

**SINTESIS Y CARACTERIZACION DE NANOPARTICULAS DE ORO Y DE
PLATA OBTENIDAS POR REDUCCION QUIMICA Y ABLACION LASER PARA
ESTUDIOS EN RAMAN INTENSIFICADO POR EFECTO DE SUPERFICIE
(SERS)**

LELYS VICTORIA VARGAS RUEDA

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUÍMICA
LABORATORIO DE ESPECTROSCOPIA ATÓMICA Y MOLECULAR (LEAM)
BUCARAMANGA
2013**

**SINTESIS Y CARACTERIZACION DE NANOPARTICULAS DE ORO Y DE
PLATA OBTENIDAS POR REDUCCION QUIMICA Y ABLACION LASER PARA
ESTUDIOS EN RAMAN INTENSIFICADO POR EFECTO DE SUPERFICIE
(SERS)**

LELYS VICTORIA VARGAS RUEDA

Trabajo de grado para optar al título de QUÍMICA

**DIRECTOR
ENRIQUE MEJÍA OSPINO
Químico, Ph.D.**

**Co-DIRECTOR
JOHANNA ALEXANDRA GÓMEZ SANTOS
Química, Msc.**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUÍMICA
LABORATORIO DE ESPECTROSCOPIA ATÓMICA Y MOLECULAR (LEAM)
BUCARAMANGA
2013**

AGRADECIMIENTOS

A mi familia especialmente a mis padres John y Hortencia y a mi abuela María Lelys por su constante apoyo y voz de aliento para continuar y no dejarme desfallecer en este camino que decidí tomar, por sus constantes enseñanzas, por su amor interminable y por siempre desear lo mejor para mí.

A la Universidad Industrial de Santander y especialmente a los profesores de la Escuela de Química que hicieron parte de mi formación profesional.

A los profesores y directores Enrique Mejía-Ospino y Rafael Cabanzo por su dedicación, contribución y enorme paciencia que me tuvieron durante el desarrollo de mi trabajo de investigación.

A Johanna Gómez por co-dirigir este proyecto ya que gracias a su orientación, serenidad y entrega pudimos resolver los diferentes inconvenientes que nos encontramos en el camino, por su gran amistad y su comprensión en los momentos más difíciles.

A mis compañeros del Laboratorio de Espectroscopía Atómica y Molecular especialmente a Yuly, Sara y Verónica por su apoyo, aportes y sugerencias que ayudaron a la solución de inconvenientes al momento de llevar a cabo esta investigación.

A mis amigos Cristina, Diana “chiky”, María E., Heidy, Alejandro T., Andrea “monis”, Yorguin, Fabio, Sergio “checho”, Deisy “didy”, Paola, Luis, Andres R., Laura C., Andres S., quienes me escucharon, aconsejaron y acompañaron teniendo paciencia en los momentos críticos de este proceso. Y por último a tod@s aquellos que estuvieron presentes de una u otra forma e hicieron posible que esta ardua tarea fuera “por fin” una realidad.

TABLA DE CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCION	14
1 MARCO TEORICO	17
1.1 Generalidades	17
1.1.1 Definición	17
1.1.2 Síntesis de nanopartículas	17
1.1.3 Metodologías de síntesis	18
1.1.3.1 Síntesis química	18
1.1.3.2 Síntesis por ablación láser	20
1.1.3.3 Microemulsion	21
1.1.3.4 Síntesis electroquímica	21
1.2 Propiedades ópticas de las nanopartículas	21
1.2.1 Resonancia del plasmón superficial	22
1.2.2 Confinamiento cuántico en sistemas nanoscópicos	24
1.3 Técnicas de caracterización	25
1.3.1 Espectroscopía ultravioleta visible (UV-vis)	25
1.3.2 Microscopía electrónica	26
1.3.3 Dispersión de luz dinámica (DLS)	26
1.3.4 Potencial Zeta (ζ)	27
2 MATERIALES Y METODOS	28
2.1 Reactivos	28
2.2 Síntesis de nanopartículas (NPs)	28
2.2.1 Síntesis de NPs por Ablación láser	29
2.2.2 Síntesis de AgNPs por Reducción química	29
2.2.2.1 Síntesis de AgNPs usando como agente reductor citrato de sodio	29

2.2.2.2	Modulación del tamaño de las partículas de adición de diversos agentes reductores	30
2.3	Caracterización de nanopartículas (NPs)	30
2.3.1	Espectroscopía ultravioleta visible (UV-vis)	31
2.3.2	Dispersión de luz dinámica (DLS)	31
2.3.3	Microscopía electrónica	32
2.3.4	Potencial Zeta (ζ)	32
3	RESULTADOS Y ANALISIS DE RESULTADOS	33
3.1	Síntesis y caracterización de NPs por Ablación láser	33
3.1.1	Síntesis de nanopartículas de plata (AgNPs) y de oro (AuNPs)	34
3.1.1.1	Efecto del tiempo de irradiación	34
3.1.1.2	Efecto de la energía del haz láser	36
3.1.1.3	Efecto del medio de dispersión	38
3.2	Síntesis y caracterización de AgNPs por Reducción química	41
3.2.1	Síntesis de AgNPs usando como agente reductor citrato de sodio	42
3.2.1.1	Efecto de la temperatura	42
3.2.1.2	Efecto de la cantidad de citrato usado como agente reductor	43
3.3	Modulación del tamaño de las nanopartículas por adición de diversos agentes reductores	45
4	CONCLUSIONES	50
5	BIBLIOGRAFIA	52

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Síntesis de AgNPs por ablación láser en SDS a diferentes concentraciones.	39
Tabla 2. Síntesis de AuNPs por ablación láser en SDS a diferentes concentraciones.	39
TABLA 3. Variación de la temperatura para la síntesis de AgNPs por reducción química usando citrato de sodio como agente reductor.	43
Tabla 4. Variación del volumen de citrato de sodio para la síntesis de AgNPs por reducción química.	44
Tabla 5. Síntesis de AgNPs por reducción química usando NaBH_4 como agente reductor en presencia de PVA.	46
Tabla 6. Resumen de resultados de para AgNPs por adición de diversos agentes reductores	47

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Representación esquemática del proceso de formación de NPs metálicas.	19
Figura 2. Alineamiento de las cargas sobre la superficie de un metal por efecto de la Resonancia Plasmónica de Superficie (SPR).	22
Figura 3. Fenómeno de SPR en una nano-esfera cuando interactúa con radiaciones de longitudes de onda mayores al diámetro de la partícula.	23
Figura 4. Diagrama esquemático del montaje experimental para ablación láser.	33
Figura 5. Variación del tamaño de partícula en relación al tiempo de ablación para AgNPs.	35
Figura 6. Variación del potencial Z en relación al tiempo de ablación para AgNPs.	35
Figura 7. Variación del tamaño de partícula en relación al tiempo de ablación para AgNPs.	35
Figura 8. Variación del potencial Z en relación al tiempo de ablación para AgNPs.	35

Figura 9. Espectro UV-vis de AgNPs por ablación laser durante 7 minutos de irradiación.	37
Figura 10. Micrografía electrónica de AgNPs obtenidas por ablación láser con energía 12 mJ y 7 minutos de irradiación.	37
Figura 11. Espectro UV-vis de AuNPs por ablación laser durante 5 minutos de irradiación.	38
Figura 12. Micrografía electrónica de AgNPs obtenidas por ablación láser con energía 5 mJ y 5 minutos de irradiación.	38
Figura 13. Espectro UV-vis de AgNPs por ablación laser en SDS.	40
Figura 14. Micrografía electrónica de AgNPs obtenidas por ablación láser en SDS con energía 12 mJ y 7 minutos de irradiación.	40
Figura 15. Espectro UV-vis de AuNPs por ablación laser en SDS.	40
Figura 16. Micrografía electrónica de AuNPs obtenidas por ablación láser en SDS con energía 5 mJ y 5 minutos de irradiación.	40
Figura 17. Espectro UV-vis de AgNPs por reducción química usando citrato de sodio como agente reductor.	44

Figura 18. Micrografía electrónica de AgNPs obtenidas por reducción química usando citrato de sodio como agente reductor.	44
Figura 19. Espectro UV-vis de solución semilla de Ag sintetizada por reducción química.	46
Figura 20. Micrografía electrónica de solución semilla de Ag sintetizada por reducción química siguiendo el método de Lee-Meisel modificado.	46
Figura 21. Espectro Uv-vis de AgNPs obtenidas a partir de una solución semilla y diferentes volúmenes de AgNO_3 .	48
Figura 22. Micrografías electrónicas de NPs con variación de adición de solución de AgNO_3 1mM (A= 0.4 mL, B=0.8 mL, C=1.3 mL, D=2.5 mL, E=6 mL, F=21.5 mL).	48

RESUMEN

TITULO: SINTESIS Y CARACTERIZACION DE NANOPARTICULAS DE ORO Y DE PLATA OBTENIDAS POR REDUCCION QUIMICA Y ABLACION LASER PARA ESTUDIOS EN RAMAN INTENSIFICADO POR EFECTO DE SUPERFICIE (SERS)*.

AUTOR: LELYS VICTORIA VARGAS RUEDA**

PALABRAS CLAVE: Dispersión Raman, Nanopartículas de plata, Nanopartículas de oro, Espectroscopía Raman Intensificada por Efecto Superficial (SERS).

El uso de materiales nanoestructurados de características especiales en espectroscopia ha abierto la posibilidad de manipular los procesos de dispersión Raman, fluorescencia y absorción Infrarroja, debido a la gran intensificación del campo eléctrico que ocurre en la superficie de estas partículas, producida por la resonancia plasmónica superficial.

Los principales avances en estas técnicas superficiales de intensificación se han producido en el campo de la nanofabricación de materiales con propiedades plasmónicas y en el desarrollo de sistemas más controlables. En el caso particular de la Espectroscopia Raman Intensificada por Efecto Superficial (SERS), los coloides de oro y plata se han convertido en el sustrato más empleado, donde se ha avanzado considerablemente en el control de la morfología de las NPs generadas mediante síntesis en disolución.

