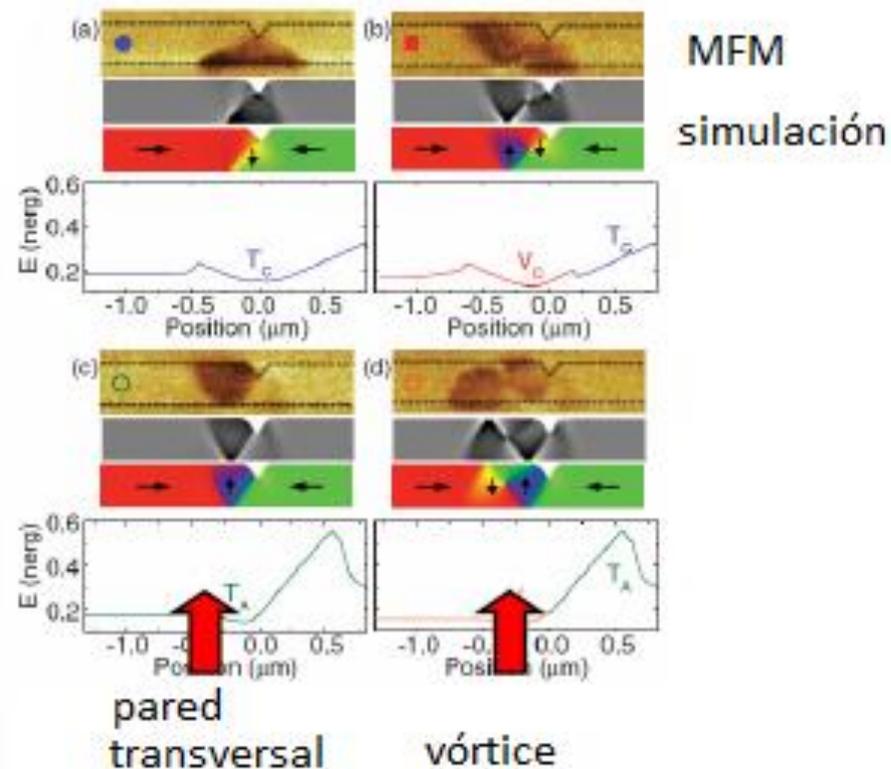
Paredes de Dominio: creadas y movidas por inyección de I.

