

**POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERIA DE
MATERIALES**

**“SÍNTESIS Y ESTABILIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS
DE PLATA Y ÓXIDO DE PLATA, CARACTERIZADAS
MEDIANTE ESPECTROSCOPIAS RAMAN, UV-VISIBLE Y
MICROSCOPIA ELECTRONICA”**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

**MAESTRO EN CIENCIA E INGENIERIA DE
MATERIALES**

PRESENTA:

FRANCISCO MIGUEL ASCENCIO AGUIRRE

TUTOR: Dr. RAÚL HERRERA BECERRA

México D,F

2012



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

AGRADECIMIENTOS:

A la Universidad Nacional Autónoma de México, al posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales, al Instituto de Investigaciones en Materiales y al Instituto de Física, por ser pilares importantes en mi formación académica y por abrirme las puertas de sus laboratorios para la realización de éste trabajo de tesis.

Quisiera agradecer al Dr. Raúl Herrera Becerra por todo su optimismo y al Dr. José Luis Rius Alonso por invitarme a formar parte de este trabajo de investigación. A la ingeniera María Cristina Zorrilla Cangas por todo su apoyo técnico. También quisiera agradecer al Dr. José Reyes Gasga y al Dr. Jesús Arenas Alatorre, por todo su apoyo incondicional y por ser parte importante en mi formación.

Un agradecimiento especial tiene que ser al grupo de trabajo del laboratorio de Materiales Avanzados 137, a mis compañeros del laboratorio Lulú, Rubén, Soledad, Maricela y Jacqueline, del Instituto de Física UNAM asesorados por Cristina Zorrilla que se volvió una amiga y compañera en todos estos meses de trabajo.

Me gustaría agradecer a Samuel Tehuacanero por todo su apoyo y consejos, Manuel Aguilar que forma parte del grupo de trabajo del laboratorio de Refinamiento de estructuras cristalinas del Instituto de Física, por su apoyo en la obtención de los espectros de difracción de RX presentados en este trabajo. Así como al Físico Roberto Hernández quien forma parte del grupo de trabajo de laboratorio Central de Microscopia por su apoyo en toda la sección de microscopia. Un agradecimiento especial tendrá que ser para los doctores Héctor Murrieta y José Manuel Hernández por el apoyo en el uso de sus equipos.

Por último quiero agradecer a toda la familia Aguirre (Meli, Juan, Teresa, María, Martha y Rebeca) por enseñarme las cosas importantes de la vida y por contar con ese apoyo incondicional. A todos mis hermanos (Ana, Carlos, Paty y Poncho) y sobrinos. En particular quiero agradecer a mis padres Carlos Ascencio y Martha Aguirre por todo el apoyo durante mi vida, este trabajo es por ustedes.

ÍNDICE

RESUMEN

INTRODUCCIÓN

CAPÍTULO 1

1.1 OBJETIVO Y METAS

1.2 ANTECEDENTES

1.2.1 PROPIEDADES DE LA PLATA Y SUS ÓXIDOS

CAPÍTULO 2

2.1 CONCEPTOS BÁSICOS

2.1.1 PROPIEDADES EN NANOMATERIALES.

2.1.2 RELACIÓN SUPERFICIE/VOLUMEN

2.1.3 NUCLEACIÓN Y CRECIMIENTO

2.1.4 ESTABILIZACIÓN

2.2 MÉTODO DE SÍNTESIS POR BIOREDUCCIÓN

2.3 CARACTERIZACIÓN ESPECTROSCÓPICA

2.3.1 DIFRACCIÓN DE RX

2.3.2 ESPECTROSCOPIA RAMAN

2.3.3 ESPECTROSCOPIA UV-VISIBLE-NIR

2.3.3.1 ABSORCIÓN Y EMISIÓN EN NANOPARTICULAS (NPS)

2.3.3.2 DESCRIPCIÓN DE LA NPS POR EL MODELO DE DRUDE

2.4 MICROSCOPIA ELECTÓNICA DE TRANSMISIÓN

CAPÍTULO 3

3 DESARROLLO EXPERIMENTAL

3.1 MATERIALES Y MÉTODO.

3.1.1 REACTIVOS

3.1.2 EQUIPOS DE LABORATORIO

3.1.2.1 DIFRACTÓMETRO DE RAYOS X D8 ADVANCE BRUKER

3.1.2.2 MICROSCOPIO CONFOCAL CON MICRO RAMAN

3.1.2.3 ESPECTROFOTÓMETRO MODELO VARIAN CARY 5000

3.1.2.4 MICROSCOPIO ELECTRÓNICO DE TRANSMISIÓN JEOL 2010

3.2 MÉTODOLÓGÍA

3.2.1 TRATAMIENTO “SIMPLE”

3.2.2 TRATAMIENTO “DILUCIÓN”

3.2.3 TRATAMIENTO “GOTEO”

CAPÍTULO 4

RESULTADOS

4.1 MUESTRA 1 CON TRATAMIENTO SIMPLE.

4.1.1 RAYOS X

4.1.2 ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL RAMAN

4.1.3 ESPECTROSCOPIA UV-VISIBLE-NIR DE ABSORCIÓN ELECTRÓNICA

4.1.4 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN.

4.2 MUESTRA 2 CON TRATAMIENTO SIMPLE

4.2.1 RAYOS X

4.2.2 ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL RAMAN

4.2.3 ESPECTROSCOPIA UV-VISIBLE-NIR DE ABSORCIÓN ELECTRÓNICA

4.2.4 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN.

4.3 MUESTRA 3 CON TRATAMIENTO SIMPLE.

4.3.1 RAYOS X

4.3.2 ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL RAMAN

4.3.3 ESPECTROSCOPIA UV-VISIBLE-NIR DE ABSORCIÓN ELECTRÓNICA

4.3.4 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN.

4.4 MUESTRA 4 CON TRATAMIENTO SIMPLE.

4.4.1 RAYOS X

4.4.2 ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL RAMAN

4.4.3 ESPECTROSCOPIA UV-VISIBLE-NIR DE ABSORCIÓN ELECTRÓNICA

4.4.4 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN.

4.5 MUESTRA 5 CON TRATAMIENTO SIMPLE.

4.5.1 RAYOS X

4.5.2 ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL RAMAN

4.5.3 ESPECTROSCOPIA UV-VISIBLE-NIR DE ABSORCIÓN ELECTRÓNICA

4.5.4 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN.

4.6 MUESTRA 6 CON TRATAMIENTO SIMPLE.

4.6.1 RAYOS X

4.6.2 ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL RAMAN

4.6.3 ESPECTROSCOPIA UV-VISIBLE-NIR DE ABSORCIÓN ELECTRÓNICA

4.6.4 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN.

4.7 MUESTRA 7 CON TRATAMIENTO SIMPLE.

4.7.1 RAYOS X

4.7.2 ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL RAMAN

4.7.3 ESPECTROSCOPIA UV-VISIBLE-NIR DE ABSORCIÓN ELECTRÓNICA

4.7.4 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN.

4.8 MUESTRA 8 CON TRATAMIENTO DE DILUCIÓN “D1”.

4.8.1 RAYOS X

4.8.2 ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL RAMAN

4.8.3 ESPECTROSCOPIA UV-VISIBLE-NIR DE ABSORCIÓN ELECTRÓNICA

4.8.4 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN.

4.9 MUESTRA 9 CON TRATAMIENTO DE DILUCIÓN “D2”.

4.9.1 RAYOS X

4.9.2 ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL RAMAN

4.9.3 ESPECTROSCOPIA UV-VISIBLE-NIR DE ABSORCIÓN ELECTRÓNICA

4.9.4 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN.

4.10 MUESTRA 10 CON TRATAMIENTO DE DILUCIÓN “D3”.

4.10.1 RAYOS X

4.10.2 ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL RAMAN

4.10.3 ESPECTROSCOPIA UV-VISIBLE-NIR DE ABSORCIÓN ELECTRÓNICA

4.10.4 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN.

*4.11 MUESTRA 11 CON TRATAMIENTO DE “2*SIMPLE + 3 DILUCIONES”.*

4.11.1 RAYOS X

4.11.2 ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL RAMAN

4.11.3 ESPECTROSCOPIA UV-VISIBLE-NIR DE ABSORCIÓN ELECTRÓNICA

4.11.4 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN.

4.12 MUESTRA 12 CON TRATAMIENTO DE “SIMPLE + GOTEO”.

4.12.1 RAYOS X

4.12.2 ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL RAMAN

4.12.3 ESPECTROSCOPIA UV-VISIBLE-NIR DE ABSORCIÓN ELECTRÓNICA

4.12.4 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN.

4.13 MUESTRA 13 CON TRATAMIENTO DE “GOTEO + D3”.

4.13.1 RAYOS X

4.13.2 ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL RAMAN

4.13.3 ESPECTROSCOPIA UV-VISIBLE-NIR DE ABSORCIÓN ELECTRÓNICA

4.13.4 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN.