En esta tesis se presentan los resultados de la síntesis de nanopartículas (NPs) de oro y plata usando como métodos de obtención reducción química y ablación láser y la caracterización de las mismas por espectroscopia UV-Vis, Dispersión dinámica de luz (DLS), potencial Z y microscopia electrónica de barrido (SEM); así mismo, se estudió la variación de las propiedades morfológicas (tamaño y forma) de las NPs obtenidas por estos métodos bajo diferentes condiciones de síntesis. Los resultados muestran como las variaciones de dichos parámetros dan lugar a cambios considerables en el tamaño, forma y estabilidad de las nanopartículas obtenidas.

*Trabajo de grado

**Director: Enrique Mejía Ospino, Ph.D, Co-director: Johanna Alexandra Gómez., Laboratorio de Espectroscopía Atómica y Molecular, LEAM.Escuela de Química. Facultad de Ciencias.

ABSTRACT

TITLE: SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF GOLD AND SILVER NANOPARTICLES BY CHEMICAL REDUCTION AND LASER ABLATION TO USE IN SURFACE ENHANCED RAMAN SPECTROSCOPY (SERS)*.

AUTHOR: LELYS VICTORIA VARGAS RUEDA**

Keywords: Raman Scattering, silver nanoparticles, gold nanoparticles, Surface Enhanced Raman Spectroscopy (SERS).

The nanostructured materials with special characteristic has opened the possibility of handling Raman scattering process, Fluorescence and Infrared absorption due to a huge enhanced of electric field near the surface of the particles caused by surface plasmónica resonance. Major advances in these enhanced surface techniques has taken place in the nanofabrication field of materials with plasmonic properties and in the development of system more controlled.

The present work shows the results of the synthesis of gold and silver nanoparticles using chemical reduction and laser ablation and its characterization by UV-Vis, Dynamic Light Scattering (DLS), Z potencial and Scanning Electronic Microscopy (SEM); likewise, it was studied the variation of the morphological properties (size and shape) of nanoparticles obtained under different synthesis conditions results shows that variations of such parameter give rise in significant changes in the size, shape and stability of the nanoparticles

* Degree work

** Director: Enrique Mejía Ospino, Ph.D, Codirector: Johanna Alexandra Gómez., Laboratorio de Espectroscopía Atómica y Molecular, LEAM.Escuela de Química. Facultad de Ciencias.

INTRODUCCION

Las nanopartículas (NPs) se han convertido en los últimos años en el objeto de estudio de muchos investigadores. Dentro de estos materiales, las NPs de plata y oro han recibido especial atención, debido a su potencial aplicación, en áreas tales como la química analítica, bioquímica, medicina, biología, ciencias forenses, espectroscopia y en general en muchos sectores de aplicación tecnológica y científica.

En el campo de la espectroscopia han sobresalido porque estas permiten la manipulación de los procesos de Fluorescencia, Raman e Infrarrojo; lo que da lugar a las técnicas hoy conocidas como SEF (Surface Enhanced Fluorescence), SERS (Surface Enhanced Raman Scattering) y SEIRA (Surface Enhanced Infrared Absorption); en ellas, se hace uso de la amplificación de las señales de fluorescencia, dispersión Raman y absorción en el Infrarrojo, respectivamente, debido a la proximidad de las moléculas bajo estudio a una estructura metálica de características especiales; esto implica que las superficies deben cumplir condiciones morfológicas concretas para inducir una mayor intensificación.

Las responsables de esta enorme amplificación de las señales en SEF, SERS y SEIRA son las propiedades especiales de las nanopartículas (ópticas, eléctricas, magnéticas, térmicas, catalíticas, espectroscópicas, químicas, mecánicas) que un material de estas dimensiones presenta respecto a un material de mayor tamaño con la misma composición. Estas propiedades, están directamente relacionadas con las dimensiones y morfología de las mismas; de aquí la necesidad que existe de controlar la forma y el tamaño de dichas nanoestructuras.

El control de estas propiedades está relacionado con el método de obtención de las nanopartículas, a este tópico se le ha dedicado gran cantidad de tiempo y esfuerzo por parte de cientos de investigadores durante muchos años. Producto

de estos esfuerzos, hoy en día se conocen diversas formas de producir NPs, se han publicado procedimientos que van desde métodos de la química coloidal hasta métodos de ablación láser.

Las técnicas convencionales más ampliamente difundidas para la obtención de superficies nanoestructuradas activas SERS, son los procesos químicos y de ablación láser; sin embargo, estos son sensibles a muchos factores experimentales tales como el agente reductor, la temperatura, agitación, velocidad de adición de reactivos y cantidad de los mismos, para el caso de los métodos químicos y a parámetros de operación del láser en el proceso de ablación tales como número de pulsos, frecuencia de pulso, energía del láser, longitud de onda, entre otros.

Por esta razón resulta de importancia conocer a fondo como afectan algunas de estas variables las propiedades de las nanopartículas, esto permitirá ejercer un control y con ello, mejorar la reproducibilidad de los espectros SEF, SERS y SEIRA y por tanto utilizar estas técnicas en el análisis rutinario de muestras.

Así, en este trabajo se presentan los resultados de la obtención de nanopartículas coloidales de plata y oro por ablación láser y de plata por reducción química y se estudió la variación de las propiedades morfológicas (tamaño y forma) de los coloides obtenidos por estos métodos bajo diferentes condiciones de síntesis. Los resultados muestran como las variaciones de los parámetros de obtención dan lugar a cambios considerables en el tamaño, forma y estabilidad de las nanopartículas obtenidas; por lo que resulta crítico si se espera obtener buena reproducibilidad en un experimento SEF, SERS o SEIRA que se realice una síntesis cuidadosa de las NPs; más aún, este conocimiento puede usarse también para preparar dispersiones coloidales de la misma composición química pero de diferentes tamaños que podrían utilizarse para estudiar fenómenos dependientes del tamaño de partícula.

En los capítulos siguientes se presentan la fundamentación teórica de los procesos y conceptos asociados a la obtención de las nanopartículas metálicas coloidales y a las técnicas de caracterización de estos materiales, se hace una descripción detallada la metodología experimental utilizada para llevar a cabo este trabajo, se presentan los resultados y el análisis de resultados en cada una de las etapas experimentales y finalmente se dan las conclusiones generales obtenidas con la ejecución de este proyecto.

1. MARCO TEORICO

1.1. Generalidades

1.1.1. Definición

El prefijo "nano" identifica el orden de escala de 10^{-9} m, en dimensiones espaciales, significa estar únicamente un orden de magnitud por encima de las dimensiones típicas de los diámetros atómicos, $1 \text{ \AA}$ (10^{-10} m), de aquí se define a los nanomateriales como aquellos materiales que tienen características estructurales de por lo menos una de sus dimensiones entre 1 y 100 nm (Nagarajan et al. 2008).

1.1.2. Síntesis de nanopartículas

Hay dos formas generales para producir nanomateriales, de arriba hacia abajo (top-down) y ascendente (*bottom-up*); el primer método utiliza métodos físicos y procesos de molienda, son aquellos que reducen el tamaño del material hasta llegar a un tamaño nanométrico con un consumo considerable de energía en el que se dispersan partículas de un metal o un material a granel en un medio adecuado usando técnicas tales como evaporación de plasma, evaporación térmica, ablación láser entre otros (Magdassi et al., 2008); un enfoque contrario, esta dado por el segundo método, que consiste en la acumulación de un material: átomo por átomo, molécula por molécula, o cúmulo por cúmulo hasta obtener un nanomaterial.

1.1.3. Metodologías de síntesis

1.1.3.1. Síntesis Química

El método más común para la preparación de nanopartículas metálicas es la reducción química de sales metálicas en presencia de agentes reductores en medios orgánicos y acuosos; este método, fue publicado por primera vez por Faraday en 1857 (Prathna et al., 2010).

La síntesis química de nanopartículas de plata generalmente se realiza a partir de una solución acuosa o no acuosa de sales de plata en presencia de un medio estabilizador para el crecimiento de las nanopartículas. Los pasos involucrados en el proceso de síntesis son:

- Reducción de iones Ag^+
- Choque de dos o más átomos de plata para dar origen a un cúmulo estable.
- Crecimiento de los cúmulos por agregación de más átomos obtenidos de la reducción de los iones o por agregación de cúmulos hasta que finalmente se detiene el crecimiento utilizando algún agente protector.

En la figura 1 se esquematiza el proceso de formación de las NPs descrito anteriormente; en él, la reducción de una sal metálica da lugar a la formación del átomo cero-valente, posteriormente se lleva a cabo un proceso de nucleación y subsiguiente crecimiento de estos “clusters” para formar así la nanopartícula, la cual se protege con agentes estabilizantes para evitar así su aglomeración.

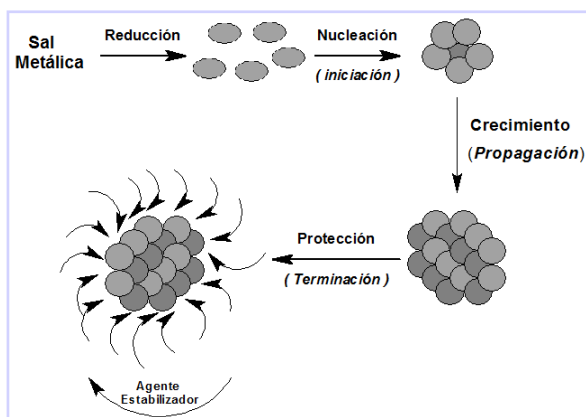
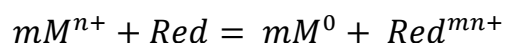


Figura 1. Representación esquemática del proceso de formación de NPs metálicas.