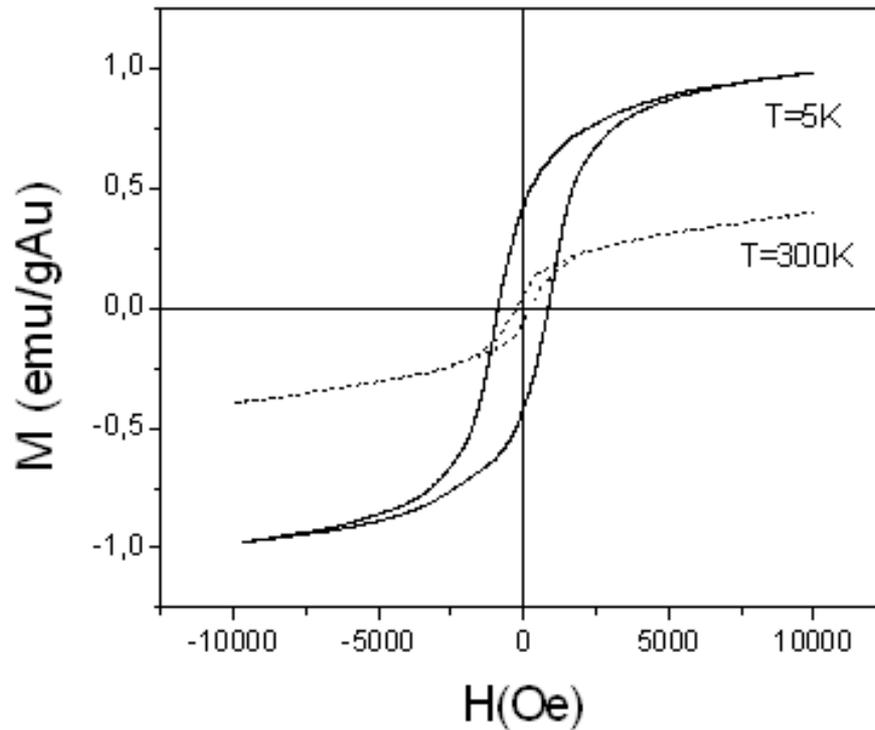
- Interacción Spin-carga



$\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$
a: 300 nm ; e: 10 nm

M. Hayashi *et al*
Phys. Rev.Lett. 97 207205 (2006)



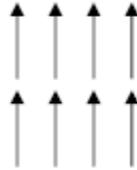


Ciclo de histéresis de las nanopartículas de Au (1.5 nm) recubiertas de tioles

Crespo, *et al*, Phys. Rev. Lett. (2004)

Superparamagnetismo

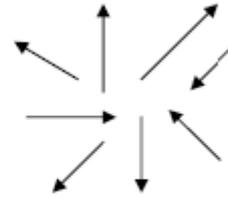
Ferromagnético



T ↑

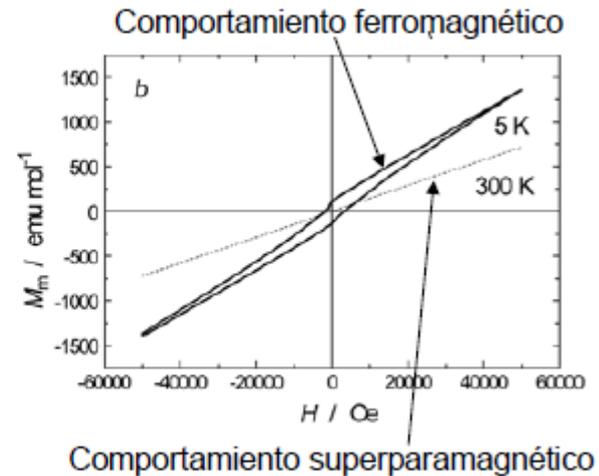
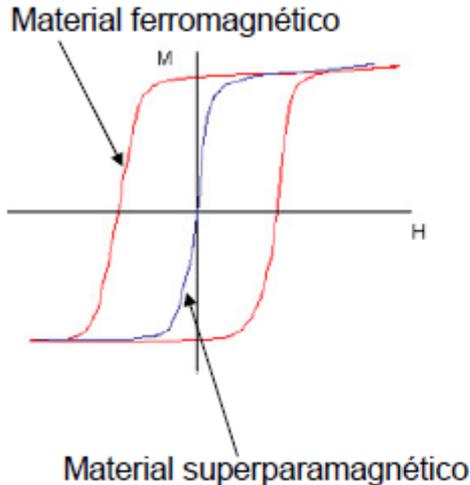


Superparamagnético



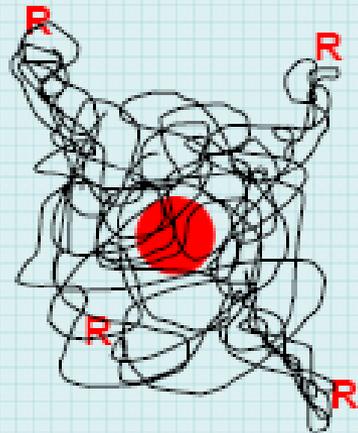
Ley de Curie-Weiss:
 $\chi = C/(T-T_c)$ a $T > T_c$

A $T > T_c$ el efecto orientador de H se opone a la agitación térmica → destruye orden de espines



Supraparamagnetismo: SPION

Drug Delivery:



