

## Fabricación y análisis estadístico para controlar las propiedades ópticas en el IR y estabilidad de nanopartículas de CuS

Bárbara Alexandra Anaya Sánchez<sup>1</sup>, Delfino Cornejo Monroy<sup>1</sup>, Vianey Torres Argüelles<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Universidad Autónoma de Ciudad Juárez.

### Resumen

Las celdas solares son una fuente de conversión de luz solar en electricidad, si logramos desarrollar tecnologías capaces de aprovechar al máximo el espectro solar podríamos suministrar energía a todo el mundo, sin embargo la temperatura es una limitante, ya que el desempeño de las celdas disminuye con el aumento de ésta. Por lo anterior la finalidad de la siguiente investigación es fabricar nanopartículas de sulfuro de cobre (NPs de CuS) con propiedades optimas en la región del infrarrojo cercano altamente estables e identificar los factores de mayor relevancia para un diseño de experimentos fraccionado con el objetivo de ofrecer mayor estabilidad a las NPs CuS que se fabricaron por el método coloidal. Derivado del análisis de la absorbancia en el infrarrojo cercano como variable de respuesta, se ha determinado trabajar con dos diseños de experimentos fraccionados distintos, compuestos por cuatros factores a dos niveles cada uno, con lo que se obtuvieron 12 corridas para cada experimento gracias al uso de puntos centrales. Identificando las mejores condiciones para la fabricación de NPs de CuS que ofrecen mayor grado de estabilidad y propiedades favorables para su posterior aplicación en celdas termo solares.

**Palabras clave:** Diseño experimental, Nanopartículas de sulfuro de cobre, Absorbancia en el infrarrojo cercano, Celda termo solar.

### Introducción

La nanotecnología se encargada de estudiar, diseñar y fabricar materiales que cuentan con escalas nanoscópicas, donde su tamaño se encuentra en el rango de 1 a 100 nanómetros (nm) con la finalidad de darles aplicaciones prácticas (Takeuchi, 2009). Ya que la Environmental Protection Agency (EPA) de Estados Unidos menciona que los materiales a nanoescala (nanomateriales) exhiben propiedades únicas y extraordinarias (EPA, 2013). Así también

los nanomateriales son de gran interés en casi todas las ramas de la ciencia y la tecnología (Teranishi, Kiyokawa, y Miyake, (1998; Hori et al., 1999). En particular el Sulfuro de Cobre (CuS) ha presentado mayor grado de interés en los últimos años ya que éste material posee propiedades físicas, ópticas y eléctricas deseables para aplicaciones en electrónica y energía. En específico en aplicaciones energéticas, el CuS en forma de películas semiconductoras,

poseen propiedades ópticas casi ideales para el control de la radiación solar, con una transmitancia en la región espectral de 5 a 50% en el infrarrojo cercano (NIR) (Aguilar et al., 2010).

El sulfuro de cobre tiene diferentes posibles usos, entre los que podemos mencionar: celdas solares, capas de control solar, para vidrios en arquitectura y en los automóviles, en recubrimientos transparentes y conductores y como películas elásticas en electrodos de sensores. Últimamente también han demostrado ser prometedoras como materiales en sensores de gases y en sensores de estado sólido a temperatura ambiente y de gas amoníaco (Martínez Ortega, 2014). Además de que el cobre se encuentra ampliamente distribuido en la naturaleza en forma de sulfuros, óxidos, arseniuros, arseno-sulfuros y carbonatos y el azufre se encuentra en la corteza terrestre, océanos, meteoritos, la luna, el sol y algunas estrellas. También se encuentra en los gases volcánicos, gases naturales, los crudos de petróleo y agua termales. Y ambos materiales son de bajo costo y amigables con el medio ambiente (Ibíd.)