La ecuación química general planteada para este proceso es:



En el caso específico de la obtención de coloides de plata, los precursores más utilizados son nitrato de plata ($AgNO_3$) y cloruro de plata ($AgCl$). Así mismo, los agentes reductores que han sido reportados para la obtención de nanoestructuras activas SERS son: borohidruro de sodio ($NaBH_4$) (Creighton et al., 1979), clorhidrato de hidroxilamina (Leopold and Lendl, 2003), citrato de sodio ($C_6H_5Na_3O_7$) (Lee-Meisel, 1982), hidracina (N_2H_4) (Sutherland et al., 1991), entre otros.

Aunque las nanopartículas metálicas preparadas por este método resultan bastante estables en suspensión por meses, el uso de estas no es recomendado para espectroscopia SERS después varios días, porque las propiedades superficiales pueden modificarse. Por esta razón, resulta de importancia el uso de un agente estabilizante, para prolongar el tiempo de uso de estos coloides en SERS.

Esta estabilización de las NPs se basa en la adsorción de un agente protector sobre la superficie de la nanoestructura; los agentes más usados son compuestos poliméricos o moléculas de surfactantes que se adhieren a la superficie modificando el potencial electrostático, creando una barrera estérica, o ambos (Magdassi 2009).

Esta metodología ha llegado a ser una de las más comunes en el campo de la obtención de nanopartículas y una de las más usadas para generar suspensiones coloidales; esto, gracias a sus ventajas tales como el empleo de precursores comerciales, el uso de un medio acuoso y porque es posible trabajar en algunos casos dependiendo del agente reductor en condiciones de temperatura y presión ambiente.

1.1.3.2. Síntesis por ablación láser

El método consiste en la ablación de una lámina metálica mediante la irradiación de la superficie con un láser. En la interacción de la radiación con el material, se induce la fusión de este por la generación de un plasma. En algunos casos, esta interacción trae como consecuencia un sobrecalentamiento en una zona situada bajo la superficie del material, generando una microexplosión que origina las partículas nanométricas. También se conoce que tras la ablación, se forma una densa nube de átomos del metal justo sobre el spot del láser. Los átomos removidos de la lámina se van agregando tan rápido como estos son expulsados tras la ablación, y esta rápida agregación continua hasta que los átomos en la cercana vecindad se hayan agotado casi completamente.

1.1.3.3. Microemulsión

La síntesis de nanopartículas por micelas de dos fases (acuoso-orgánico) está basada en la separación inicial de reactivos de las dos fases inmiscibles; en este método dentro de la micela se lleva a cabo la reducción de sales metálicas previamente disueltas. Una de las ventajas de este método de preparación de nanopartículas es el control del tamaño, el cual está limitado por el volumen de la micela.

1.1.3.4. Síntesis electroquímica

La síntesis electroquímica consiste en disolver anódicamente una hoja metálica; en este proceso se generan cationes metálicos, los cuales se transforman en átomos cero-valentes al irse desplazando hacia el cátodo que se encuentra a una densidad de corriente constante, este proceso puede realizarse también en presencia de un agente estabilizante y se obtienen nanopartículas de alta pureza con tamaños aproximados de 5-45nm (Rodriguez-Sanchez, 2000).

1.2. Propiedades ópticas de las nanopartículas

La reducción de las dimensiones de los materiales hasta llegar a niveles nanométricos provoca un cambio en las propiedades ópticas con respecto al material de mayor volumen con la misma composición. La dependencia de estas propiedades respecto al tamaño del material puede ser de dos tipos; por la resonancia del plasmón superficial o por el incremento de energía causado por el confinamiento del sistema.

1.2.1. Resonancia del plasmón superficial

Los metales se caracterizan por poseer una nube de electrones de conducción llamado también Gas de Fermi. Cuando la nube electrónica en la superficie de los metales interactúa con fotones o electrones bajo ciertas condiciones, se producen excitaciones colectivas longitudinales de este gas, lo que genera una polarización organizada (alineamiento de las cargas en la superficie). Esto se conoce como SPR, Resonancia Plasmónica de Superficie (Figura 2). Sin embargo, estas oscilaciones del plasma formado en la superficie no son producidas con valores arbitrarios, sino que están cuantizadas, por esta razón se les llama plasmones en similitud con los fotones de la radiación electromagnética (Kittel et al.,2005).

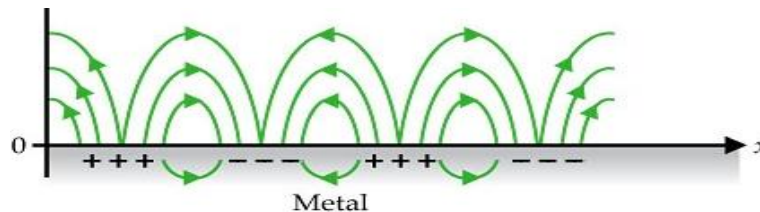


Figura 2. Alineamiento de las cargas sobre la superficie de un metal por efecto de la Resonancia Plasmónica de Superficie (SPR).

La energía necesaria para producir el fenómeno de SPR depende de varios factores como son el tipo de metal, su tamaño y forma. Por ejemplo, las nanopartículas de oro y de plata presentan este fenómeno al interactuar con luz particularmente en la zona del espectro electromagnético que corresponde a UV-VIS (200 nm - 800 nm). La Figura 3 muestra una representación de la interacción de nanopartículas con una radiación cuya longitud de onda es mayor que sus diámetros.

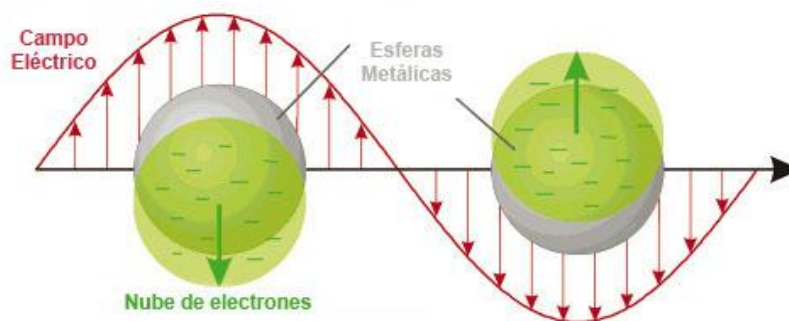


Figura 3. Fenómeno de SPR en una nano-esfera cuando interactúa con radiaciones de longitudes de onda mayores al diámetro de la partícula.

Cuando estas NPs metálicas son irradiadas con luz UV-VIS no solo dispersan la radiación por choques elásticos sino que también la absorben para producir el fenómeno de SPR. Esto puede ser observado claramente con la ayuda de un espectrofotómetro UV-VIS con los que se pueden obtener espectros de extinción (extinción = absorción + dispersión) que brindan información importante sobre la morfología de las NPs y el medio en el que se encuentran (Kelly et al, 2002)

El espectro de extinción de muchas nanopartículas metálicas se caracteriza por una banda de absorción intensa la cual está ausente en el espectro de absorción de partículas de mayor tamaño. La presencia de esta banda en la región visible del espectro es responsable de los colores llamativos de las soluciones coloidales diluidas de nanopartículas de metales nobles, alcalinos, alcalinotérreos y tierras raras. La forma de las bandas (intensidad, longitud de onda máxima y ancho) que aparecen en los espectros de extinción del plasmón superficial (SPE) depende de varios factores como son el tipo de metal con que se está trabajando, su morfología (formas y tamaños promedio) y su estado de aglomeración. Los

espectros de SPE pueden ser estudiados para hacer caracterizaciones de los coloides de NPs metálicas basándose en los postulados de la teoría de Mie (Mie et al.,1908).

El modelo de Mie que explica este fenómeno se basa en la solución de las ecuaciones de Maxwell para la dispersión de la radiación electromagnética por nanoesferas metálicas. La teoría de Mie considera dos grandes aproximaciones.

- El caso de partículas pequeñas comparadas con la longitud de onda de excitación. Aquí se prevé que la anchura de la banda de resonancia plasmónica es proporcional a $1/R$, donde R es el radio de la partícula.
- El caso de partículas mayores a la longitud de onda de excitación. Aquí se presenta un desplazamiento al rojo con el aumento del tamaño y se prevé que el ancho de banda crece con el aumento de R .

Es gracias a esta propiedad de resonancia que se ha podido caracterizar a las nanopartículas de plata, además de poder determinar mecanismos de formación y crecimiento de las mismas, analizar factores que determinan su tamaño, forma, estabilidad, interacciones electromagnéticas entre partículas y en la investigación de los usos potenciales de estas partículas como sensores ópticos.

1.2.2. Confinamiento cuántico en sistemas nanoscópicos

Cuando los electrones en un material se encuentran restringidos a moverse en una región muy pequeña del espacio se dice que están confinados. Y cuando esta región es tan pequeña que es comparable a la longitud de onda asociada al electrón (llamada longitud de De Broglie), entonces comienza a observarse lo que

se denomina “comportamiento cuántico”. Hay formación de dipolos eléctricos y de niveles electrónicos de energía en todo el material. Similar a una partícula en una caja, la energía entre los niveles adyacentes se incrementa con la disminución del tamaño. La configuración electrónica de los nanomateriales es significativamente diferente a los materiales de mayor volumen, y es esta diferencia de configuración la que provoca cambio en sus propiedades ópticas y eléctricas. En estos sistemas, la física no se explica con conceptos clásicos, sino que las propiedades físicas se explican con los conceptos de la Mecánica Cuántica.

1.3. Técnicas de caracterización

La caracterización de nanopartículas metálicas puede hacerse mediante métodos espectroscópicos (absorción visible-UV, Raman, difusión de luz dinámica, etc.) o microscópicos (microscopías electrónicas de transmisión, microscopías electrónicas de barrido, microscopía de fuerza atómica, etc.).

1.3.1. Espectroscopía ultravioleta visible (UV-Vis).

La espectroscopía UV-vis es una técnica ampliamente utilizada en el área de los nanomateriales, ya que permite estimar la forma y el tamaño promedio o la distribución de tamaños de las nanopartículas sintetizadas, así como, las características de agregación relacionadas con una disminución en la intensidad de la banda de resonancia plasmónica o la aparición de “hombros” en longitudes de onda mayores.