R: recubrimiento (Proteínas, polímeros, grupo funcional)

core: 2nm

R ~ 10nm

célula = 10 – 100 μm

virus = 20 – 450 nm

gen = $2^* (10 - 100) \text{ nm}^2$

IMPORTANTE

Diseño de np

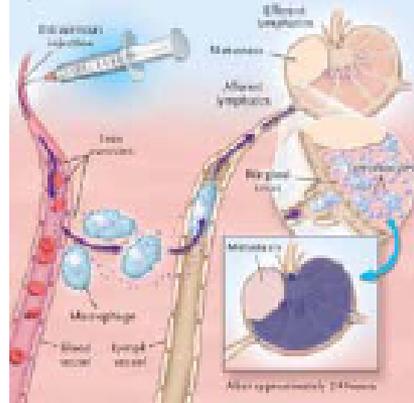
- *Unión con droga (PA)
- *Toxicidad
- *Vida media

Hipertermia

No peligroso a células sanas.

No deja Magnetización residual.

Celulas cancerosas son termolábiles



Inyecta y trasloca al tumor

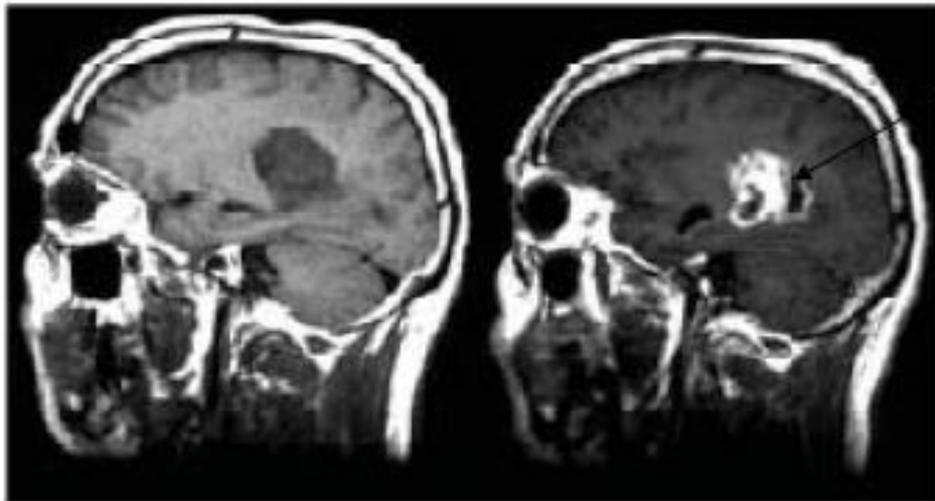
Diagnostico por imagen

Aumentando el contraste con nanopartículas superparamagnéticas

Dificultad de distinguir tejidos blandos

Nanopartículas recubiertas (funcionalizadas)