Por lo tanto podemos considerar las Nanopartículas de Sulfuro de Cobre (NPs de CuS) como un nanomaterial prometedor para la solución de problemas de energía, sin embargo el estudio de estos nanomateriales debe continuar ya que las nanopartículas de cobre son inestables, altamente sensibles al oxígeno y fáciles de oxidar. (Fox et al., 2001; Kazakevich, et al., 2006; Sampath et

al., 2014). En algún momento el ser humano se verá involucrado en problemas de energía debido a que la quema de combustibles fósiles no es apropiada para el cuidado de nuestro planeta, además de que esta fuente se agotará, ya que el consumo de energía de los seres humanos en el año 2004 en promedio fue de 220 millones de barriles de petróleo por día (Pradyot, 2003).

Se estima que a mediados del siglo XXI y con la aplicación de nanotecnología y nuevos materiales se podría generar almacenamiento local para energía eléctrica, las unidades podrían almacenar 100 kilovoltios-hora, suficiente para hacer funcionar una casa normal por 24 horas. (Smalley, 2005)

En el presente trabajo basado en la metodología propuesta por Li et al. (2010) se desarrollan dos diferentes diseños de experimentos con cuatro factores a dos niveles cada uno, como base fundamental para el desarrollo de nanopartículas de sulfuro de cobre con absorbancia en el área del infrarrojo cercano. El proceso de abajo hacia arriba es el método empleado, específicamente el método coloidal. Según los resultados obtenidos podemos mencionar que existen componentes reactivos a lo largo del proceso de fabricación que permiten disminuir el tiempo de procesamiento, además presentan un alto grado de estabilidad a lo largo del tiempo sin afectar la onda de absorbancia en el área del infrarrojo cercano de las NPs de CuS fabricadas.

## Materiales y Método

### Materiales

Dentro de los materiales y reactivos de mayor relevancia para la realización de las nanopartículas de sulfuro de cobre podemos destacar los siguientes: cloruro de cobre ( $\text{CuCl}_2$  de Salt Lake Metals) ácido tioglicólico TGA ( $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_3$  de Sigma Aldrich), ácido lipóico LA ( $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_2\text{S}_2$  de Sigma- Aldrich), tioacetamida ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{NS}$  de Sigma Aldrich), hidróxido de sodio en perlas ( $\text{NaOH}$  de Sigma Aldrich), agua desionizada con resistividad de  $18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}^{-1}$  y argón (Ar). Además podemos mencionar los reactivos dispuestos para la elaboración de los diferentes buffer a emplear: borato de sodio decahidratado, bórax ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  de Sigma Aldrich), hidroximetil ( $\text{CH}_2\text{-OH}$  de Sigma Aldrich), bicarbonato de sodio ( $\text{NaHCO}_3$  de Sigma Aldrich), ácido clorhídrico ( $\text{HCl}$  de Sigma Aldrich), e hidróxido de sodio ( $\text{NaOH}$ ).

### Equipo

Dentro del equipo de medición destacado para la fabricación y el análisis de las nanopartículas podemos mencionar: balanza analítica Ohaus® 65g x0.0001g, parrilla de agitación y calentamiento con termómetro marca Corning®, purificador de agua WaterPro PS Labconco®  $18.2 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$ , espectrofotómetro UV-Vis de un solo haz, con rango de 190 a 1100 nm  $\pm 1 \text{ nm}$ , 0.5nm, adquirido a la empresa Zhejiang Holdwell Group Limited, medidor de pH manual.

### Síntesis de Nanopartículas de Sulfuro de Cobre (NPs $\text{CuS}$ )

Se implementó el método coloidal para la fabricación de nanopartículas de sulfuro de cobre (NPs de  $\text{CuS}$ ), el cual consiste en disolver una sal del precursor metálico o del óxido a preparar, un reductor y un estabilizante en una fase continua o dispersante.