4.14 MUESTRA 1 CON TRATAMIENTO DE LAVADO.

4.14.1 RAYOS X

4.14.2 ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL RAMAN

4.14.3 ESPECTROSCOPIA UV-VISIBLE-NIR DE ABSORCIÓN ELECTRÓNICA

4.14.4 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN.

CAPÍTULO 5

5.1 ANÁLISIS DE RESULTADOS

5.1.1 MUESTRAS CON TRATAMIENTO “SIMPLE” ($M_1 - M_7$)

5.1.2 MUESTRAS CON TRATAMIENTO “DILUCIÓN” ($M_8 - M_{10}$)

5.1.3 MUESTRAS CON TRATAMIENTO “COMBINADO” ($M_{11} - M_{13}$)

CONCLUSIONES

BIBLIOGRAFIA

RESUMEN

El presente trabajo reporta la síntesis y caracterización de nanopartículas de Ag y de Ag_xO_y , a temperatura ambiente controlando el valor del **pH=11**, bajo diferentes concentraciones de los ácido tánico por el método de Biorreducción. Las técnicas de caracterización por espectroscopia Raman, Difracción de Rayos X, espectroscopia UV-Visible-NIR y microscopia electrónica confirman la formación de nanopartículas de Plata y sus óxidos.

La síntesis de nanopartículas mediante un método verde tuvo un resultado positivo ya que mediante la reducción AgNO_3 en solución, utilizando como agente reductor y estabilizador el ácido tánico ($\text{C}_{76}\text{H}_{52}\text{O}_{46}$) se detectaron y observaron nanopartículas de Ag y Ag_xO_y . El pH de las muestras fue estabilizado en **pH=11** debido a que en soluciones básicas se han encontrado los mejores resultados de síntesis de nanopartículas de Ag. La estabilización del pH=11 se llevó a cabo mediante una solución de NaOH. Las muestras fueron sometidas a diferentes concentraciones de ácido tánico en un rango de (**0.15×10^{-3} - 0.45×10^{-2} M**), así como a diferentes tratamientos en el proceso de síntesis. El análisis de resultados se dividió en tres categorías:

- 1) Muestras con tratamiento “Simple” (M_1 - M_7)
- 2) Muestras con tratamiento “Dilución1,2,3” (M_8 - M_{10})
- 3) Muestras con tratamiento “Combinado” (M_{11} - M_{13})

De los resultados obtenidos y del análisis realizado, se puede decir que el método de síntesis por Biorreducción presenta resultados de importancia, debido a que se obtuvieron nanopartículas en un rango de tamaños de (4.7-25.6) nm a partir de Microscopia electrónica, mientras que los tamaños promedio obtenidos a partir de Difracción de Rayos X fue de (9-25) nm. En los espectros de absorbancia de las 13 muestras sintetizadas en este trabajo se observaron los picos correspondientes a los plasmones de resonancia característicos de la nanopartículas. Los resultados por espectroscopia Raman muestran los picos correspondientes a la plata y sus óxidos. Por lo anterior se puede decir que el método por Biorreducción presenta una forma de síntesis de bajo costo y bajo impacto ambiental, que presenta resultados de gran importancia en el estudio de sistemas nanoestructurados.

INTRODUCCIÓN

Debido a que las nanopartículas de Ag y Ag_xO_y presentan propiedades importantes y tienen un gran número de aplicaciones en la vida diaria, en este trabajo se sintetizaron y caracterizaron nanopartículas de estos materiales tratando de controlar su morfología y tamaño. Se espera que con los estudios realizados sobre el tema, en los próximos años aumente el impacto sobre la vida de los seres humanos.

Para hablar de sistemas nanoestructurados nos tenemos que remontar a la época medieval, ya que en dicha época algunos artesanos utilizaron la dispersión de nanopartículas de Oro o Silicio para resaltar los colores de los vitrales, como los que se encuentran en la catedral de Chartres ^[1].



Figura 1. Los colores intensos de las ventanas de la catedral de Chartres, son el resultado de las nanopartículas de óxidos metálicos.

En la actualidad es bien sabido que la famosa copa romana de Lycurgus presenta nanoestructuras en el vidrio, responsable de que se perciba algún color en específico. Por ejemplo cuando la luz es reflejada se observa de color verde y roja con luz transmitida. Debido a los estudios realizados sobre dicha copa se sabe que contiene una pequeña cantidad de polvos de oro, dichas partículas suspendidas en el vidrio de la copa tienen diámetro comparable con las longitudes onda de la luz visible, por lo que existe una excitación plasmónica debido a su interacción con la luz.



Figura 2. Copa de Lycurgus.

Por otro lado también se han estudiado sistemas nanoestructurados que se encuentran en la naturaleza, en la actualidad se pueden observar estos sistemas en las alas coloridas de las mariposas, ya que los colores que se pueden observar se deben a la reflexión de la luz por las nanoestructuras presentes en ellas y no a la pigmentación [2]. También se sabe que existe en la naturaleza una especie de lagarto llamado *gecko* que presenta propiedades importantes de adherencia a las superficies, tiene la capacidad de adherirse a paredes o algún techo con gran fuerza, la cual es debida a unos cabellos de queratina de aproximadamente 200 nm de diámetro. Debido a las fuerzas de Van Der Waals, cada cabello produce una fuerza de aproximadamente 10^{-7} N, por lo que medio millón de esos cabellos diminutos produce una fuerza de adherencia aproximadamente de 10 N/cm^2 [1].

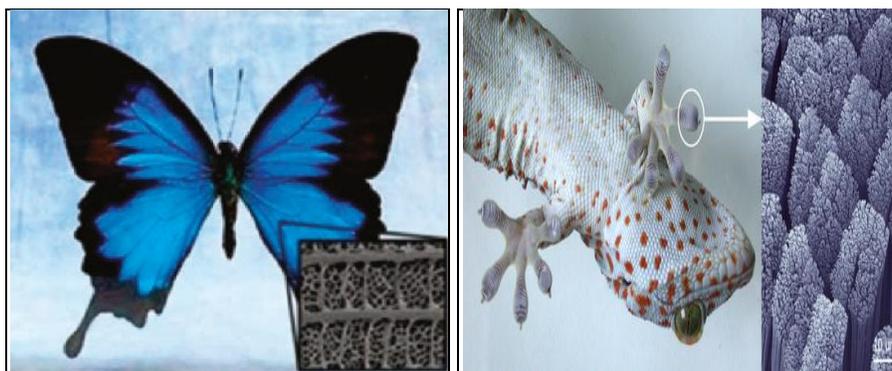


Figura 3. Mariposas y Geckos presentan nanoestructuras. [1,2].

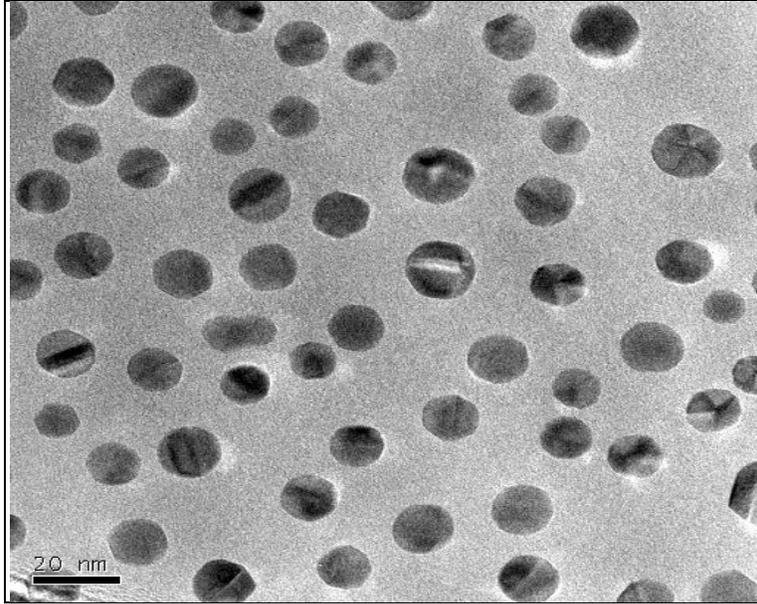
Estos y muchos ejemplos despertaron nuestro interés en las nanopartículas por lo que en este trabajo se planteó el problema de sintetizar y estabilizar nanopartículas de Ag y

Ag_xO_y mediante el método de biosíntesis o bioreducción, para lo cual se utilizó ácido tánico como agente reductor y estabilizador, además se mantuvo fijo el valor de **pH=11** obteniendo partículas menores a 25 nm, las cuales fueron caracterizadas por las técnicas de espectroscopia Raman, difracción de rayos X (DRX), espectroscopia UV-Visible-NIR y técnicas de Microscopia electrónica de transmisión (MET), como espectroscopia de dispersión de energía de Rayos X (EDS “Energy-dispersive X-ray spectroscopy”), contraste Z (HAADF “High angle anular dark field”) y alta resolución (HREM).