1.3.2. Microscopía electrónica.

La microscopía electrónica de barrido, SEM (por sus siglas en inglés **S**canning **E**lectron **M**icroscopy) es una técnica convencional para la detección de imágenes en escalas dimensionales de macro a nanoregímenes; es una herramienta utilizada para visualizar la morfología y topografía de distintos materiales.

SEM emplea un haz de electrones dirigidos a la muestra, electrones que son generados mediante un cañón de electrones, acelerados por acción de un voltaje y finalmente enfocados por lentes magnéticos. Los cambios en la dirección y energía de los electrones que han interactuado con la muestra se detectan y analizan y son estas señales las que contienen información sobre la superficie de los materiales y algunas de sus propiedades (Myhra et al., 2012).

Esta técnica es ideal para caracterizar materiales nanoestructurados debido a la capacidad que tiene de producir imágenes tridimensionales detalladas de la superficie de los objetos. El análisis de las micrografías SEM permite identificar con claridad, la forma y tamaño de materiales como las NPs.

1.3.3. Dispersión de luz dinámica (DLS)

La dispersión dinámica de luz es una técnica óptica ampliamente utilizada para la medición de diámetros medios y la distribución de tamaño de partículas (Clementi, 2008). Se basa en la medición de las oscilaciones de la intensidad (o equivalente de ensanchamiento espectral) de la luz dispersada por una fuente monocromática que incide sobre la una solución muy diluida mediante un fotómetro posicionado a un dado ángulo de detección θ_r (medido con respecto a la dirección de incidencia del láser) que colecta la luz dispersada por las partículas.

La distribución de tamaño de partícula se obtiene por inversión numérica del modelo matemático que describe el fenómeno de dispersión de luz, dado por la teoría de Mie, de esta medición depende el tamaño de las estructuras a estudiar, los iones disueltos en el medio donde se encuentran y la concentración de las partículas presentes. Con la técnica DLS también se puede realizar estudios sobre estabilidad de las partículas en el tiempo repitiendo las mediciones y haciendo seguimiento del aumento de tamaño de las mismas por aglomeraciones que puedan ocurrir (Pecora et al., 2000).

1.3.4. Potencial Zeta (ζ)

El potencial zeta (ζ), es una medida de la magnitud de la repulsión o atracción eléctrica entre las partículas que componen el coloide. Su medición confirma el mecanismo de estabilización que es clave para el control electrostático de una dispersión coloidal. Un potencial zeta de gran magnitud se correlaciona con una buena estabilidad coloidal; las partículas con un alto ζ , ya sea positivo o negativo, se repelerán unas con otras. Valores de $\zeta < -30$ mV ó $\zeta > +30$ mV son considerados altos (Malvern, en línea).

2. MATERIALES Y METODOS

2.1. Reactivos

El nitrato de plata (AgNO_3 99.98%), el monohidrato de hidracina ($\text{H}_2\text{NNH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 98%) fueron adquiridos de Merck, el borohidruro de sodio (NaBH_4 98.5%), el polivinil alcohol (PVA 99%) fueron adquiridos de Sigma-Aldrich, el citrato de sodio ($\text{Na}_3\text{C}_3\text{H}_5\text{O}(\text{COO})_3$) fue adquiridos de Carlo-Erba, la lámina de oro (99.95%) y la lámina de plata (99.9%) fueron adquiridas de Alfa-Aesar. Todos los reactivos no tuvieron purificación adicional. Las soluciones fueron preparadas con agua desionizada.

2.2. Síntesis de nanopartículas (NPs)

Los métodos usados para la síntesis de nanopartículas de plata (AgNPs) fueron reducción química y ablación láser y para la síntesis de nanopartículas de oro (AuNPs) ablación láser. Durante la síntesis de las nanopartículas por reducción química se estudió el efecto del agente reductor, se usó una mezcla de tres agentes reductores con el fin de obtener nanopartículas con diferentes características dependientes del tamaño, teniendo en cuenta factores como agitación, de la velocidad de adición de reactivos y temperatura que afecta la síntesis de las nanopartículas. Por el método de ablación láser se estudió el tamaño y estabilidad de las nanopartículas dependiente de la energía del láser y duración del pulso láser, así como la naturaleza de la solución en las que se sumergieron las placas.

2.2.1 Síntesis de NPs por Ablación láser

Se llevó a cabo la ablación de una lámina de oro y de plata, sumergidas en 20 mL de agua o dodecil sulfato de sodio (SDS) según sea el caso, empleado la línea de 532 nm de un haz laser pulsado de Nd:YAG, con duración de pulso de 10 ns. El haz laser se enfocó sobre la placa metálica ubicada en el centro de un vaso de precipitados usando una lente esférica de vidrio de 25 cm de distancia focal. Para evitar la pérdida de líquido por el splash causado por el impacto del haz laser con el líquido se usó una ventana de vidrio. Se realizaron diversas experiencias variando: a) tiempo de irradiación, b) energía de pulso, c) medio (agua y soluciones de SDS de concentraciones $1\text{E}-4$ hasta 0.01 M); en todos los casos de síntesis la agitación se mantuvo constante en aproximadamente 964 rpm.

2.2.2 Síntesis de AgNPs por Reducción química

2.2.2.1 Síntesis de AgNPs usando como agente reductor citrato de sodio

Las AgNPs fueron preparadas de acuerdo al método descrito por Lee-Meisel (Lee-Meisel et al., 1982). Para ello, se prepararon soluciones de citrato de sodio al 1% y de nitrato de plata 1 mM, disolviendo 0.042 g de nitrato de plata en 250 mL de agua tipo I. La solución de nitrato de plata se llevó a ebullición bajo agitación constante luego se adicionó rápidamente 1 mL de solución de citrato de sodio y se sometió a reflujo durante 1 hora más.

2.2.2.2 Modulación del tamaño de las nanopartículas por adición de diversos agentes reductores.

La síntesis de nanopartículas se lleva a cabo mediante el empleo de los siguientes componentes: a) precursor metálico; b) agente reductor; c) agente estabilizante, donde la formación de soluciones coloidales a partir de la reducción de iones Ag^+ usando como precursor una solución de AgNO_3 consta de dos etapas diferentes: nucleación y crecimiento; para la primera etapa de nucleación se prepara una solución semilla de AgNPs siguiendo el método de Lee-Meisel modificado (Lee-Meisel, et al 1982), del cual se parte de una solución 1mM de AgNO_3 , una solución de PVA (polivinil alcohol) al 1%p/v y como agente reductor una solución 1mM de NaBH_4 . La mezcla de NaBH_4 y PVA inicialmente fue depositada en un vaso de precipitado de 25mL al que luego se le adicionó la solución de AgNO_3 gota a gota. La síntesis se realizó bajo agitación continua, con velocidades aproximadas de 964rpm, finalizada la adición de la solución AgNO_3 se dejó en agitación por 1 minuto más. Para la etapa de crecimiento de las AgNPs se emplea 1mL de solución semilla junto con una mezcla de los siguientes agentes reductores: 3mL de solución de citrato de sodio de concentración 0,1M, 5mL de solución de monohidrato de hidracina de concentración 0,1M y 1mL de PVA 1%p/p, todo bajo agitación constante junto con una adición de diferentes volúmenes de solución de nitrato de plata 1mM para producir crecimiento en las diferentes soluciones coloidales (Power et al., 2011).

2.3 Caracterización de nanopartículas (NPs)

La caracterización de las nanopartículas se realizó empleando espectroscopía UV-Vis, que proporciona información acerca de la absorción del plasmón, el cual

está relacionado con el tamaño y la agregación de las nanopartículas; Dispersión dinámica de la luz (DLS) (que proviene de sus siglas en inglés **D**ynamic **L**ight **S**cattering) que indica la distribución de tamaños de partícula; medidas de potencial Z que pueden relacionarse con la estabilidad de las partículas en la dispersión y finalmente por Microscopía electrónica de barrido SEM (por sus siglas en inglés **S**canning **E**lectron **M**icroscopy) para estudiar la morfología y homogeneidad de las mismas.

2.3.1 Espectroscopía ultravioleta-visible (Uv-vis)

En una cubeta de poliestireno (Ref:DTS0012, por Malvern Instrument) se depositaron 2,5 mL de solución de AgNPs o AuNPs. El análisis fue realizado en un espectrofotómetro ultravioleta-visible, marca SHIMADZU modelo UV-2401 PC, operado en un rango entre 300-800 nm con ancho de banda espectral de 1.0 nm. El espectro UV-vis obtenido permitió conocer la longitud de onda máxima de resonancia del plasmón superficial y la absorbancia.

2.3.2 Dispersion dinámica de luz (DLS)

En una cubeta de poliestireno (RefDTS0012, by Malvern Instrument) se depositó 1.5 mL del coloide. Las medidas de DLS se realizaron en un equipo Zetasizer Nano Series marca MALVERN INSTRUMENT; entre los parámetros elegidos para la medición del tamaño de los coloides se encuentran el agua como dispersante con un índice de refracción de 1.33 a 25°C y una medición que va de 10-100 scans.

2.3.3 Potencial Z

Las medidas se realizaron usando una celda Malvern Instruments DTS1061, en un equipo Zetasizer Nano Series marca MALVERN INSTRUMENT, teniendo en cuenta los parámetros usados para obtener DLS tal como, agua como dispersante, temperatura de la medición y 15 scan por método.

2.3.4 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Para el análisis de los coloides se utilizó un microscopio electrónico de barrido referencia Quanta FEG 650 y marca FEI. Utiliza la tecnología de emisión de campo (Schotty Field EmissionGun) para la generación del haz de electrones. Las muestras se prepararon por deposición de 6 μ l de las suspensiones coloidales sobre una lámina cubreobjetos de vidrio especial, ya que las nanopartículas bajo estas condiciones no son lo suficientemente conductoras se utiliza una lámina recubierta con una capa de ITO esto para aprovechar su conductividad eléctrica y transparencia óptica.