Para la fabricación de NPs de  $\text{CuS}$  se empleó la metodología propuesta por Li *et al* (2010), la cual indica la unión de 0.017048 g de  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  disuelto en 100 ml de agua ultra pura, posteriormente la adición de 14  $\mu\text{l}$  de TGA bajo agitación constante, independiente de la mezcla, se realiza una composición de hidróxido de sodio ( $\text{NaOH}$ ) el cual se adhiere a la combinación principal gota a gota hasta lograr un pH aproximado a 9, la mezcla se degasifica durante 20 minutos dentro de un matraz de tres bocas, finalmente se adhieren 8 mg de tioacetamida en 20 ml de agua ultra pura para dejar calentar por 2 hora a  $50^\circ\text{C}$ .

Basados en la metodología de Li *et al*, descrita anteriormente y proporcionando variaciones en dicha metodología se proponen cambios que permitan conocer el comportamiento de las nanopartículas de sulfuro de cobre con diferentes variantes, por lo tanto como precursor metálico se utilizó el cloruro de cobre dihidratado ( $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) para generar las nanopartículas de cobre (Cu), como reductor se empleó tioacetamida y finalmente como estabilizante usamos ácido tioglicólico (TGA) y lipóico (LA), como agente controlador de pH se implementó el

NaOH y buffer, ambos reactivos cumplen con la misma función.

### Evaluación de la estabilidad de las Nanopartículas de Sulfuro de Cobre

Para la evaluación de la estabilidad de las NPs de CuS se realiza un análisis de la absorbancia en el área del infrarrojo cercano (A-IR) a diferentes tiempos: 60 minutos, 1-10 días y más de 50 días, con la finalidad de observar el comportamiento de la mezcla a lo largo del tiempo y determinar cómo afectan los diferentes factores y sus interacciones en la estabilidad de las NPs de CuS. Dos diferentes variables de respuesta fueron medidas, para determinar el parámetro de la estabilidad, éstas variables fueron: la longitud de onda (nm) y la absorbancia (ua), en conjunto permiten determinar el grado de absorbancia en el infrarrojo cercano, el cual se encuentra en el rango de los 700 a 1400 nm.

### Diseño experimental

#### *Diseño de experimentos factorial fraccionado*

Con apoyo del programa Minitab® 16 y derivado del análisis previo de la variable de respuesta determinada, la absorbancia en el infrarrojo cercano, se realizaron dos diferentes diseños de experimentos, con el objetivo de estudiar el efecto de sus diversas interacciones, y medir la estabilidad en las mismas. Los factores contemplados en el primer experimento son: hidróxido de sodio (NaOH), relación tioacetamida cobre (RTC), temperatura y estabilizante cada uno de ellos a dos niveles y para el segundo experimento se contemplaron los mismos factores solo que el hidróxido de sodio se sustituyó por el buffer, como lo muestra la tabla 1 y 2.

Tabla 1. Factores y niveles considerados para el DOE fraccionado (1)

Factores	Niveles	
Hidróxido de sodio (NaOH)	7	11
Relación Tioacetamida/ cobre RTC	0.5	2
Temperatura	30	70
Estabilizante	TGA	LA

Tabla 2. Factores y niveles considerados para el DOE fraccionado (2)

Factores	Niveles	
Buffer	7	11
Relación Tioacetamida/ cobre RTC	0.5	2
Temperatura	30	70
Estabilizante	TGA	LA

Derivado del desarrollo de los dos diferentes diseños de experimentos antes descritos, se obtuvieron 12 corridas aleatorias para cada

caso de estudio con resolución de IV y empleando cuatro puntos centrales, como lo muestra la tabla 3 y 4.