El trabajo se divide en 5 capítulos, en el primer capítulo se presentan los objetivos, así como los antecedentes referentes a la formación y aplicación de las nanopartículas metálicas. En el segundo capítulo, se presentan los conceptos básicos de la investigación referentes a la espectroscopia Raman, Difracción de RX, Espectroscopia UV-Visible-NIR y Microscopia electrónica de Transmisión. En el tercer capítulo, se presenta el planteamiento experimental, y la sección experimental, la cual fue llevada a cabo en el Instituto de Física de la UNAM en los laboratorios de Materiales Avanzados, Refinamiento de Estructuras Cristalinas, Propiedades Ópticas así como en el Laboratorio Central Microscopia.

En el cuarto capítulo se muestran los resultados de los espectros Raman, espectros de DRX, espectros de absorbancia UV-Visible-NIR, así como las micrografías obtenidas con el microscopio electrónico de transmisión. En el capítulo cinco se hace un análisis de los resultados y se plantean las conclusiones de este trabajo. Al final de la tesis se presenta la bibliografía utilizada a lo largo de la misma.

CAPÍTULO 1



OBJETIVOS Y METAS.

ANTECEDENTES.

CAPÍTULO 1

1.1 OBJETIVO Y METAS

Sintetizar nanopartículas de Ag y Ag_xO_y por el método de biosíntesis y caracterizarlas por espectroscopia Raman, Difracción de Rayos (DRX), espectroscopia UV-Visible-NIR y técnicas de Microscopia electrónica de Transmisión (MET).

Para ello se plantean las siguientes metas:

1. Sintetizar y estabilizar nanopartículas de Ag y Ag_xO_y mediante la reducción de nitrato de plata (AgNO₃) en una solución coloidal para un **pH=11** fijo, de tal manera que se obtengan nanopartículas menores a 25 nm.
2. Mantener un control en la concentración de taninos sintéticos (ácido tánico) y la temperatura.
3. Encontrar las condiciones óptimas para liofilizar las soluciones coloidales.
4. Caracterizar las nanopartículas con las técnicas de: **“Espectroscopia RAMAN”**, **“Difracción de Rayos X”**, **“Espectroscopia UV-Visible-NIR”** y **“Microscopia electrónica de transmisión”**
5. Analizar y discutir los resultados que permitan plantear las conclusiones.

1.2 ANTECEDENTES

Debido a que las propiedades cambian a nivel nanométrico, durante las últimas décadas, hemos observado un creciente interés por parte de instituciones académicas y de investigación en el desarrollo de la nanotecnología ^[2,3]. Por lo anterior se sabe que existe un sin número de aplicaciones prácticas que ésta área tiene en la vida de las personas, pero además también tiene fundamento en los intereses económicos de quienes realizan el financiamiento para sostener investigaciones de esta naturaleza.

Empezaremos enumerando el cambio de las propiedades físicas y químicas en función del tamaño:

- Químicas: Aumento en la reactividad, catálisis, etc.
- Térmicas: Cambio en la temperatura de fusión, etc.
- Mecánicas: Cambio en la adhesión, fuerzas de capilaridad, etc.
- Ópticas: Cambio en la propiedades de absorción y dispersión de la luz, etc.
- Eléctricas: Cambio en resistencia eléctrica, etc.
- Magnéticas: Presenta propiedades de superparamagnetismo, etc.

En consecuencia, debido a sus propiedades ópticas y magnéticas el uso de nanopartículas metálicas y de óxidos metálicos ha cobrado gran interés durante las últimas décadas. Es decir, las características diferentes a escala nanométrica ha convertido a las nanopartículas metálicas y de óxidos metálicos en temas dignos de estudio.

Dentro de las principales aplicaciones que tienen en la vida cotidiana podemos mencionar algunas tales como:

- a) Sensores^[4]
- b) Dispositivos de almacenamiento^[5]
- c) Aplicaciones biomédicas. (En la ayuda en tratamiento contra el cáncer)^[6]
- d) En imágenes de resonancia magnética. (Debido a su estabilidad química así como en sus propiedades no tóxicas)^[7]
- e) Administración de fármacos^[8]
- f) Catálisis^[9]

Los métodos de síntesis de sistemas nanoestructurados se dividen en dos categorías: los métodos físicos y los químicos. Siendo estos últimos los que ofrecen mayores ventajas sobre los físicos, pues además de ser más sencillos, tienen un costo menor.

Entre los métodos de síntesis más comunes se pueden citar los de:

- a) Sol-gel^[10],
- b) Micro emulsión^[11],
- c) Rayos- γ ^[12],
- d) Radiación de microondas^[13],
- e) Espray pirólisis^[14] y
- f) Biosíntesis o Bioreducción^[15].

No obstante, el problema que presentan los métodos de síntesis radica en que la mayoría de ellos suelen presentar riesgos para el ambiente. Por tal motivo, gracias al bajo impacto ambiental que representa y su bajo costo, la síntesis por bioreducción se ha convertido en una de las opciones más importantes para la obtención de nanopartículas metálicas^[15]. Las propiedades físicas y químicas y, en particular las propiedades ópticas dependen de la forma y tamaño de las nanopartículas, cuyas características están de alguna manera vinculadas a las condiciones específicas del proceso de síntesis^[16].

Lo anterior, asociado al hecho de que en la actualidad es una realidad la posibilidad de sintetizar nanopartículas metálicas con diferentes morfologías y tamaños a partir del método de biosíntesis. Ejemplo de ello son los excelentes resultados obtenidos en la síntesis de nanopartículas de Níquel (Ni)^[17], Oro (Au)^[18], Samario (Sm)^[19], Óxido de Hierro (Fe_xO_y)^[16,20], Plata (Ag)^[21], entre otras.

Entre las aplicaciones más novedosas referentes a los sistemas nanoestructurados y que pueden tener una aplicación inmediata, se encuentran las relacionadas con la entrega

localizada de fármacos. Un ejemplo de lo anterior es lo que han venido estudiando Fratoddi et al. ^[22], en donde realizaron la síntesis y caracterización de “Core-Shell” híbridos, en los cuales conjugan nanopartículas (Nps) de metales como puede ser el caso de Ag, Au, Pt con diferente tipo de polímeros funcionales como poliacetilenos, grupos fenil o tioles, que presentan ciertas características físicas en la ayuda del tratamiento contra el cáncer. En particular han sintetizado Nps de Plata (Ag) en un rango de 10-30 nm recubiertas con poli cloruro-dimethylpropargylamonium o poli phenylacetylene-co-allylmercaptan con un espesor de 2 nm. Se espera que dichos “Core-Shell” sean utilizados en terapia cancerígena, realizando un ataque puntual en la zona del tumor, eliminando así los efectos secundarios que las radiaciones de quimioterapia causan.

Estudios realizados en relación a las nanopartículas de Ag y sus óxidos han demostrado que presentan actividad antibacterial. Se ha encontrado que sólo aquellas nanopartículas con un rango de 1-10 nm presentan interacción con las bacterias. ^[23,24] Igualmente admirables son las aportaciones que realizaron José Luis Elechiguerra et al. ^[25], respecto a la interacción entre las nanopartículas de Ag y el virus del VIH, en cuyo caso encuentran que dichas nanopartículas inhiben que el virus se hospede en las células sanas.

Una de las enfermedades más temidas en relación a la visión humana es aquella llamada angiogénesis patológica retiniana, enfermedad en la cual se va deteriorando la visión provocando una ceguera irreversible. Con la finalidad de atacar ésta enfermedad se ha encapsulado al ácido glutamínico con nanopartículas de Ag con lo cual se puede llevar a cabo un control sostenido de la liberación a las células dañadas. Dicho proceso de entrega de fármaco presenta el proceso más económico para la terapia de retina. ^[26]

Una aplicación de gran importancia en la actualidad de las nanopartículas de Ag y sus óxidos, es la que se refiere a realizar análisis de dispersión Raman amplificada por plasmones de superficie (SERS) por sus siglas en inglés. Análisis a partir del cual es posible amplificar la señal Raman en 6 órdenes de magnitud de algunas moléculas biológicas como la Rodamina 6G ^[27] o la Adenina ^[28]. Se puede entender dicho mecanismo de amplificación en la señal RAMAN principalmente por 2 procesos:

- 1) Amplificación del campo electromagnético local en la superficie de las nanopartículas. Cuando la longitud de la luz incidente es cercana a la longitud de

onda correspondiente al plasmón de superficie en las nanopartículas, los electrones de conducción en la superficie de las nanopartículas alcanzan un estado electrónico excitado.

- 2) Transferencia de carga: Proceso por el cual existe una redistribución de carga entre las nanopartículas metálicas y las moléculas orgánicas. La resonancia de los niveles electrónicos implican un aumento en la intensidad Raman.