3. RESULTADOS Y ANALISIS DE RESULTADOS

3.1. Síntesis y caracterización de NPs por Ablación láser.

En este método, la eficiencia, forma y tamaño de las nanopartículas producidas depende de los parámetros de ablación; dentro de los que se pueden incluir, la longitud de onda del láser, tiempo de irradiación, energía, frecuencia de pulso, entre otros; así como también del medio en el cual se sintetizan. Con el objetivo de conocer la influencia de algunos de estos parámetros sobre las propiedades de las nanopartículas, se montó un sistema para la preparación de coloides de oro y plata, utilizando para ello la instrumentación base del Laboratorio de Espectroscopia Atómica y Molecular (LEAM). El montaje (**Figura 4.**) se realizó siguiendo el propuesto en la literatura (Mafuné, et al., 2000), en la cual se enfoca el haz laser verticalmente sobre la placa con ayuda de un espejo o prisma y una lente convergente, buscando las mejores condiciones para lograr un proceso eficiente de ablación laser.

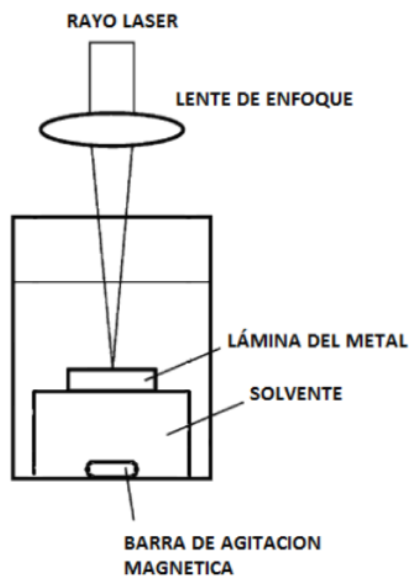


Figura 4. Diagrama esquemático del montaje experimental para ablación láser.

3.1.1. Síntesis de nanopartículas de plata (AgNPs) y de oro (AuNPs)

3.1.1.1. Efecto del tiempo de irradiación

El tiempo de irradiación está relacionado con el número de pulsos si se mantiene constante la frecuencia, como es el caso de estos experimentos.

Como se observa en las Figuras 5 y 7, el tamaño de las nanopartículas aumenta a medida que se incrementa el tiempo de irradiación para las AgNPs formadas a energías entre 2 y 8 mJ y para las AuNPs a todas las energías estudiadas; esto se puede esperar, teniendo en cuenta que cada impacto del haz sobre la superficie metálica dará lugar a la expulsión de mas material (átomos, pequeños agregados, nanopartículas, etc); de manera, que al incrementar el tiempo de irradiación y por consiguiente el número de pulsos, también aumentará la concentración de estas partículas en la solución, lo que puede provocar que las NPs presentes crezcan por la atracción entre estos fragmentos.

Por otro lado, para los experimentos realizados con una energía de 12 mJ en el caso de las AgNPs (Figura 5), se observó una disminución en el tamaño de partícula después de 3,5 minutos; esto se podría atribuir, a que una más alta energía puede dar lugar a una mayor expulsión de material, lo que trae consigo un incremento en la concentración de NPs al prolongar el tiempo de irradiación; bajo estas condiciones, podría ocurrir que la interacción del láser se produzca en mayor proporción con las partículas en la solución coloidal más que con la lámina metálica; esto es lo que se conoce como reablación, proceso que da lugar a la fragmentación de las NPs, lo que se refleja en la disminución del tamaño de partícula. Sin embargo, al prolongar el tiempo de ablación hasta 15 minutos, se observa un aumento en el tamaño de partícula debido posiblemente a la alta concentración de NPs en solución y a la atracción entre ellas.

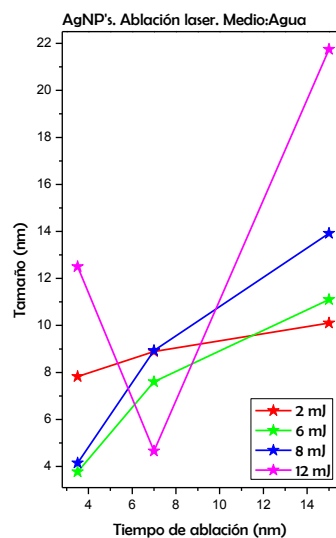


Figura 5. Variación del tamaño de partícula en relación al tiempo de ablación para AgNPs.

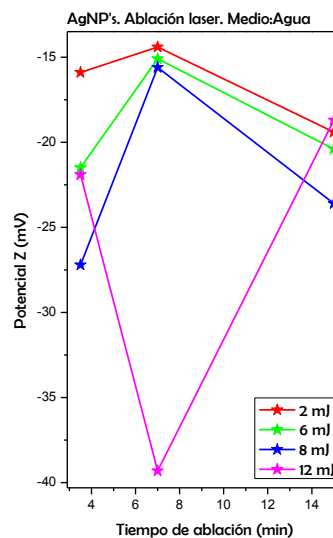


Figura 6. Variación del potencial Z en relación al tiempo de ablación para AgNPs.

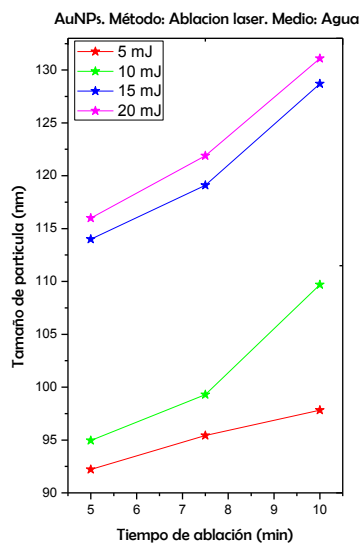


Figura 7. Variación del tamaño de partícula en relación al tiempo de ablación para AuNPs.

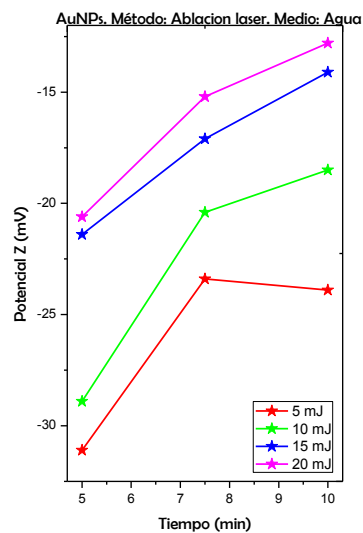


Figura 8. Variación del potencial Z en relación al tiempo de ablación para AuNPs.

En las Figuras 6 y 8 se muestran los valores de potencial Z para cada uno de los coloides obtenidos en plata y en oro respectivamente. En el caso de las AgNPs, para energías entre 2 mJ y 8 mJ, las nanopartículas formadas presentan un aumento en el potencial Z después de 3,5 minutos de irradiación, lo que parecería indicar que las nanopartículas formadas son más inestables, mostrando una mayor tendencia a la agregación, lo que se corrobora con un aumento en el tamaño de partícula (Figura 5). Para tiempos más largos de ablación, a pesar de que el potencial Z disminuye en los tres casos, estos valores se encuentran aún por encima de -30 mV, que corresponde al valor umbral para considerarse una solución coloidal estable (Malvern, en línea). Por otro parte, para los coloides de plata sintetizados con energía de 12 mJ, se observa una notable disminución en el potencial Z, incluso por debajo de -30 mV para las nps obtenidas con 7 minutos de ablación, lo que sugiere que estas partículas tienen menor tendencia a agregarse y por tanto son más estables.

Así mismo, para las AuNPs se observa que a energías entre 10 mJ y 20mJ hay un aumento de potencial Z después de 5 minutos y hasta 10 minutos de ablación lo que indica disminución de la estabilidad de la dispersión coloidal; lo que se ve reflejado también, en la tendencia de las partículas formadas a unirse y a aumentar de tamaño (Figura 7). Por otro lado, para una energía de 5 mJ, las NPs después de 5 minutos de ablación muestran un potencial Z por debajo de -30 mV lo que indica mayor estabilidad de las NPs obtenidas, pero para tiempos más largos de ablación, el potencial Z aumenta y con este disminuye la estabilidad de la solución.

3.1.1.2. Efecto de la energía del haz laser

Con el fin de observar los cambios en las propiedades de las NPs al variar la energía del haz laser se irradió la placa de plata con energía entre 2 mJ y 12 mJ y la placa de oro con energía entre 5 mJ y 20 mJ.

La Figura 9 muestra los espectros de extinción de los coloides a las distintas energías sobre la lámina de plata tras 7 minutos de ablación; en esta, los espectros presentan un máximo de absorción en 405 nm, característico de nanopartículas de plata y son apreciables las variaciones en la absorbancia (que da cuenta del número de NPs por unidad de volumen), donde la tendencia es el aumento al incrementarse la energía; lo que podría esperarse teniendo en cuenta que una energía más alta provocará la expulsión de mayor cantidad de material. Una tendencia similar fue observada para la AuNPs producidas después de 5 minutos de ablación (Figura 11) donde el máximo de la banda de resonancia plasmónica encontrado fue de 509 nm (característico de AuNPs) y la absorbancia aumento a medida que se usaba más energía para la ablación.

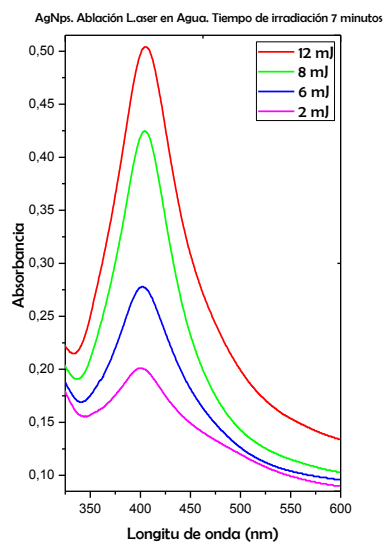


Figura 9. Espectro UV-vis de AgNPs por ablación láser durante 7 minutos de irradiación.