Tabla 3. Matriz del diseño factorial fraccionado de NaOH

OrdenEst	OrdenCorrida	PtCentral	Bloques	NaOH	Relación t/c	Temperatura	Estabilizador
9	1	0	1	9	1.25	50	LA
4	2	1	1	11	2	30	TGA
8	3	1	1	11	2	70	LA
7	4	1	1	7	2	70	TGA
5	5	1	1	7	0.5	70	LA
11	6	0	1	9	1.25	50	TGA
1	7	1	1	7	0.5	30	TGA
12	8	0	1	9	1.25	50	LA
2	9	1	1	11	0.5	30	LA
10	10	0	1	9	1.25	50	TGA
6	11	1	1	11	0.5	70	TGA
3	12	1	1	7	2	30	LA

Tabla 4. Matriz del diseño factorial fraccionado de Buffer

OrdenEst	OrdenCorrida	PtCentral	Bloques	Buffer	Relación t/c	Temperatura	Estabilizador
11	1	0	1	9	1.25	50	LA
6	2	1	1	11	0.5	70	TGA
4	3	1	1	11	2	30	TGA
1	4	1	1	7	0.5	30	TGA
12	5	0	1	9	1.25	50	LA
8	6	1	1	11	2	70	LA
3	7	1	1	7	2	30	LA
10	8	0	1	9	1.25	50	TGA
5	9	1	1	7	0.5	70	LA
7	10	1	1	7	2	70	TGA
2	11	1	1	11	0.5	30	LA
9	12	0	1	9	1.25	50	TGA

Cada una de las corridas correspondientes a los dos diferentes diseños de experimentos se llevó a cabo bajo las mismas condiciones y de manera aleatorizada, con el fin de distribuir el error a lo largo del proceso desarrollado

### ***Caracterización de Nps de CuS***

#### *Espectrofotómetro UV-Vis*

Las NPs de CuS se analizaron por medio de la técnica de caracterización de espectroscopia UV-visible con el objetivo de evaluar la absorbancia de las NPs específicamente en el rango de 700 a 1100 nm, dicha caracterización se llevó a cabo empleando una celda de cuarzo de 3.5 ml y con un paso de luz de 10 nm. Derivado del análisis por medio del espectrofotómetro se calculó el área bajo la curva que representa el grado de absorbancia de las NPs de CuS

en el área el infrarrojo cercano. Basado específicamente en los datos de la longitud

de onda (nm) y la absorbancia (ua) de las NPs fabricadas.

## Resultados y Discusión

### Análisis del diseño experimental

Para el análisis de varianza ANOVA de ambos diseños realizados en el programa Minitab 16 correspondientes a la absorbancia en el infrarrojo en el tiempo de 60 minutos, se emplearon las siguientes características, los valores- $p$  de la tabla de análisis de varianza con el objetivo de identificar aquellos factores que representan un efecto estadísticamente significativo hacia el desarrollo del proceso de fabricación. Como resultados del ANOVA obtenido para el experimento del buffer cabe

destacar la interacción entre el factor de buffer y el estabilizador con un valor de  $p$  igual 0.049 y 0.036 respectivamente, inferiores a 0.05, lo que significa que la interacción es significativa en la variable de respuesta de la absorbancia en el infrarrojo cercano de las NPs de CuS. Podemos observar que no presentan variaciones significativas para el caso del análisis de la varianza del experimento desarrollado con NaOH. Las tablas 5 y 6 representan los resultados del ANOVA para los experimentos de buffer y NaOH respectivamente.

Tabla 5. Análisis de varianza para el diseño de buffer

Análisis de varianza para Absorbancia en el IR (unidades codificadas)							
Fuente	GL	SC Sec	SCAjust	CM Ajust	F	P	
Efectos principales	4	83747	83746.5	20936.6	3.41	0.131	
Buffer	1	14196	14196.1	14196.1	2.31	0.203	
RTC	1	435	435.1	435.1	0.07	0.803	
Temperatura	1	48205	48205.1	48205.1	7.86	<b>0.049</b>	
Estabilizador	1	20910	20910.1	20910.1	3.41	0.139	
2- Interacciones de factores	2	60421	60421.2	30210.6	4.93	0.083	
Buffer * RTC	1	1081	1081.1	1081.1	0.18	0.696	
Buffer * Estabilizador	1	59340	59340.1	59340.1	9.68	<b>0.036</b>	
Curvatura	1	2109	2109.4	2109.4	0.34	0.589	
Error residual	4	24532	24531.9	6133.0			
Falta de ajuste	1	9045	9045.1	9045.1	1.75	0.277	
Error puro	3	15487	15486.8	5162.3			
Total	11	170809					