Los estudios SERS realizados sobre nanopartículas de Ag con moléculas orgánicas de diferentes tamaños, han demostrados un máximo de amplitud en la señal Raman en nanopartículas esféricas del orden de 25 nm de radio. ^[29]

1.2.1 PROPIEDADES DE LA PLATA Y ÓXIDOS DE PLATA.

El estudio de la plata y sus óxidos es importante para el estudio de ciencia e ingeniería de materiales debido a sus potenciales aplicaciones en tecnología, dichos sistemas han sido utilizados en baterías, catálisis, en aplicaciones electrónicas, ópticas debido a sus propiedades plasmónicas, magneto-ópticas, en dispositivos de almacenamiento de información ^[30], como óxidos transparentes conductores, en fechas recientes han tomado interés por presentar propiedades de actividad SERS ya que juegan el papel de substratos activos, etc. Se han logrado sinterizar dichos sistemas por varias rutas, como la precipitación química, también por rutas electroquímicas, ozonólisis, etc. En la Tabla I, se presenta un resumen de propiedades estructurales y más adelante se presentan las propiedades vibracionales a cerca de la plata y sus óxidos más comunes.

Sistema	ESTRUCTURA	Grupo espacial	Parámetros de red (Å)			REFERENCIA
			A	B	C	
Ag	FCC	Fm3m (225)	4.086	4.086	4.086	[31]

Ag	4H	$P6_3/mmc$ (194)	2.88	2.88	10	[31]
AgO	Tetragonal Centrado en el cuerpo	$I4_1/a$ (88)	6.833	6.83	9.12	[32]
AgO	Monoclínico	$P2_1/c$ (14)	5.85	3.48	5.5	[33]
Ag ₂ O	FCC	$Pn3m$ (224)	4.72	4.72	4.72	[34]
Ag ₂ O	Hexagonal Primitiva	$P3m1$ (164)	3.07	3.07	4.94	[35]
Ag ₂ O ₃	Ortorrónica	$Fdd2$ (43)	12.86	10.5	3.66	[36]

TABLA I. Propiedades de la plata y óxidos de plata.

Los metales nobles, como es el caso de la plata, oro y platino cristalizan en una estructura cubica centrada en la caras (FCC), Figura 4A), que suele ser su estructura cristalina más común, sin embargo, a niveles nanométricos, su estructura cristalina puede cambiar debido a la competencia existente entre el empaquetamiento interno y la energía mínima en la superficie. Se sabe que existe una fase metaestable hexagonal (4H), Figura 4B), de la plata que tiene un tipo de apilamiento de átomos abcbabcba... que ha sido estudiada por Praveen Taneja et. al , la cual es favorecida por variables en la síntesis como una nucleación lenta que se lleva a bajas temperaturas. Dicha fase es tan poco estable que puede pasar a la fase FCC sólo con hacerla interactuar con un haz electrónico ^[34].

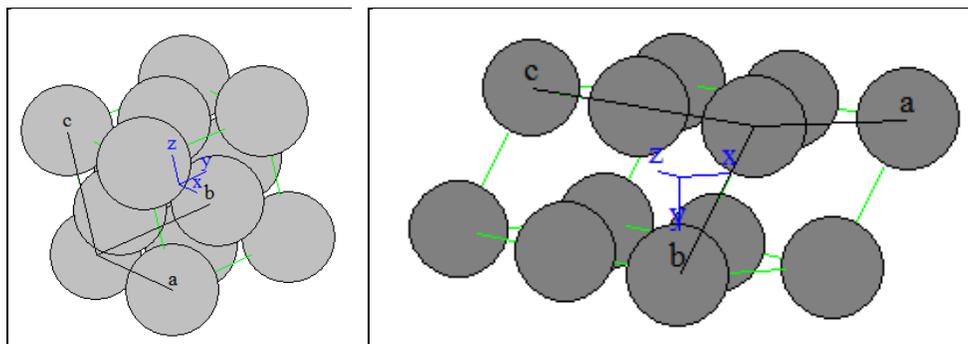


Figura 4. Estructuras de la plata, A) FCC, B) 4H.

En los estudios del óxido de plata nos encontramos que en el año de 1990 L. H Tjeng et al. ^[34] realizando un trabajo sobre la fase cúbica del Ag₂O, propone que cada celda unitaria contiene 6 oxígenos los cuales forman una estructura cubica centrada en el cuerpo y se encuentran coordinados formando un tetraedro con los átomos de la plata. Este óxido es un semiconductor tipo *p* con un ancho de banda entre 2.5-3.1 eV. El Ag₂O es el más estable de todos los óxidos de plata. En la Figura 5 se puede observar de color gris los

átomos de plata mientras que las esferas de color verde representan los átomos de oxígeno. Este tipo de óxido también presenta una fase hexagonal que es la que se ha encontrado en muchos de los estudios mediante microscopia electrónica en nanopartículas ^[35].

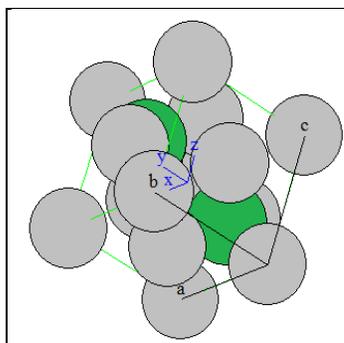


Figura 5. Óxido de plata Ag_2O con estructura FCC.

Estudios realizados por difracción de neutrones sobre el óxido AgO indican que dicho compuesto cristaliza una primera fase monoclinica en la cual existe igual número de iones Ag^I y Ag^{III} , esta valencia dual que presenta dicho óxido es la responsable de que presente el fenómeno de diamagnetismo. En éste óxido la estructura contiene iones Ag con numero de oxidación I (Ag^I) linealmente coordinados y contiene iones con numero de oxidación III (Ag^{III}) que forman una estructura cuadrada plana ligeramente distorsionada con 4 oxígenos ^[33]. Dicho óxido también cristaliza en una estructura tetragonal. En la Figura 6 se muestran sus posibles estructuras:

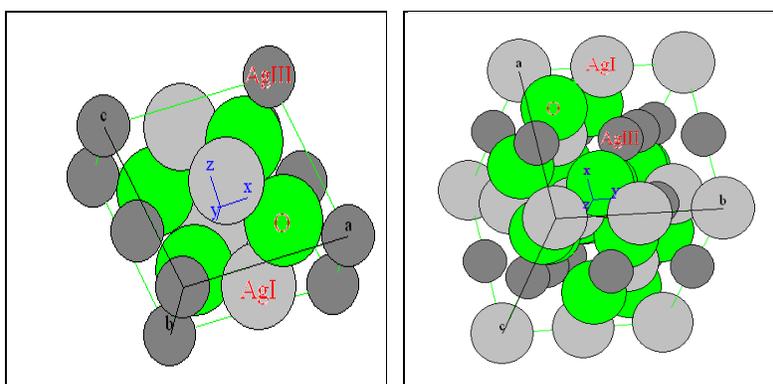
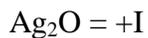
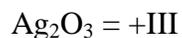


Figura 6. Estructuras de Óxido de plata AgO , A) Monoclinica, B) Tetragonal.

En el año de 1998 Peter Behrens ^[37] realiza un estudio de la plata y sus óxidos, en éste muestra que los estados de oxidación son:



Unos años más tarde Geoffrey et al. afirma que la estabilidad del Ag_2O_3 es muy pequeña y nos dice que la estabilidad en los óxidos de plata disminuye al aumentar el número de oxidación ^[38]. Debido a la inestabilidad del Ag_2O_3 los estudios realizados son muy pocos y por lo tanto, la información referente a dicho sistema también lo es. Se sabe que dicho compuesto presenta una estructura ortorrómbica, Figura 7, análoga al Au_2O_3 además de presentar el fenómeno de diamagnetismo.

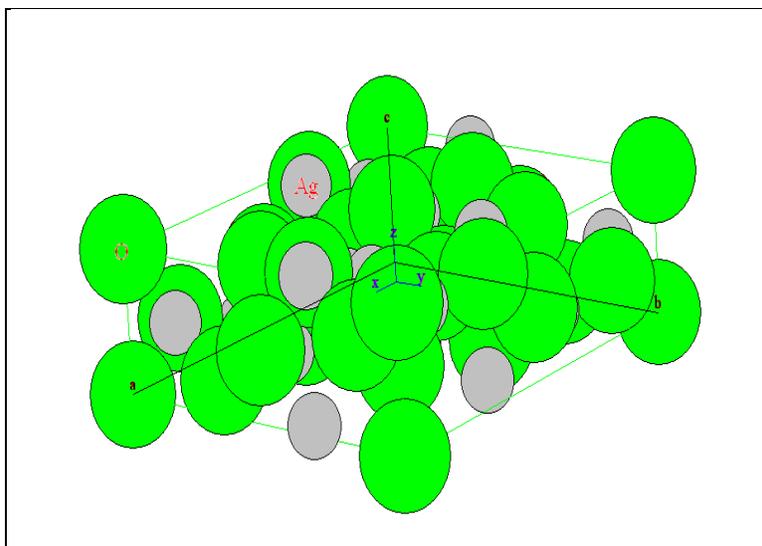


Figura 7. Óxido de plata Ag_2O_3 con estructura Ortorrómbica.