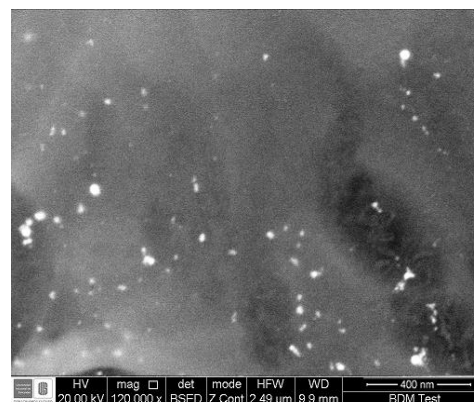


Figura 10. Micrografía electrónica de AgNPs obtenidas por ablación láser con energía 12 mJ y 7 minutos de irradiación.

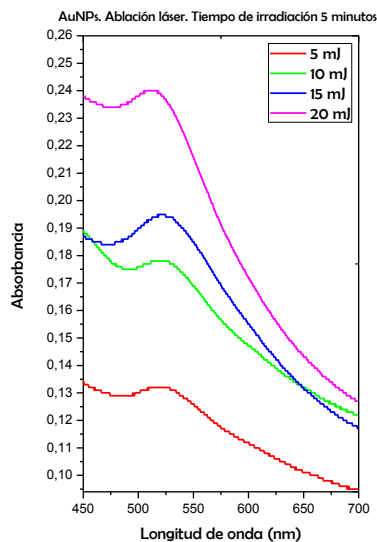


Figura 11. Espectro UV-vis de AuNPs por ablación láser durante 5 minutos de irradiación.

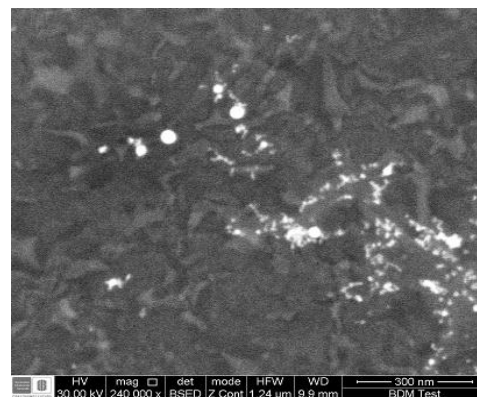


Figura 12. Micrografía electrónica de AgNPs obtenidas por ablación láser con energía 5 mJ y 5 minutos de irradiación.

3.1.1.3. Efecto del medio de dispersión

Para observar el efecto del medio de dispersión sobre las propiedades de las NPs, se obtuvieron dispersiones coloidales de plata y oro producidas por ablación láser con energía de 12 mJ durante 7 minutos para plata y energía de 5 mJ y 5 minutos para oro en soluciones de SDS de concentraciones 0,1 mM, 1 mM y 10 mM; los datos obtenidos se muestran en la Tablas 1 y 2, donde es notable que el tamaño de las AgNPs y de las AuNPs disminuye a medida que aumenta la concentración de SDS. Esta dependencia del tamaño también es apoyada por los espectros UV-vis (Figuras 12 y 14), donde al incrementar la concentración de SDS la banda de resonancia plasmónica se ensancha, el máximo se desplaza de 405 nm a 402 nm y de 523 nm a 518 nm y la absorbancia se eleva desde 0,224 a 0,390 y desde 0,178 a 0,235 para las AgNPs y AuNPs respectivamente. Esta tendencia está en acuerdo con la reportada por Mafune (Mafune et al., 2000) y ha sido explicada en

términos de un mecanismo de formación dinámica; esto es, la formación rápida de una partícula semilla, seguida por una competencia entre el crecimiento o la culminación del proceso debido al recubrimiento de la partícula por las moléculas del surfactante.

Tabla 1. Síntesis de AgNPs por ablación láser en SDS a diferentes concentraciones.

CONCENTRACION SDS (mM)	TAMAÑO DE PARTICULA (d.nm)	POTENCIAL Z (mV)	UV-vis $\lambda_{\text{máx}}$	Absorbancia
0,1	158,8	-5,29	405	0,224
1	123,6	-33,6	402	0,225
10	113,7	-61,5	402	0,390

Tabla 2. Síntesis de AuNPs por ablación láser en SDS a diferentes concentraciones.

CONCENTRACION SDS (mM)	TAMAÑO DE PARTICULA (d.nm)	POTENCIAL Z (mV)	UV-vis $\lambda_{\text{máx}}$	Absorbancia
0,1	136,0	-26,6	523	0,178
1	112,9	-33,6	521	0,220
10	107,9	-62,5	518	0,235

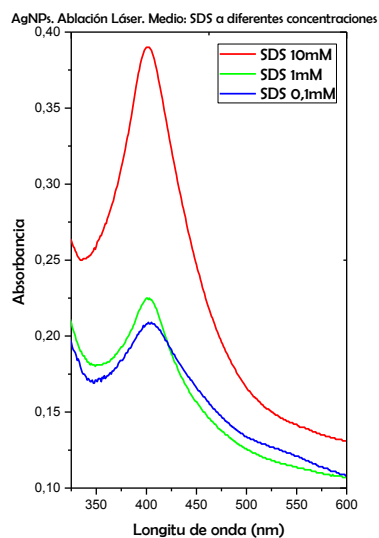


Figura 13. Espectro UV-vis de AgNPs por ablación láser en SDS.

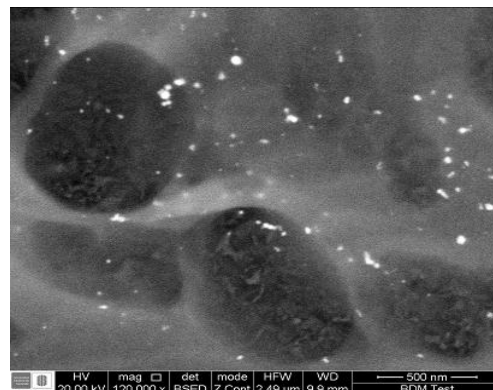


Figura 14. Micrografía electrónica de AgNPs obtenidas por ablación láser en SDS con energía 12 mJ y 7 minutos de irradiación.

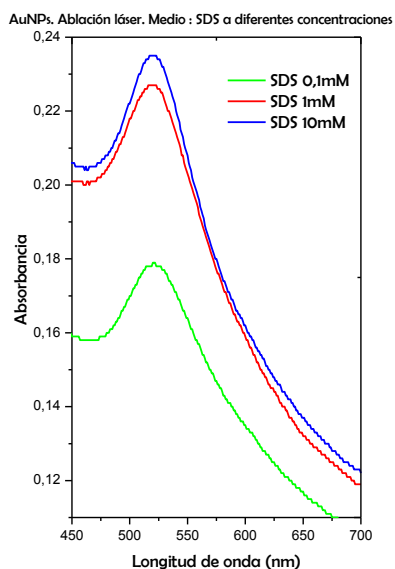


Figura 15. Espectro UV-vis de AuNPs por ablación láser en SDS.

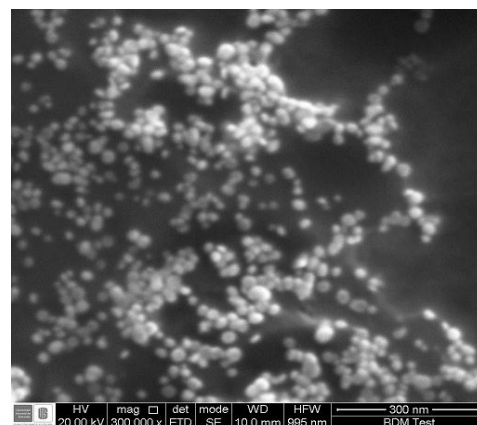


Figura 16. Micrografía electrónica de AuNPs obtenidas por ablación láser en SDS con energía 5 mJ y 5 minutos de irradiación.

Otra característica importante de las AgNPs sintetizadas en solución acuosa de SDS es el efecto de estabilización proporcionado por estas moléculas, lo que se refleja en la reducción favorable en el potencial Z; reducción que es aún más marcada, a medida que se aumenta la concentración de SDS, como se observa al revisar la tabla 1 y 2. Esta estabilización probablemente es debida a que las moléculas del surfactante que recubren las AgNPs impiden las interacciones entre ellas evitando así la agregación.

Por último, las figuras 14 y 16 muestran las micrografías de las AgNPs y AuNPs preparadas bajo régimen de ablación de 7 minutos con energía de 12 mJ y de 5 minutos con energía 5 mJ, respectivamente, en una solución de SDS 10 mM, donde se puede verificar la presencia, la forma y los tamaños de las Nps en la dispersión coloidal.

3.2. Síntesis y caracterización AgNPs por Reducción química

La formación de soluciones coloidales a partir de la reducción de iones Ag^+ usando como precursor como AgNO_3 consta de dos etapas diferentes: nucleación y crecimiento. Para el proceso de nucleación se requiere una alta energía de activación mientras que para el proceso de crecimiento se requiere una baja energía. El tamaño y la forma de las nanopartículas dependerá entonces de las variables que se puedan controlar a medida que transcurre la reducción tal como el agente reductor, la temperatura, velocidad de agitación, orden de adición de reactivos, velocidad de adición de reactivos y otros parámetros modificables en la síntesis.

3.2.1. Síntesis de AgNPs usando como agente reductor citrato de sodio

Se prepararon AgNPs usando como agente reductor citrato de sodio (AgCS) siguiendo el método de Lee-Meisel; esta metodología requiere del control cuidadoso de variables experimentales tales como temperatura, agitación, velocidad de adición de reactivos, cantidad de agente reductor, etc, para obtener un sistema coloidal con una distribución uniforme de formas y tamaños; por esta razón se estudió el efecto de variables tales como la temperatura y la cantidad de agente reductor adicionado sobre las propiedades de las nanopartículas así obtenidas.