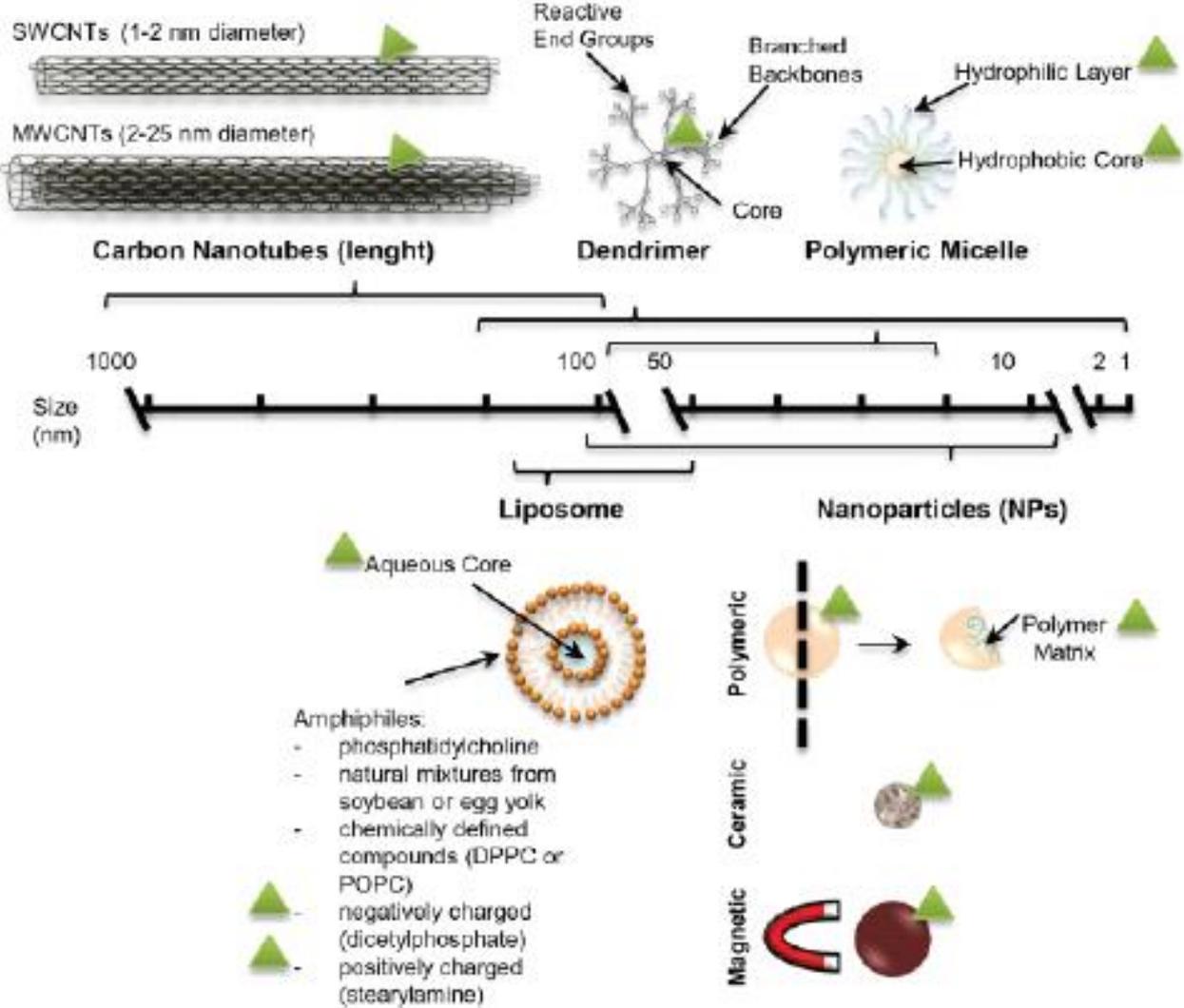
La respuesta magnética se ve sensiblemente mejorada