En un estudio estructural Kaspar et al. ^[39], presenta en el año de 2010 la Tabla II en donde resume características de algunos óxidos:

Parámetros estructurales de la Plata y algunos Óxidos					
	Ag Metálica	Ag_2O	AgO	Ag_3O_4	Ag_2O_3
Estructura	FCC	FCC	Monoclínica	Monoclínica	Ortorrómbica

Longitud de enlace	2.89 Å	2.052 Å	Ag(I)-O: 2.176 Å	Ag(II)-O: 2.03 Å	2.02 Å Promedio
			Ag(III)-O: 2.010 y 2.053 Å	Ag(III)-O: 2.07 Å	

TABLA II. Longitud de enlace de la plata y óxidos de plata.

Uno de los resultados más importantes sobre su trabajo es que reitera la inestabilidad el Ag_2O_3 , al mencionar que a temperatura ambiente dicho óxido se convierte en AgO aproximadamente en una hora.

Debido al gran número de óxidos de plata así como a la inestabilidad de algunos de ellos, los estudios detallados sobre espectroscopia Raman de dichos sistemas son unos cuantos, es por esta razón que dicho estudio toma importancia. No son así los estudios SERS sobre nanopartículas de plata y óxidos de plata, ya que en la actualidad se puede encontrar en la literatura un sin número de estudios de esta índole [40-42]. Como se mencionó anteriormente en dichos estudios se funcionalizan moléculas orgánicas con las nanopartículas, y debido a la interacción entre estos, la señal Raman de dichas moléculas aumenta significativamente.

Haciendo una recopilación de los resultados referentes a los estudios sobre espectroscopia Raman el año de 1999, Wang et al. [43], realizaron una recopilación de resultados del estudio de la interacción de la plata policristalina con el Oxígeno, agua, dióxido de carbono y metanol en su trabajo titulado: “*Interaction of Polycrystalline Silver with Oxygen, Water, Carbon Dioxide, Ethylene, and Methanol: In Situ Raman and Catalytic Studies*”. En dicho trabajo se resumen los resultados obtenidos por diferentes investigadores, en particular proponen que la plata presenta 2 picos Raman en las frecuencias 956 cm^{-1} debido a un modo de estiramiento relacionado con el enlace $\text{Ag}=\text{O}$, mientras que el pico en la frecuencia 800 cm^{-1} , que también es debido a un modo de estiramiento, es debido al enlace $\text{O}-\text{Ag}-\text{O}$ ambos en la superficie. Una recopilación de diversos análisis se presenta en la Tabla III:

Condiciones Experimentales	Características	Frecuencias (cm^{-1})	Enlace	Referencia
Vacío / 80 K	Ag Películas delgadas	270	Ag-O	[44]
		645	Ag-[O-O] ²⁻	
		805	Ag-[O-O] ²⁻	

		1320	Ag-[O-O] ⁻	
Vacío / 90 K	Ag Polvos	210	Ag-O ₂	[45]
		351	Ag-O	
		622	Ag-O-O	
		983	Ag-O-O	
T. Ambiente - 873 K	Ag Polvos	436	Ag-O	[46]
		624	Ag-[O-O] ²⁻	
		808	Ag-O	
		1078	Ag-[O-O] ⁻	
T. Ambiente - 873 K	Ag Polvos	451	Ag-OH	[47]
		640	Ag-O	
		780	Ag=O	
		960	Ag [O-O] ⁻	
T. Ambiente - 930 K	Ag ₂ O	545	Ag-O	[48]
	AgO	430	Ag-O	

TABLA III. Estudio Raman de la plata y óxidos de plata.

La discrepancia entre éstos y los resultados observados en la tabla II es debida a las diferentes morfologías, características de la superficie en monocristales de Ag, ó polvo ó películas delgadas, etc. Además que las condiciones experimentales juegan un papel importante en la caracterización de dichos sistemas, como por ejemplo la temperatura, el vacío, etc.

Siguiendo cronológicamente los estudios realizados sobre espectroscopia vibracional, en 2001 Geoffrey Waterhouse et al. ^[49], en su trabajo “*The thermal decomposition of silver (I, III) oxide: A combined XRD, FT-NIR and Raman spectroscopic study*”, presentan una serie de resultados importantes en los cuales menciona que existen vibraciones en las frecuencias relacionadas con la formación de AgO con estructura monoclinica 217, 300, 375, 429, 467 y 488 cm⁻¹, así como vibraciones correspondientes a la interacción entre el oxígeno y la plata (Ag₂O) en las frecuencias 430 y 490 cm⁻¹. Por último menciona que las vibraciones en las frecuencias 711, 810 y 1068 cm⁻¹ aparecen por la formación de carbonatos debidos al CO₂ del ambiente durante la obtención de los espectros Raman. Un año más tarde, en el 2002, el mismo Geoffrey ^[50] propone que picos en espectros vibracionales Raman referente a óxidos de plata se encuentran en las siguientes frecuencias: 230, 335, 480 y 640 cm⁻¹ dichas vibraciones son asociadas con el oxígeno absorbido en la superficie de la plata. Además que existen picos entre 700 y 1400 cm⁻¹ debidos a carbonatos que se forman rápidamente en la superficie de la plata al exponerse con el CO₂ de la atmósfera. Siguiendo sus estudios sobre la interacción entre la

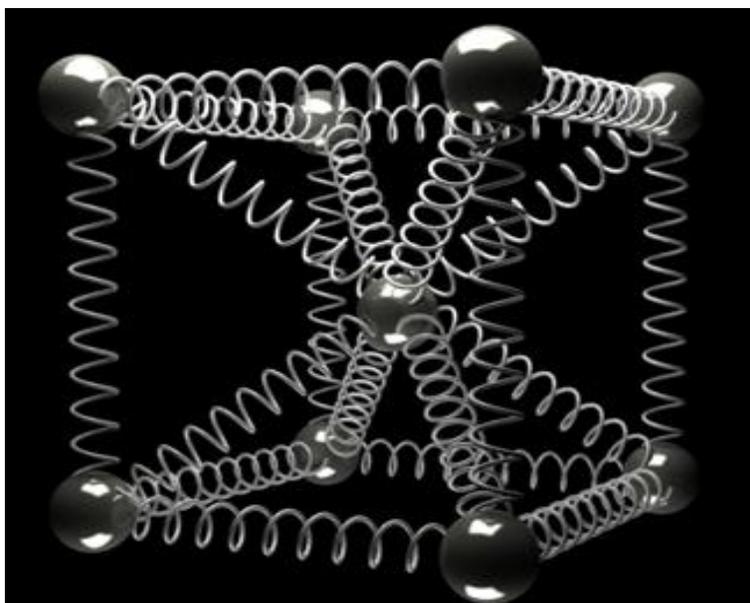
plata y el oxígeno propone en el año de 2007 en su trabajo titulado “*Synthesis, vibrational spectra and thermal stability of Ag_3O_4 and related Ag_7O_8X salt ($X= NO_3, Cl_4, HSO_4$)*” que se puede hacer una diferenciación entre los óxidos de plata Ag_2O_2 (estructura monoclinica) y el Ag_2O [38]. En dicho trabajo propone que las frecuencias características del óxido Ag_2O_2 se encuentran en las siguientes frecuencias 218,300, 377, 429, 467 y 488 cm^{-1} , mientras que la frecuencia característica del óxido Ag_2O es la que se encuentra en 540 cm^{-1} .

Un par de años más tarde, ya en el 2009 D. Dellasega et al. [51], Propone que el óxido de plata Ag_4O_4 con estados de oxidación Ag (+I) y Ag(+III) que presenta una estructura monoclinica presenta picos característicos Raman en las frecuencias 217, 300, 375, 429, 467 y 488 cm^{-1} , de los cuales el pico más intenso encontrado en 429 cm^{-1} implica la interacción entre Ag-O, en una estructura plana cuadrada en la cual el centro del cuadrado contiene a la plata y en los vértices del cuadrado contiene a los oxígenos.

Por último el año pasado en 2011 N. Ravi Chandra Raju et al. [52], Encuentra picos del espectro Raman del óxido AgO en 216,429, 300, 379, 467 y 487 cm^{-1} , y lo más importante así como destacado de su trabajo es que propone dos bandas de suma importancia en 1590 y 1340 cm^{-1} , indicativo de que existe una capa de carbonato en los óxidos, ya que dichas frecuencias corresponden a la banda G y D que contienen los compuestos con carbono [53,54].

Por lo anterior y por la importancia de las nanopartículas en la vida cotidiana se propuso el trabajo de investigación que contiene la síntesis de nanopartículas de plata y sus óxidos mediante un método verde, que presenta bajo impacto ambiental. Las nanopartículas obtenidas fueron caracterizadas por Difracción de RX, Espectroscopia Raman, Espectroscopia UV-Visible-NIR y Microscopia electrónica, haciendo énfasis en la sección de espectroscopia Raman (debido a los pocos trabajos encontrados en la literatura) y así correlacionar dichas técnicas y obtener un análisis estructural de dichos sistemas nanoestructurados.