Tabla 6. Análisis de varianza para el diseño de NaOH

Análisis de varianza para Absorbancia en el IR (unidades codificadas)						
Fuente	GL	SC Sec	SCAjust	CM Ajust	F	P
Efectos principales	4	120002	120002	30001	0.34	0.840
NaOH	1	16836	16836	16836	0.19	0.685
RTC	1	23653	23653	23653	0.27	0.632
Temperatura	1	72010	72010	72010	0.81	0.418
Estabilizador	1	7503	7503	7503	0.08	0.785
2- Interacciones de factores	2	194529	194529	97265	1.10	0.417
NaOH*Temperatura	1	81003	81003	81003	0.92	0.393
NaOH*Estabilizador	1	113526	113526	113526	1.28	0.321
Curvatura	1	1751	1751	1751	0.02	0.895
Error residual	4	354100	354100	88525		
Falta de ajuste	1	29890	29890	29890	0.28	0.635
Error puro	3	324210	324210	108070		
Total	11	670383				

Las gráficas de Pareto correspondientes a la figura 1 y 2 muestra los resultados del experimentos de buffer y NaOH respectivamente, ofreciendo el grado de significancia de los factores en orden decreciente, los que rebasan la línea del efecto estandarizado de 2.776, con un nivel de significancia  $\alpha=0.05$  son, la interacción

AD (buffer y estabilizador) el efecto principal C (temperatura), la gráfica revela y sustenta la información obtenida por el ANOVA antes mencionado, para el experimento desarrollado con buffer. En el caso del experimento desarrollado con NaOH no se observan interacciones ni efectos principales significativos.