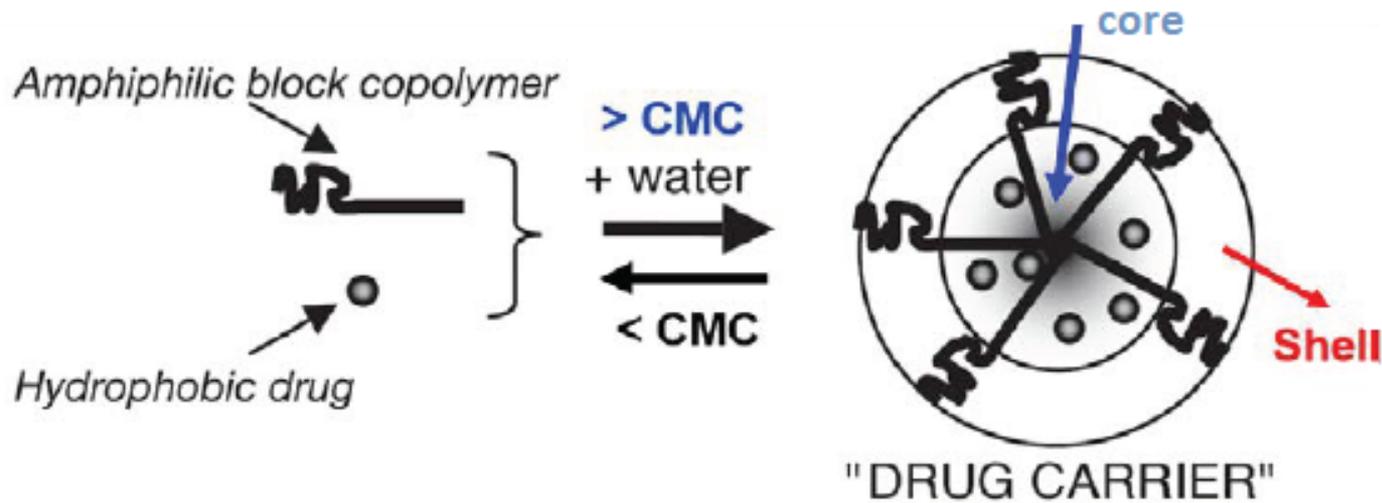
Nanopartículas de magnetita

MRI images of a brain tumour before (left) and after (right) an injection of magnetic nanoparticle contrast agents

Nanomedicina vs. Cáncer



Liposomas



Van Nostrum, Adv Drug Rev (2004)

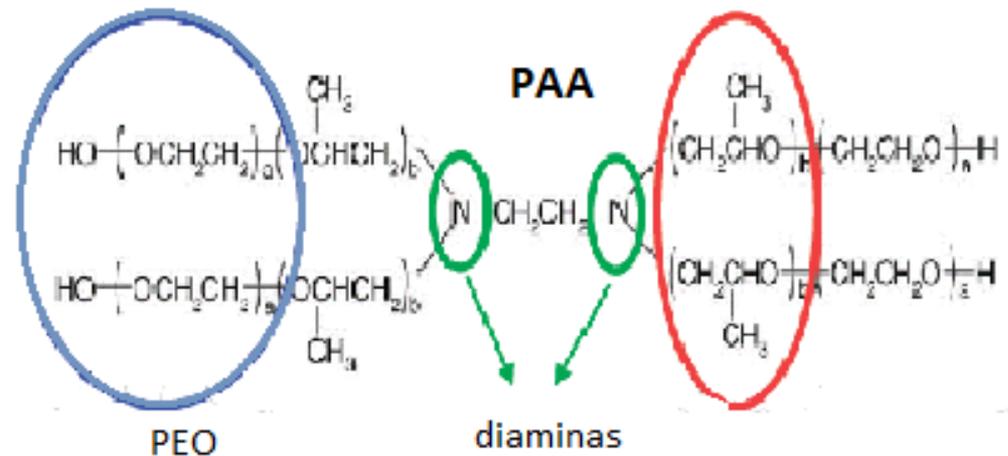
CMC: concentración micelar crítica

Copolímeros anfifílicos:

PEO- poliéster (PLA; PLGA; PCL)

PAA

hidrofóbica



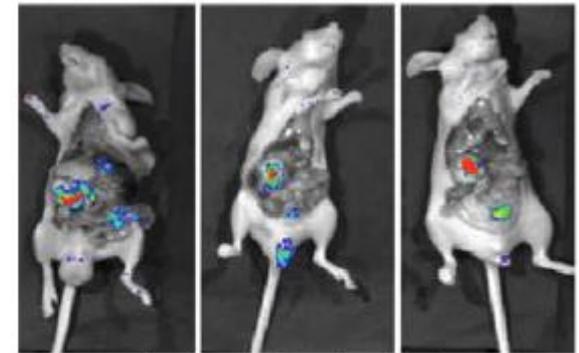
Tetronic®

Liposomas

Experimental CMC values of the different pristine and LA-conjugated block copolymers in water and PBS at 25 and 37 °C, as determined by DLS

Copolymer	Water (% w/v)		PBS (% w/v)	
	25 °C	37 °C	25 °C	37 °C
F127	0.250	0.060	0.562	0.270
F127-LA	0.220	0.044	0.250	0.120
T1107	0.300	0.290	0.140	0.120
T1107-LA	0.100	0.150	0.090	0.110
T904	0.440	0.350	0.350	0.320
T904-LA	0.430	0.075	0.290	0.030