CAPÍTULO 2



CONCEPTOS BÁSICOS

MÉTODO DE SÍNTESIS POR BIOREDUCCIÓN

CARACTERIZACIÓN ESPECTROSCÓPICA

CAPÍTULO 2

2.1 CONCEPTOS BÁSICOS

Cuando se habla de **nanopartículas** o nanocúmulos, se refiere a agregados de átomos del orden de 10^4 densamente empaquetados con una forma arbitraria y arreglo estructural, en el cual su tamaño no debe de exceder los 100 nm. ^[55]

En ese sentido, existe una gran variedad de morfologías dentro de los nanocúmulos que pueden ser incluidas en esta definición, entre las cuales se destacan:

- 1) Nanopartículas esféricas.
- 2) Nanoalambres.
- 3) Nanoplacas.
- 4) Dendritas, que suelen ser las formas más complejas.

Así, dependiendo del tipo de morfología, las propiedades físicas y químicas serán diferentes, por lo tanto, existir un amplio rango de aplicaciones a dichas nanopartículas.

Por lo anterior, para llevar a cabo la síntesis de nanoestructuras de metales nobles, como es el caso de Plata (Ag), Oro (Au), Platino (Pt), entre otros, se debe tener un adecuado control de los procesos de nucleación, crecimiento y estabilización de las nanopartículas. Dicho control se consigue con mayor facilidad si se realiza en la solución coloidal.

2.1.1 PROPIEDADES EN NANOMATERIALES

Como se ha mencionado anteriormente, los sistemas nanoestructurados y en particular las nanopartículas presentan características físicas y químicas únicas. Al reducir el tamaño de la materia a nivel nanométrico, las partículas se comienzan a comportar como átomos individuales debido a la formación de niveles discretos de energía a diferencia del bulto en donde se tienen bandas electrónicas llenas.

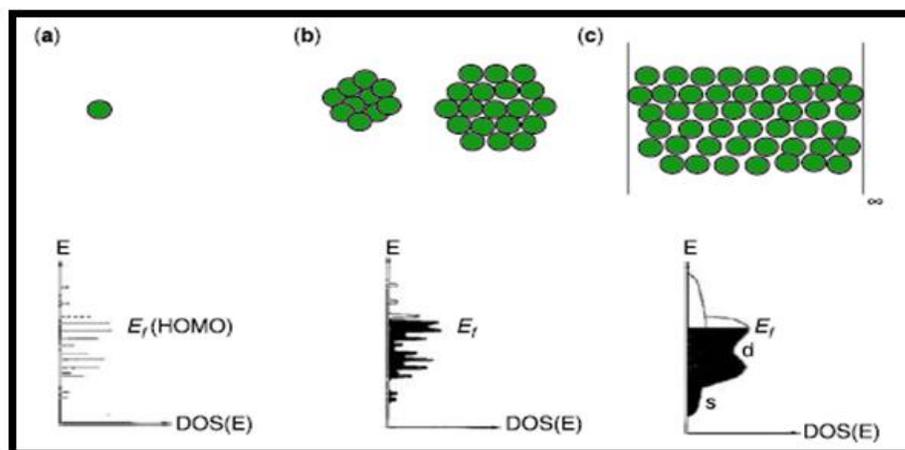


Figura 8.- Estructura de bandas. a) Átomo, b) Nanopartícula c) En bulto con electrones s y d. [56]

2.1.2 RELACIÓN SUPERFICIE/VOLUMEN

A escala nanométrica la relación superficie sobre volumen es mayor que a escala macrométrica o en bulto. Las propiedades físicas y químicas toman importancia debido a que ésta relación se vuelve más grande cuando el tamaño de las nanopartículas disminuye. Es bien sabido que la mayor porción de los átomos que se encuentra en las superficies de las nanopartículas están relacionadas con procesos catalíticos.

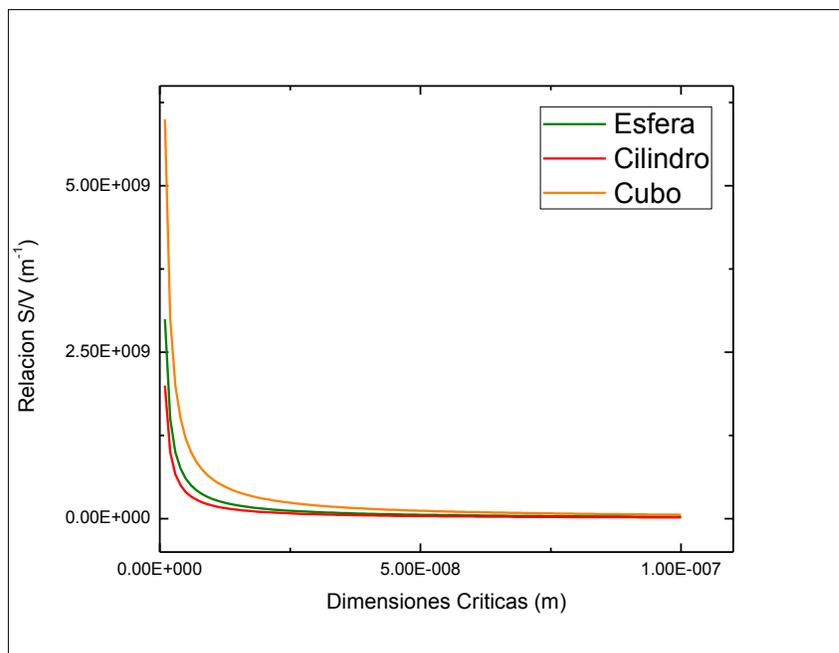
Por otra parte es importante resaltar la importancia de las morfologías de las nanopartículas, ya que dependiendo de las morfologías es el valor de la relación superficie sobre volumen.

A continuación se presenta la relación superficie/volumen para diferentes nanoestructuras.

Estructura	Superficie	Volumen	Relación S/V
Esfera	$S = 4\pi r^2$	$V = 4/3 \pi r^3$	$S/V = 3/r$
Cilindro	$S = 2\pi r h$	$V = \pi r^2 h$	$S/V = 2/r$
Cubo	$S = 6L^2$	$V = L^3$	$S/V = 6/L$

TABLA IV. Relación S/V

En donde r corresponde al radio de la esfera y del cilindro, h corresponde a la altura del cilindro y L la longitud del cubo.



Gráfica 1. Relación S/V en diferentes nanoestructuras.

2.1.3 NUCLEACIÓN Y CRECIMIENTO

El crecimiento de un cristal en solución puede pensarse como un objeto que simbolizará el papel de semilla, de aquí que los núcleos pueden ser introducidos externamente o generados en la solución. No obstante, se debe recordar que si los núcleos son generados en solución se tendrá una nucleación homogénea (caso ideal), mientras que si se agregan externamente se produce una nucleación heterogénea, lo cual implica un crecimiento incontrolado que conduce a una distribución diferente de tamaños.

Por lo anterior, si se aspira a controlar la nucleación dentro de una solución, será indispensable realizar una reacción instantánea. Es decir, por una parte la nucleación homogénea se caracteriza por tener una barrera energética alta, la cual es el punto de máxima energía de repulsión; mientras que por otra parte, en una nucleación heterogénea esa barrera es de menor dimensión.

Si bien se piensa que el proceso de cristalización comienza con la nucleación, es importante destacar que la nucleación explosiva no es garantía de una buena dispersión de tamaños. Por esa razón, para fines prácticos se puede decir que la nucleación es la

transición del monómero en solución a la fase cristalina. Y se describe por la siguiente ecuación:

$$\frac{dN}{dt} = A \exp - \left[\frac{\Delta G_N}{kT} \right] \quad \dots \quad (1)$$

En donde:

G_N es la energía libre de la nucleación, K es la constante de Boltzman y T es la temperatura. ^[56]

2.1.4 ESTABILIZACIÓN

Para disminuir la inestabilidad en una solución coloidal las partículas inmersas se aglomeran o se juntan. La estabilidad deriva de la competencia entre la energía de repulsión electrostática $\left(\frac{1}{r^2}\right)$, y las fuerzas de atracción de Van der Waals $\left(\frac{1}{r^6}\right)$.

2.2 MÉTODO DE SÍNTESIS POR BIOREDUCCIÓN.

El método llamado Bioreducción consiste en la reducción de sal de $AgNO_3$ con ayuda del ácido tánico, ambos disueltos en agua.

En ese contexto, es preciso señalar que la Biosíntesis o Bioreducción es un método de producción de nanopartículas a través del cual se puede utilizar taninos sintéticos (como pueden ser al ácido tánico o ácido gálico) o biomasa (lirio acuático, alfalfa, entre otros), para llevar a cabo una reacción de reducción de iones metálicos en pequeñas partículas metálicas y bimetálicas con los tamaños controlados.

Por lo anterior, siendo la Biosíntesis el método elegido para el desarrollo de este trabajo, se resaltan sus beneficios e importancia, ya que:

- ▶ Es amigable con el ambiente, lo cual es una preocupación permanente.
- ▶ Presenta pocas impurezas.
- ▶ Es posible controlar la morfología y el tamaño de las partículas.
- ▶ En comparación con otros métodos de síntesis, tiene un costo relativamente bajo.