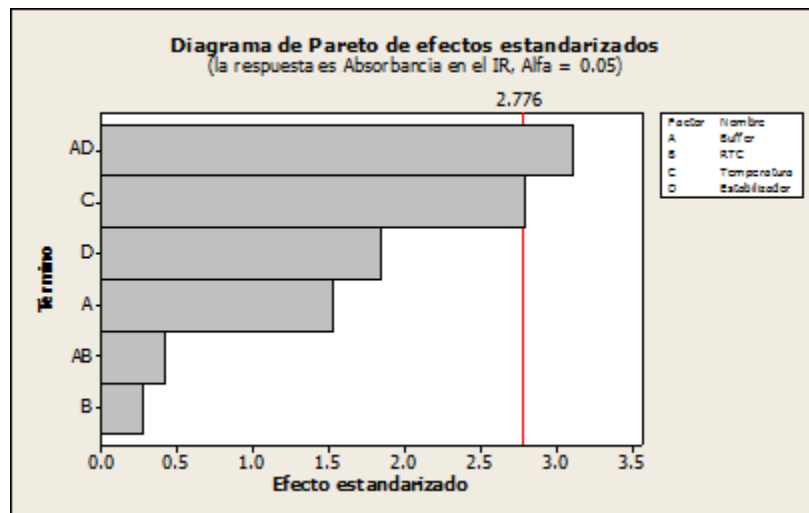


Figura 1. Diagrama de Pareto de efectos estandarizados del buffer

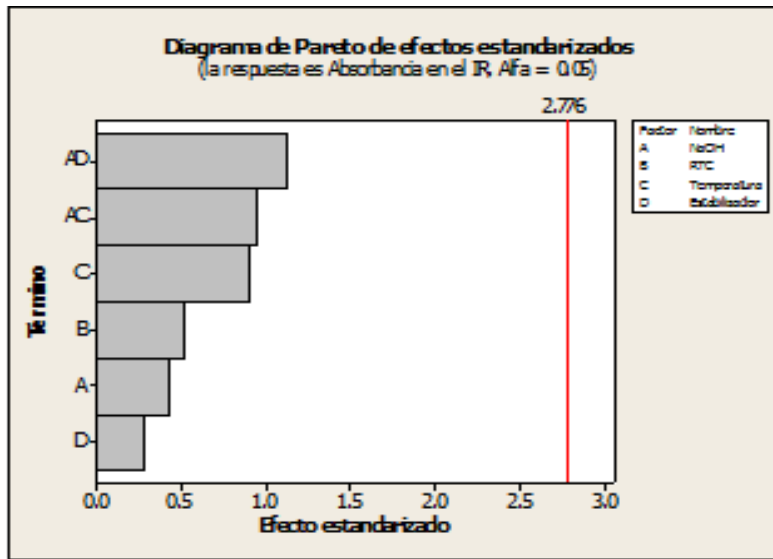


Figura 2. Diagrama de Pareto de efectos estandarizados del NaOH

En la gráfica de interacciones para la absorbancia en el IR para el caso del experimento desarrollado con buffer podemos observar cada uno de los factores con valores de p significativos y corroborar

la información obtenida por la tabla ANOVA mostrada anteriormente, identificando una relación directa entre la interacción buffer y estabilizador, como lo muestra la figura 3.

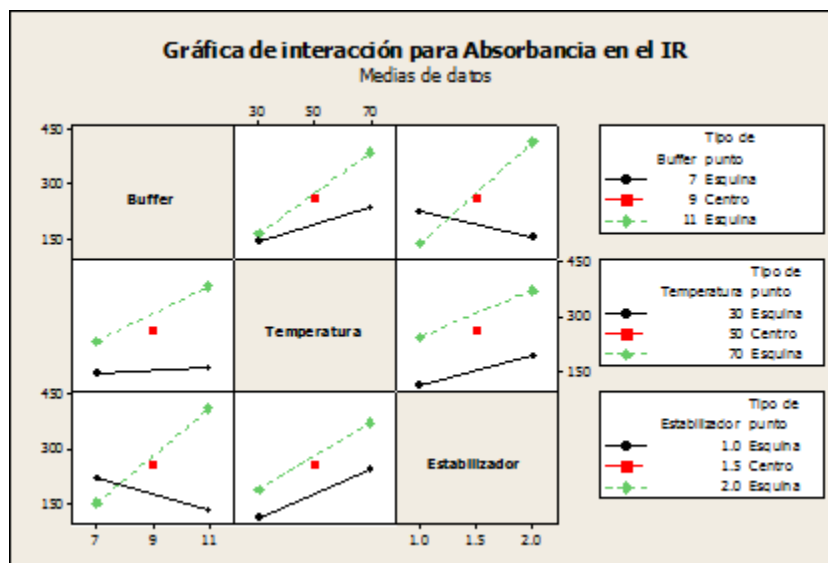


Figura 3. Grafica de interacción para la absorbancia en el IR



## Caracterización

### *Espectrofotómetro UV-Vis*

La figura 4 y 5 muestra los espectros de absorbancia en el área del infrarrojo cercano de las NPs de CuS correspondientes al experimento desarrollado con buffer e

hidróxido de sodio respectivamente, en un tiempo de 60 minutos, obtenida bajo el desarrollo del experimento realizado. Cabe mencionar que todos los resultados obtenidos muestran absorbancia en el infrarrojo cercano, es decir, entre los 700 y los 1100 nm.