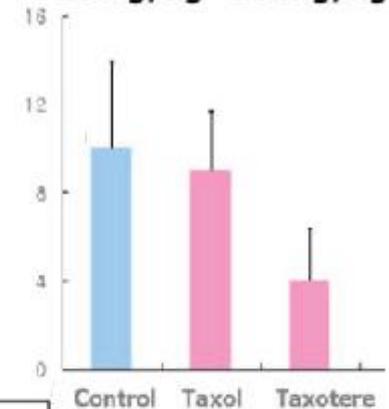
Glisoni, J Nanoparticle Research,(2013)



Control

Taxol
20mg/kg

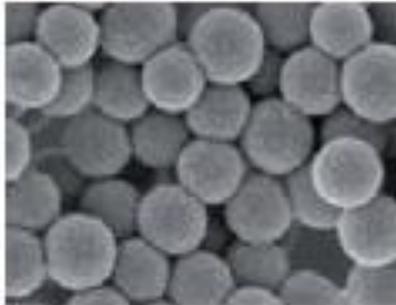
Taxotere
13 mg/kg



FASE CLÍNICA

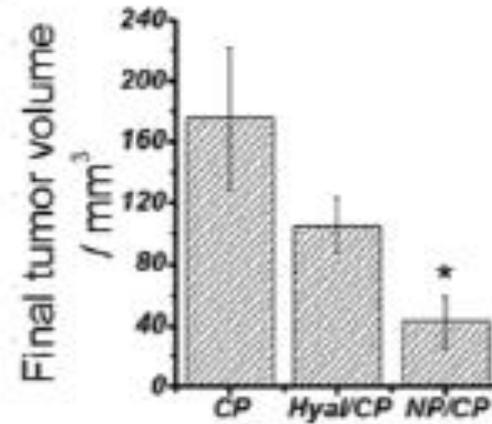
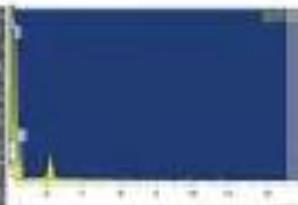
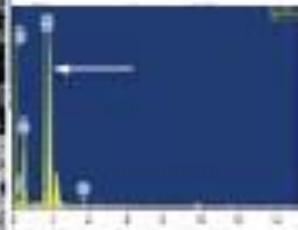
Trade name	Drug	Primary objective	Copolymer	Phase	Company
NK-911	DOX	Targeting by EPR effect	PEO-PAA	II/III	Nippon Kayaku Co., Japan
NK-105	PTX	Targeting by EPR effect	PEO-PAA	II	Nippon Kayaku Co., Japan

NP cerámicas



np de SiO₂ con enzima hialuronidasa.

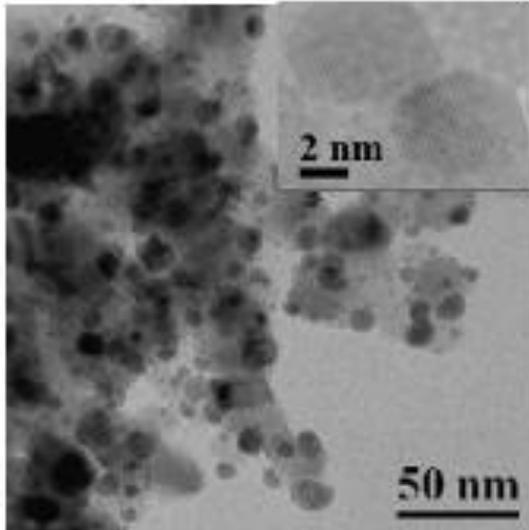
* Coayudante a quimioterápico en melanoma