El ácido tánico como agente reductor y estabilizador forma parte de la familia de los compuestos llamados taninos hidrolizados, tiene la capacidad de precipitar metales pesados y se encuentran en la naturaleza en muchas familias de plantas, presenta además propiedades anticancerígenas y antioxidantes. [57]

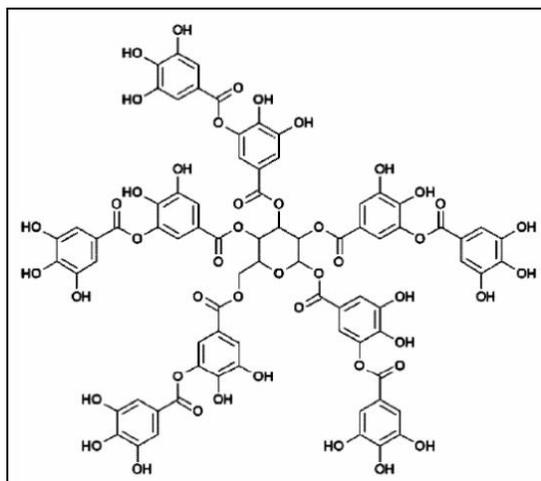


Figura 9. Representación estructural del Acido Tánico ($C_{76}H_{52}O_{46}$). [58]

Consiste de un núcleo central de glucosa con cadenas de Poligalloyl unidas al núcleo central, es decir, es una macromolécula que tiene 25 grupos fenólicos-OH en su estructura, pero sólo 10 pares de O-dihidroxifenil son capaces de tomar parte en la reacción de reducción para formar quinonas y donar electrones. Adicionalmente, cada molécula de ácido tánico es capaz de donar 20 electrones y ser utilizado como reductor y estabilizador de nanopartículas de Ag. Un hecho que es importante señalar es que para que se lleve a cabo la reducción de la sal metálica es necesario cada uno de los pares O-dihidroxifenil pase de su forma fenólica a su forma Quinona. [17]

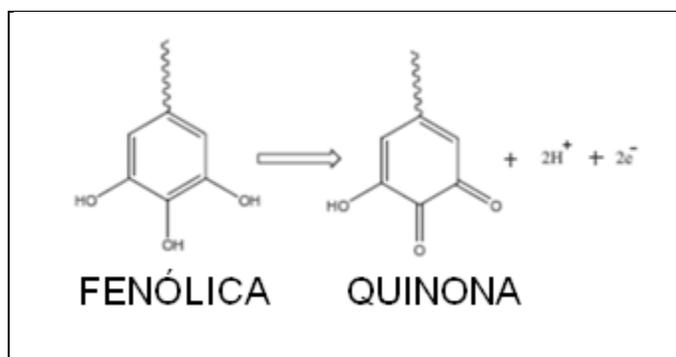


Figura 10. Representación de la forma Fenólica a la Quinona. [17]

Un proceso crucial para la obtención de nanopartículas con tamaños determinados es la liofilización siendo un proceso de deshidratación de las soluciones líquidas en condiciones de vacío y bajas temperaturas. En otras palabras, es el proceso mediante el cual se elimina el agua por congelación del producto húmedo y sublimación del hielo; consta de 3 etapas:

- 1) Congelamiento, el cual es un proceso de suma importancia, debido a que en esta etapa se determina la formación de cristales. Si el congelamiento es rápido, los cristales formados son irregulares pero de tamaño pequeño. Mientras que si el congelamiento es lento, se formarían estructuras de mayor tamaño.
- 2) Desecación primaria: La presión del sistema baja, para permitir que los cristales de hielo sublimen.
- 3) Desecación secundaria. Después del primer secado, se retira el agua que se asocia a la parte de los cristales irregulares.^[59]

2.3 CARACTERIZACIÓN ESPECTROSCÓPICA

La espectroscopia es una parte de la ciencia que se refiere al estudio de la interacción de la luz con la materia. En especial ha sido fundamental en el desarrollo de ciencia de materiales. Se sabe que la radiación electromagnética es una combinación de campos eléctricos y magnéticos oscilantes, que se propagan a través del espacio transportando energía de un lugar a otro. La radiación electromagnética se puede propagar en el vacío y no necesita un medio para viajar. Comprende un rango del 0.1 Å a 1000 km.

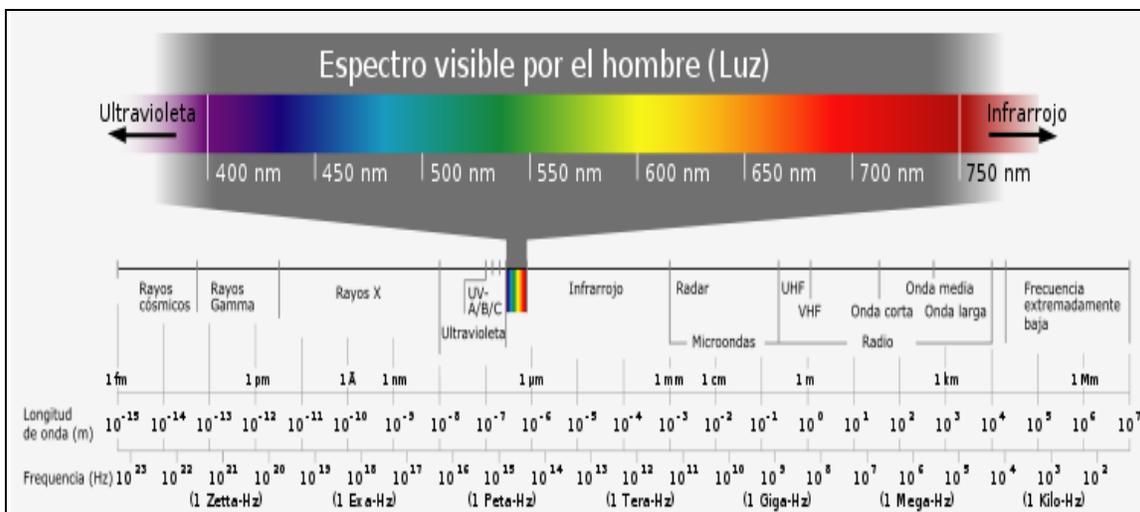


Figura 11.- ESPECTRO ELECTROMAGNÉTICO.

A continuación se presenta una tabla en donde se observa las regiones de operación de diferentes espectroscopias y el origen de dichas interacciones:

ESPECTROSCOPIA	RANGO (cm⁻¹)	ORIGEN
RAYOS - γ	10 ¹⁰ -10 ⁸	Reacomodo de partículas elementales en el núcleo
RAYOS-X	10 ⁸ -10 ⁶	Transiciones entre niveles de energía de electrones interiores de los átomos
UV-VISIBLE	10 ⁶ -10 ⁴	Transiciones entre niveles de energía de electrones de valencia de los átomos
RAMAN-INFRRARROJO	10 ⁴ -10 ²	Transiciones entre niveles vibracionales (cambio de configuración)
MICRONDAS	10 ² -1	Transiciones entre niveles rotacionales (cambio de configuración)
RESONANCIA DE ESPIN ELECTRONICO	1-10 ⁻²	Transiciones entre niveles del espín del electrón en un campo magnético
RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR	10 ⁻² -10 ⁻⁴	Transiciones entre niveles del espín nuclear en un campo magnético

TABLA V. REGIONES DE OPERACIÓN DE LAS DIFERENTES ESPECTROSCOPIAS. ^[60]

2.3.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X

El fenómeno de difracción ocurre cuando una onda incidente se encuentra con átomos que se ubican separados a una distancia determinada, lo cual hace que las ondas sean dispersadas e interfieran entre sí superponiéndose para formar un patrón de ondas.

Los Rayos X (RX) son ondas electromagnéticas con alto poder de penetración, se producen cuando electrones de alta velocidad chocan con un metal. Los RX presentan longitudes de onda cortas, del orden de la magnitud de las distancias interatómicas en un cristal. Por lo que es posible utilizar la difracción de RX para investigar la estructura cristalina de la materia.

Se pueden generar de tres maneras diferentes:

- 1) Por colisiones de electrones de alta energía con un sólido, obteniéndose radiación de varias longitudes de onda.
- 2) Por excitación de átomos utilizando electrones con energías discretas; la radiación que se obtiene es radiación característica.
- 3) Excitación de átomos mediante radiación de RX. ^[61]

Cuando se hacen interferir RX (haz paralelo, monocromático y coherente) en un material sólido, una parte de los RX son dispersados por electrones de dicho material. Dicho haz contiene información acerca de la estructura interna del cristal en cuestión.

Es decir, la diferencia de fases entre rayos reflejados de planos inmediatos depende del espacio entre planos. Por tal motivo, se observa interferencia constructiva SÓLO cuando la diferencia de fase entre los planos seguidos sea 2π , de cualquier otra forma la interferencia será destructiva.