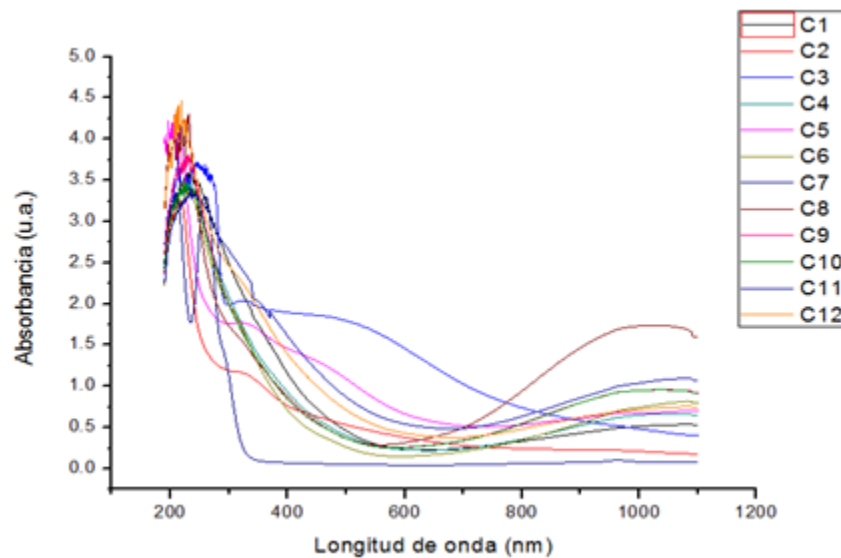


Figura 4. Espectros de absorción en el IR del buffer

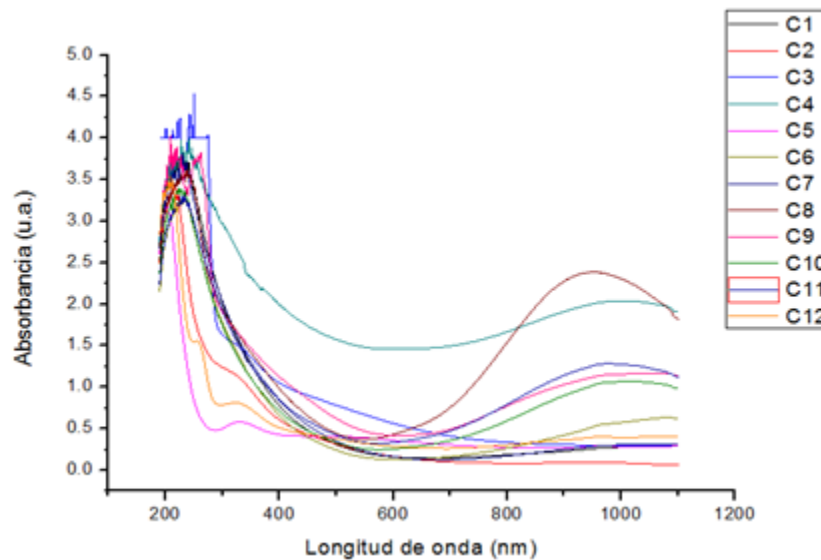


Figura 5. Espectros de absorción en el IR del NaOH

Para el análisis de la absorbancia en el infrarrojo cercano (A-IR) de ambos experimentos, se recopiló información a lo largo de tres tiempos distintos, con la finalidad de observar la presencia de NPs y la estabilidad de las mismas, los tiempos contemplados fueron: 60 minutos 1-10 días y >50 días, como lo muestra la tabla 7 y 8. Cabe destacar que los resultados obtenidos por medio del experimento desarrollado con buffer (reactivo propuesto) tienen un comportamiento semejante a los resultados obtenidos con el reactivo de NaOH a diferencia que con el NaOH el tiempo de control de la mezcla se obtiene en aproximadamente 30 minutos y con el buffer se logra controlar en menos de un minuto.

Tabla 7. Variables de respuesta de buffer

Orden Est	A-IR (60)	A-IR (1-10)	A-IR (>50)
4	735	242	39
10	327	309	15
12	141	187	233
7	95	280	21
1	93	285	16

3	128	158	195
6	167	191	9
11	406	316	8
8	752	648	350
5	113	20	126
2	35	92	36
9	381	349	428

Tabla 8. Variables de respuesta de NaOH

Orden Est	A-IR (60)	A-IR (1-10)	A-IR (>50)
10	295	228	20
3	249	205	288
7	29	27	18
1	168	45	2
6	217	108	58
5	243	262	179
4	199	249	88
8	526	503	5
9	296	277	9
2	91	107	125
11	333	562	25
12	240	450	41

## Conclusiones

Usando NaOH y buffer como agentes reguladores de pH se pueden fabricar NPs de CuS con propiedades manipulables en la región del infrarrojo cercano, entre los 700 y 1100 nm.