3.2.1.1. Efecto de la temperatura

La Tabla 3 muestra los resultados sobre algunas de las propiedades de las AgNPs al variar la temperatura de síntesis entre 75 °C y 95 °C; como puede advertirse, el máximo de la banda de resonancia plasmónica al igual que el tamaño promedio de partícula aumenta al incrementarse la temperatura a diferencia del potencial Z que disminuye. Aunque el aumento del tamaño es muy pequeño (desde 3,32 nm a 4,05 nm) el decrecimiento del potencial Z al aumentar la temperatura si hace una diferencia en cuanto a la estabilidad de las NPs obtenidas, siendo a 95°C la temperatura a la cual las AgNPs son más estables con un valor de potencial Z de -40,4 mV. Esto podría atribuirse a que la velocidad de crecimiento de los núcleos se retrasa, debido a una menor cantidad de átomos de plata disponibles en la solución, como consecuencia de la menor eficiencia reductora del citrato de sodio a menores temperaturas.

TABLA 3. Variación de la temperatura para la síntesis de AgNPs por reducción química usando citrato de sodio como agente reductor.

TEMPERATURA (°C)	UV-vis $\lambda_{\text{máx}}$	ABSORBANCIA	TAMAÑO DE PARTICULA (d.nm)	POTENCIAL Z (mV)
75	428	0,948	3,32	-28,2
85	430	1,417	3,36	-31,5
95	433	1,763	4,05	-40,4

3.2.1.2. Efecto de la cantidad de citrato usado como agente reductor

Se obtuvieron suspensiones coloidales de AgNPs de diversos tamaños usando el mismo procedimiento de síntesis anteriormente mencionado (Lee-Meisel,1982) pero variando la cantidad de citrato agregada (Tabla 4). Las partículas más pequeñas obtenidas de esta manera tiene un diámetro de 157 Å y las más grandes de 477 Å, obtenidas al adicionar 0,4 mL y 0,6 mL de citrato de sodio, respectivamente; es decir, que a menor cantidad de agente reductor mayor tamaño tendrá la NP. Esta tendencia también se corroboró con los resultados de la absorción UV-Vis (Tabla 4 y Figura 17), en donde se puede ver que una mayor cantidad de agente reductor da lugar a bandas de resonancia plasmónica con absorbancia menor y máximos a longitudes de onda más bajas.

Esto puede explicarse sobre la base de que el cambio en las cantidades relativas de los reactivos (sal de plata y agente reductor) durante la síntesis puede ocasionar variaciones en las velocidades relativas de los procesos de nucleación y crecimiento de las partículas metálicas; esto es, si la plata disponible se divide en más o menos núcleos harían una diferencia considerable sobre el diámetro de las NPs resultantes. Así, al adicionar menor cantidad de agente reductor se tendrá menor número de núcleos disponibles y por tanto los átomos de plata presentes en la solución de adherirán a estos núcleos y el diámetro de partícula aumentará; lo contrario sucede al adicionar mayor cantidad de citrato de sodio, donde el

número de núcleos disponibles es más alto y por tanto los átomos de plata de la solución tendrán que dividirse en todos los núcleos disponibles, por lo que el tamaño de partícula será menor. La Figura 18 muestra una micrografía de las AgNPs obtenidas al adicionar 0, 4 mL de citrato de sodio.

Tabla 4. Variación del volumen de citrato de sodio para la síntesis de AgNPs por reducción química.

CITRATO DE SODIO (mL)	UV-vis $\lambda_{\text{máx}}$	ABSORBANCIA	TAMAÑO DE PARTICULA (d.Å)	POTENCIAL Z (mV)
0,4	441	0,892	477	-44,10
0,5	433	0,850	313	-39,10
0,6	427	0,833	157	-37,06

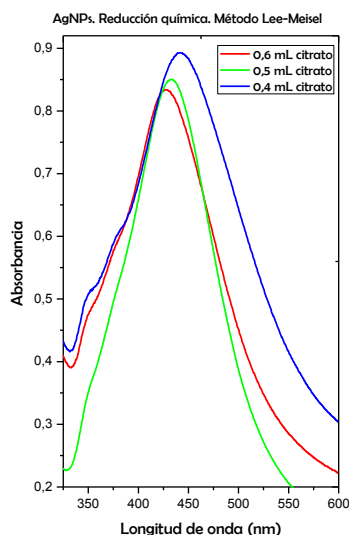


Figura 17. Espectro UV-vis de AgNPs por reducción química usando citrato de sodio como agente reductor.

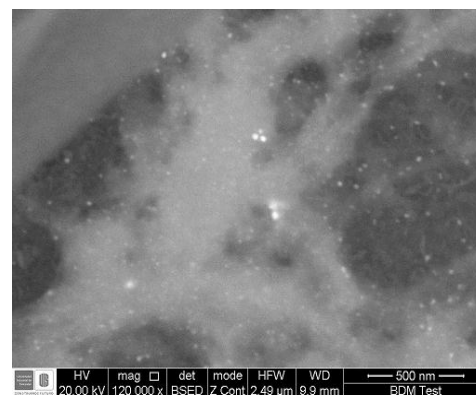


Figura 18. Micrografía electrónica de AgNPs obtenidas por reducción química usando citrato de sodio como agente reductor.

3.3. Modulación del tamaño de las nanopartículas por adición de diversos agentes reductores

Muchas propiedades de los coloides y suspensiones coloidales dependen del tamaño de partícula. De manera que si es posible preparar una serie de suspensiones monodispersas de la misma composición química pero de diferentes tamaños, esto podría utilizarse para estudiar fenómenos dependientes del tamaño de partícula, tal como la intensificación de las señales Raman por efecto superficiales que hacen uso de las nanopartículas metálicas, principalmente de plata y oro para lograr el efecto.

Con la intención de modular el tamaño de partícula se sintetizaron coloides por nucleación heterogénea (Power, et al., 20011); en esta, inicialmente se prepara una solución semilla mediante la reducción química de nitrato de plata con borohidruro de sodio en presencia de PVA. Esta solución semilla se mezcla con citrato de sodio e hidracina que son dos agentes reductores débiles además de PVA para ayudar a su estabilización con agitación continua para producir una solución de crecimiento homogénea. A esta mezcla se adiciona entonces diversas cantidades de nitrato de plata produciendo diferentes coloides.

En primera instancia se sintetizó la solución semilla usada como precursor metálico; esta solución se caracterizó por absorción UV-Vis (figura 19) donde se observa una banda de resonancia plasmónica centrada en 403 nm propia de AgNPs. También se determinó el tamaño promedio de estas partículas por DLS (Tabla 5), datos que indicaron que las NPs semilla tienen un diámetro de aproximado de 5,112 nm y que se corrobora por SEM (figura 20).

Tabla 5. Síntesis de AgNPs por reducción química usando NaBH_4 como agente reductor en presencia de PVA.

MUESTRA	UV-vis $\lambda_{\text{máx}}$	ABSORBANCIA	TAMAÑO DE PARTICULA (d.nm)	POTENCIAL Z (mV)
Semilla	403 nm	0,317	5,112	-18,5

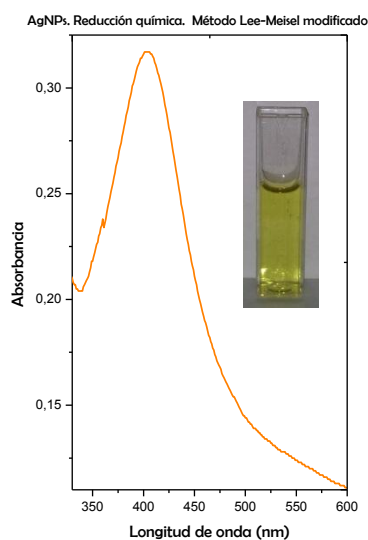


Figura 19. Espectro UV-vis de solución semilla de Ag sintetizada por reducción química.

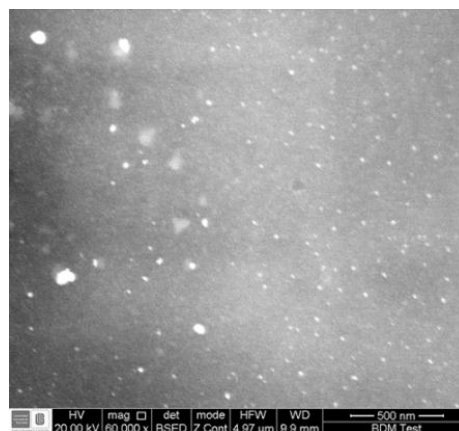


Figura 20. Micrografía electrónica de solución semilla de Ag sintetizada por reducción química siguiendo el método de Lee-Meisel modificado.

Una vez sintetizada y caracterizada la solución semilla esta fué usada como precursora para la síntesis de las NPs de diversos tamaños. Para obtener estos tamaños de NPs se varió la cantidad de nitrato de plata adicionado, en la tabla 6 se muestran los detalles de las cantidades de este reactivo, así como el máximo

de la banda de resonancia plasmónica, la absorbancia y el tamaño de partícula promedio.

Tabla 6. Resumen de resultados de para AgNPs por adición de diversos agentes reductores

MUESTRA	AgNO ₃ 1mM (mL)	UV-vis (λ máx)	ABSORBANCIA	TAMAÑO DE PARTICULA (d.nm)
A	0,4	430	0,269	6,75
B	0,8	443	0,388	11,36
C	1,3	459	0,443	13,63
D	2,5	481	0,747	14,57
E	6	515	0,849	16,63
F	21,5	609	0,955	87,85

La Figura 21 muestra las bandas de resonancia plasmónica de los coloides obtenidos al variar la cantidad de AgNO₃ desde 0,4 mL hasta 21,5 mL; en esta, es claro que al aumentar la cantidad de nitrato, el máximo de la banda de resonancia plasmónica se desplaza al rojo y la absorbancia aumenta al igual que el tamaño de partícula promedio. Estos datos se confirmaron también por SEM (Figura 22 A-F) donde puede apreciarse la forma y tamaño de las NPs así obtenidas, que concuerdan con los datos obtenidos por DLS. Así mismo, la apariencia de los coloides obtenidos permitía visualmente identificar las dispersiones coloidales de mayores tamaños obtenidas a través de este método.