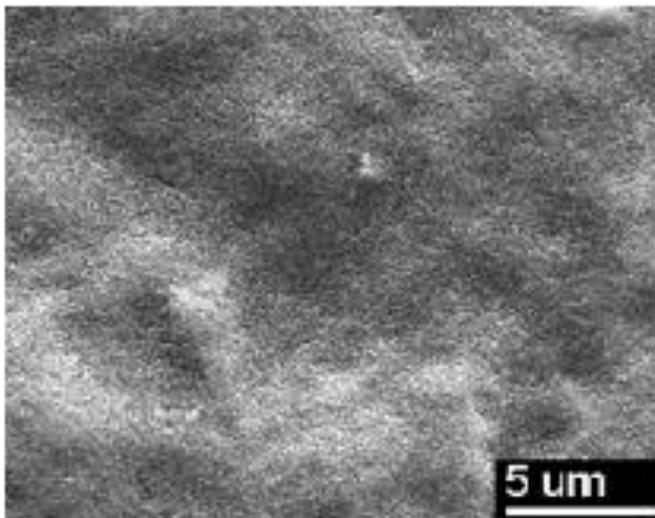
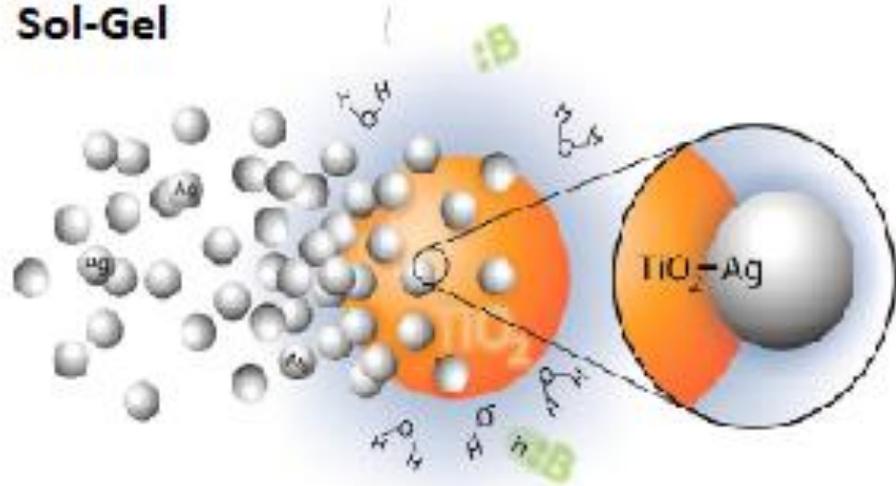
Scodeller et al, Nanoescale (2013)