Con base al desarrollo del presente proyecto podemos concluir que el tiempo de reacción a lo largo del proceso de fabricación de NPs de CuS es menor con el reactivo del buffer que con el reactivo del NaOH, ambos reactivos cumplen la misma función dentro del desarrollo.

La temperatura como factor único y la interacción entre el buffer y el estabilizador son factores estadísticamente significativos en la fabricación de NPs de CuS.

Usando las condiciones correspondientes a la corrida 8 (C8), las cuales son: buffer de 11, temperatura de 70 °C, RTC correspondiente a 2 y ácido lipídico como estabilizador, podemos obtener NPs de CuS altamente estables y con la mayor absorbancia en la región del infrarrojo cercano.

Todas las corridas desarrolladas correspondientes a ambos experimentos presentan absorbancia en la región del infrarrojo cercano.

Con base a la caracterización realizada por medio del espectrofotómetro UV-vis podemos concluir que el reactivo de NaOH y el buffer tienen un comportamiento similar.

El ácido lipóico (LA) ofrece mayor valores de absorbancia en la región del infrarrojo cercano, además de ser un reactivo antioxidante y amigable con el medio ambiente a comparación del ácido tioglicólico (TGA) que es un agente tóxico y de difícil manipulación debido a su olor desagradable.

## References

Aguilar, J. O. et al. (2010). Degradación de películas delgadas de sulfuro de cobre en ambiente costero. *Superficies y Vacío* 23, 6-12

EPA. (2013). Nanomaterials EPA is Assesing. En: <http://www.epa.gov/risk/expobox/chemicalclass/nano-type.htm>

Fox, B.S., et al., (2001). Single-Molecule Precipitation of Transition Metal(I) Chlorides in Water Clusters. *Journal of the American Chemical Society*, 124(2): p. 172-173.

Hori, H., et al., (1999). Anomalous magnetic polarization effect of Pd and Au nano-particles. *Physics Letters A*, 263(4-6): p. 406-410.

Kazakevich, P.V., et al., (2006). Laser induced synthesis of nanoparticles in liquids. *Applied Surface Science*, 252(13): p. 4373-4380.

Li, Y., et al., (2010). Copper sulfide nanoparticles for photothermal ablation of tumor cells. *Nanomedicine*, 5(8): p. 1161-1171.

Martinez Ortega, L. (2014). Fabricación de nanopartículas de CuS para Aplicaciones en Celdas

de Energía Luminosa y Térmica. Maestría thesis, Universidad Autonoma de Ciudad Juárez,

Patnaik, P. (2003). Handbook of inorganic chemicals (Vol. 28). New York: McGraw-Hill.

Sampath, M., Vijayan, R., Tamilarasu, E., Tamilselvan, A., y Sengottuvelan, B. (2014). Green Synthesis of Novel Jasmine Bud-Shaped Copper Nanoparticles, *Journal of Nanotechnology*, vol. 2014, Article ID 626523, 7 pages, doi:10.1155/2014/626523

Smalley, R. E. (2005). Future global energy prosperity: the terawatt challenge. *Mrs Bulletin*, 30(06), 412-417.

Takeuchi, N. (2009). Nanociencia y nanotecnología: la construcción de un mundo mejor átomo por átomo. Secretaría de Educación Pública.

Teranishi, T., I. Kiyokawa, and M. Miyake, (1998). Synthesis of Monodisperse Gold Nanoparticles Using Linear Polymers as Protective Agents. *Advanced Materials*, 10(8), 596-599.