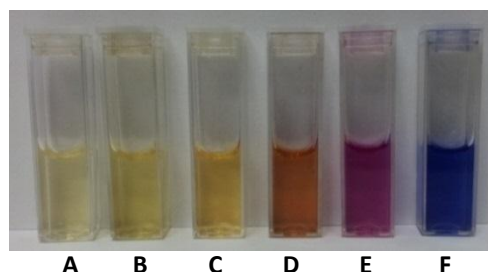
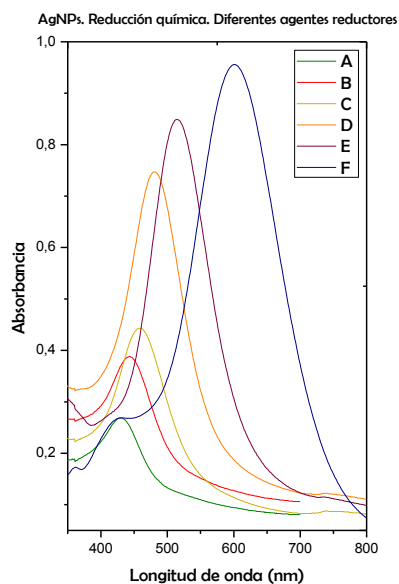


Figura 21. Espectro Uv-vis de AgNPs obtenidas a partir de una solución semilla y diferentes volúmenes de AgNO_3 .

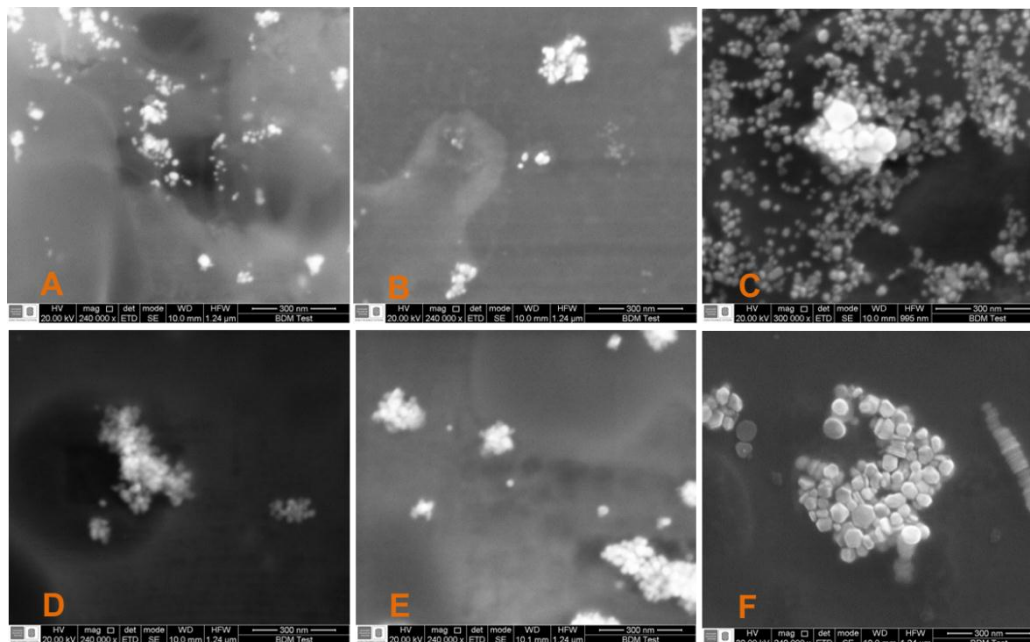


Figura 22. Micrografías electrónicas de NPs con variación de adición de solución de AgNO_3 1mM (A= 0.4 mL, B=0.8 mL, C=1.3 mL, D=2.5 mL, E=6 mL, F=21.5 mL).

La formación de un gran número de núcleos y el aumento de la concentración de Ag^+ por encima del umbral de la nucleación sin presencia de núcleos adicionales forman pequeñas NPs que luego serán agregadas para convertirse en unas de mayor tamaño debido a la cantidad de núcleos presentes en la solución, en el proceso de agregación hay menos agente estabilizante adsorbido sobre la superficie de las NPs es por esto que las que se van formando tiendan a ser inestables y a aglomerarse de manera más rápida, también el proceso de separación de pequeñas NPs a partir de NPs grandes será menos eficiente y por tanto se formará una solución coloidal polidispersa.

4. CONCLUSIONES

La técnica de ablación láser resulta muy sencilla desde el punto de vista experimental; además presenta ventajas interesantes; por ejemplo, se puede utilizar un blanco casi que de cualquier tamaño y geometría, mediante la selección de los parámetros de operación es posible modular la cantidad, forma y tamaño de las nanopartículas obtenidas; además, se pueden obtener dispersiones coloidales en diferentes solventes y las dispersiones coloidales obtenidas se encuentran libres de iones residuales provenientes de procesos tales como la reducción química, lo que las hace ideales para el uso en espectroscopia SERS y SEIRA, donde la presencia de otras especies moleculares en la muestra, puede dificultar la interpretación y asignación vibracional de bandas por interferencias relacionados con estos iones, etc.

Para la obtención de Nps por ablación laser, factores tales como la energía y el número de pulsos afecta considerablemente el tamaño, forma y estabilidad de las Nps. Así para preparar nanopartículas de plata por ablación laser, es suficiente con utilizar 12 mJ de energía e irradiar la placa metálica por 7 minutos, bajo estas condiciones, se obtendrán Nps de 5 nm de diámetro promedio, altamente estables que pueden usarse preferiblemente durante las dos siguientes semanas a su preparación y hasta por espacio de un mes en espectroscopia SERS. Para el caso de AuNPs, con 5 minutos de irradiación y 5 mJ de energía se obtienen Nps altamente estables de aproximadamente 92 nm de diámetro promedio.

El uso de un medio estabilizante, como es el SDS, para la preparación *in situ* de dispersiones coloidales por ablación laser, dio lugar a la obtención de Nps altamente estables y menos polidispersas que las obtenidas en solución acuosa, esto resultado del efecto protector de las moléculas de surfactante.

La metodología de obtención de coloides de plata por reducción química es sensible a la cantidad de agente reductor adicionado al medio de reacción; así, controlando esta cantidad es posible obtener Nps de diverso tamaño y estabilidad, lo que se traduce en Nps de características ópticas diferentes que darán lugar a efectos plasmonicos distintos.

La variación en la temperatura al sintetizar los coloides de plata por reducción química con citrato de sodio exhibió solo ligeros cambios en el tamaño de partícula, pero si influyó definitivamente en la estabilidad de la dispersión obtenida, por lo que el control de la temperatura resulta critico en la preparación exitosa de AgNPs por el método de reducción química con citrato de sodio.

El uso de mezclas de agentes reductores y agentes estabilizantes, así como de la adición controlada de sal de plata en la mezcla de reacción, permite obtener coloides con longitudes de onda máximas de la banda de resonancia plasmónica sintonizables, solo cambiando la cantidad de nitrato de plata agregada, en una síntesis rápida y repetible, que no necesita de control de temperatura, ya que se hace a temperatura ambiente y que resultan estables en el tiempo y apropiadas para su uso en SERS.

5. BIBLIOGRAFIA

BAKER, C.; Pradhan A, Pakstis L, Pochan DJ, Shah SI. "Synthesis and Antibacterial Properties of Silver Nanoparticle". Journal of Nanoscience and Nanotechnology. (2005), Vol. 5(2), 244-249.

Campbell Dean J., Younan Xia., "Plasmons: Why Should We Care?" Journal of Chemical Education, (2007), Vol. 84(1), 91.

Cañamares, M.V.; Garcia-Ramos, J.V.; Gómez-Varga, J.D.; Domingo, J., Comparative study of the morphology, aggregation adherence to glass and SERS activity of silver nanoparticles prepared by chemical reduction of Ag^+ using citrate and hydroxylamine. Langmuir (2005), 21,8546-8553

Creighton, J.A.; Blatchford, C.G.; Albrecht, M. G.; "Plasma Resonance Enhancement of Raman Scattering by Pyridine Adsorbed on Silver or Gold Sol Particles of Size Comparable to the Excitation Wavelength". J. Chem, Soc Faraday Trans 2, (1979), Vol. 75,790-797.

Faraday, M. (1857). "Experimental relations of gold (and other metals) to light". Phil. Trans. Roy. Soc. London (1857), Vol. 147.; 145–181.

Herrera, J.; Sakulchaicharn, N., "Microscopic and spectroscopic characterization of nanoparticles" CRC press 2009.

Hu, J., Zhao, B., Xu, W. Aggregation of silver particles trapped at an air-water interface for preparing new SERS active substrates. J.Phys.Chem.B. (2002), Vol. 106, 6500-6506.

Kelly, K.L., et al., “The Optical Properties of Metal Nanoparticles: The Influence of Size, Shape, and Dielectric Environment”. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2002. 107(3): p. 668-677.

Kittel, C., *Introduction to Solid State Physics*. 8th ed. 2005: John Wiley & Sons, Inc.

Krutyakov, Yu. A.; Olenin, A. Yu.; Kudrinskii, A. A.; Dzhurik, P. S. and Lisichkin G. V., Aggregative Stability and Polydispersity of Silver Nanoparticles Prepared Using Two-Phase Aqueous Organic Systems. (2008), Vol. 3, 303-310

Lee, P.C.; Meisel, D., Adsorption and Surface-Enhanced Raman of Dyes on Silver and Gold Sols. *J. Phys. Chem.* (1982), Vol. 86, 3391-3395