Otras Aplicaciones en Medicina

Recubrimientos cerámicos nanoestructurados antibacterianos



Sol-Gel



Deposición electroforética

Film de TiO₂-Ag

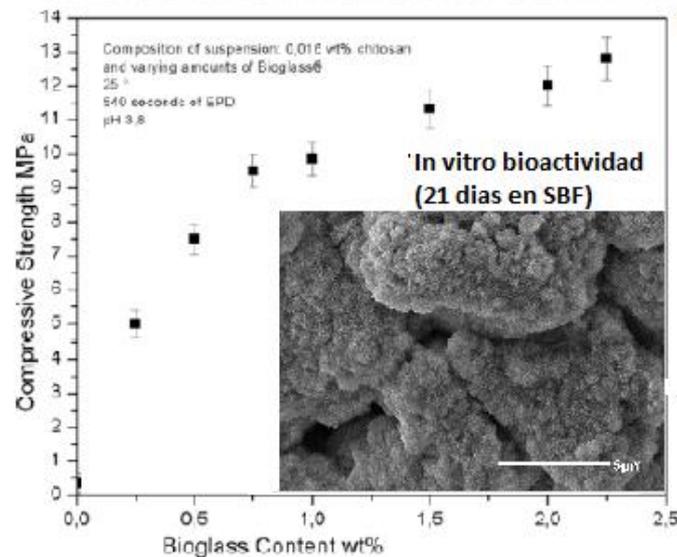
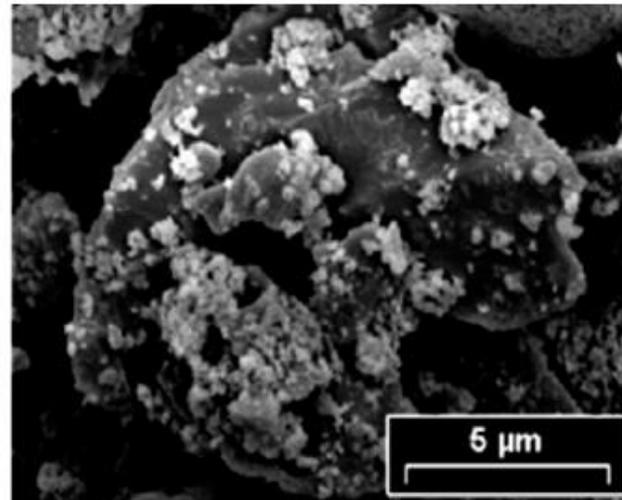
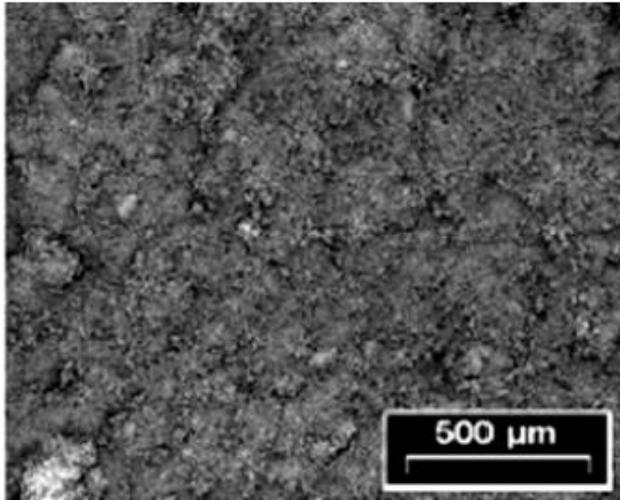
Inhibición de *S. Aureus*
Perfil de liberación: 20 días

Santillán *et al.* Surf. Coat Tech (2010)

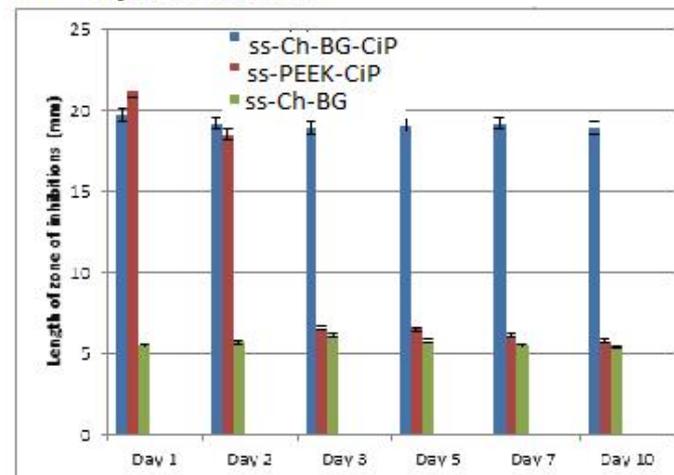
Santillán *et al.* Acta Biomater (2014)

Recubrimientos cerámicos nanoestructurados antibacterianos

Recubrimiento por EPD de Chit-n-TiO₂-BG



Co-EPD de composites polimericos/cerámicos con Ciprofloxacina



Herramientas en Nanotecnología

Los **STM**, los **AFM** y los **MFM** son llamados colectivamente como **Microscopios Sondas de Barrido** pueden mover átomos, miden propiedades superficiales



Microscópio de Barrido de Tunel (STM) es una técnica microscópica que permite la investigación de superficies conductoras de electricidad abajo de la escala atómica.



Microscópio de Fuerza Atomica (AFM) y MFM, es particularmente útil para ver muestras biológicas.



Microscópio de transmisión electronica (TEM) estudia átomos y ubicación.
Planos cristalinos, tamaño de partícula