Entonces se tiene que para que exista el fenómeno de difracción se tiene que cumplir la siguiente condición:

LEY DE BRAGG: $n\lambda = 2d\sin\theta$... (2)

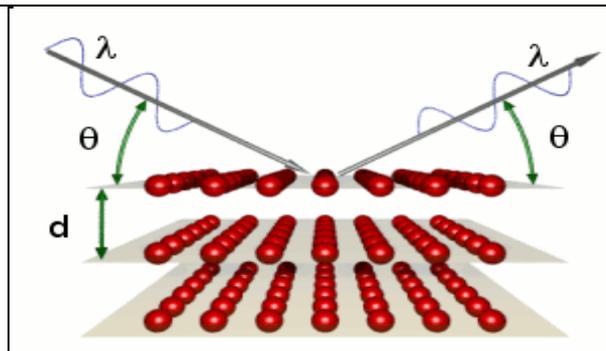


Figura 12. Representación de la ley de Bragg.

En donde n=entero positivo y se refiere al orden de reflexión.

Scherrer fue el primer científico en mostrar que se puede obtener el tamaño del cristal, teniendo un difractómetro de Rayos X, conociendo su longitud de onda, el ancho del pico y relacionando estos parámetros con la siguiente ecuación ^[62]:

$$\text{Ecuación de Scherrer: } D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \dots (3)$$

En Donde:

K= Una constante adimensional 0.89

λ = Longitud de onda de RX. (CuK α = 1.5456 Å)

β = Anchura del pico (mitad del máximo)

θ = Ángulo de Bragg.

Se sabe que la distancia entre dos planos paralelos adyacentes de átomos con los mismos índices de Miller se llama distancia interplanar (d_{hkl}), dicha distancia para el caso de materiales cúbicos como la plata se calcula con la siguiente ecuación ^[63]:

$$d_{hkl} = \frac{a_0}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

Despejando dicha ecuación podemos obtener el parámetro de red.

$$a_0 = d_{hkl} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \dots (4)$$

2.3.2 ESPECTROSCOPIA RAMAN.

La espectroscopia Raman se refiere al estudio de luz monocromática dispersada por la materia, la cual es relacionada con las vibraciones de las moléculas.

Se presenta luz polarizada que viaja en la dirección Z. (Componente eléctrica en X) y (componente magnética en Y) perpendicular. La espectroscopia Raman sólo considera la parte eléctrica en el tratamiento clásico, dicha componente eléctrica viene dada por:

$$E = E_0 \cos 2\pi\gamma t \dots (5)$$

En donde E_0 = Amplitud de onda y γ = Frecuencia.

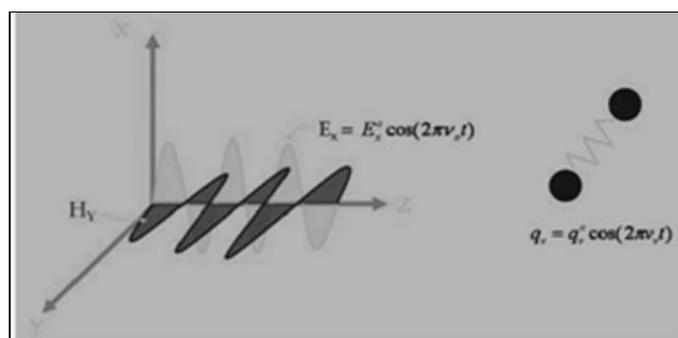


Figura 13. Interacción entre una onda electromagnética con una molécula. [64]

La frecuencia es el número de ondas en un segundo.

$$\gamma = \frac{c}{\lambda} \quad \dots \quad (6)$$

En donde λ es la longitud de onda y se refiere a la distancia entre dos puntos sucesivos en fase. En espectroscopia Raman es más común hablar de número de onda o frecuencia Raman el cual se define como $\nu = \frac{\gamma}{c} = \frac{1}{\lambda}$ y que tiene unidades de cm^{-1} .

Cuando la luz es dispersada por una molécula, dicha dispersión consiste en 2 clases:

1. Dispersión Rayleigh (ELASTICA): Es muy intensa y tiene la misma frecuencia del haz incidente (ν_0).
2. Dispersión Raman (INELASTICA): Es muy débil del orden de 10^{-5} cm^{-1} del haz incidente y tiene una frecuencia de $(\nu_0 \pm \nu_m)$. En donde **ν_m es la frecuencia de vibración de la molécula.** Cuando $\nu_0 - \nu_m$ las líneas se llaman Stokes, representan una transición electrónica a un nivel más alto de energía. En el caso que $\nu_0 + \nu_m$ la línea se llaman anti-Stokes.

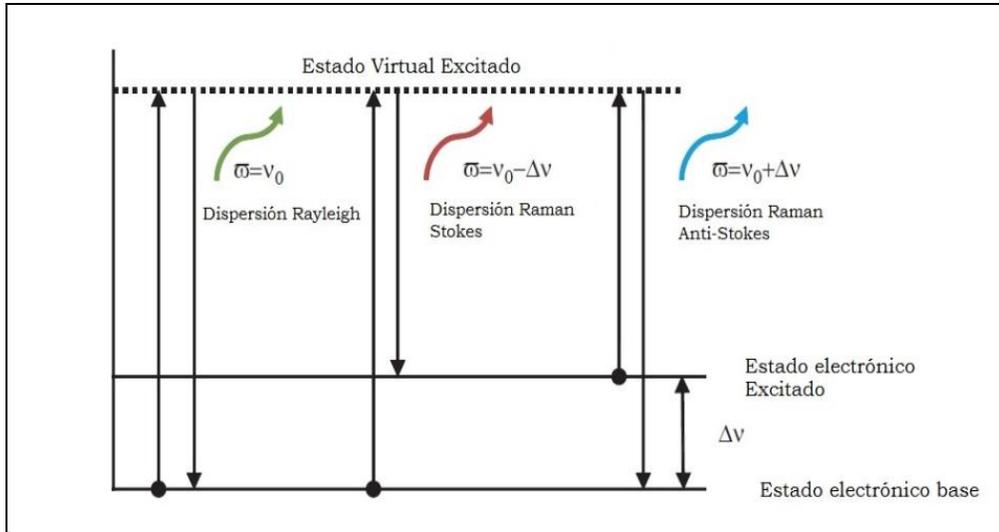


Figura 14. Estados base y excitado energéticos, que describen el fenómeno de *Dispersión RAMAN*. ^[64]

En este tipo de espectroscopia se mide la frecuencia de vibración (ν_m) como un corrimiento del haz incidente (ν_0). Cuando una molécula es irradiada por luz un momento dipolar eléctrico es inducido:

$$P = \alpha E = \alpha E_0 \cos 2\pi \nu_0 t \quad \dots (7)$$

Con α una constante de proporcionalidad llamada *Polarizabilidad*. Si la molécula vibra con ν_m , el desplazamiento nuclear q es:

$$q = q_0 \cos 2\pi \nu_m t$$

$q_0 =$ **Amplitud vibracional**, para amplitudes pequeñas α es una función lineal de q :

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right) q_0 + \dots$$

Con lo cual tenemos que el momento dipolar eléctrico lo podemos ver como:

$$P = \alpha E = \alpha E_0 \cos 2\pi \nu_0 t = \alpha_0 E_0 \cos 2\pi \nu_0 t + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right) q_0 E_0 \cos 2\pi \nu_0 t \cos 2\pi \nu_m t$$

$$P = \alpha_0 E_0 \cos 2\pi \nu_0 t + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right) q_0 E_0 [\cos \{2\pi(\nu_0 + \nu_m)t\} + \cos \{2\pi(\nu_0 - \nu_m)t\}] \quad \dots (8)$$

El primer término se relaciona con la oscilación dipolar (**Dispersión Rayleigh**), el segundo término con la dispersión **Raman** ($\mathbf{v}_0 + \mathbf{v}_m$) **Anti-Stokes** y el tercer término con la dispersión **Raman** ($\mathbf{v}_0 - \mathbf{v}_m$) **Stokes**. En el caso en donde $\left(\frac{\partial\alpha}{\partial q}\right) = 0$ la vibración no se activa.

2.3.3 ESPECTROSCOPIA UV-VISIBLE-NIR

Cuando se hace interactuar luz con la materia, ésta presenta diferentes propiedades, dependiendo si la materia se encuentra en estado sólido (bulto), en estado líquido o en la fase gaseosa. Las propiedades ópticas en los materiales en estado sólido se pueden clasificar en reflexión, propagación y transmisión en el medio. Al realizar esta interacción, una fracción de la luz será reflejada, otra más entra en el medio, se propagará y una última será transmitida.

Cuando la luz se propaga en el medio existen a su vez diferentes procesos dentro del medio, los cuales pueden ser:

- **Refracción:** Causa ondas de luz que se propagan con una velocidad menor que en el vacío. Esta propiedad no afecta la intensidad de las ondas.
- **Absorción:** Al propagarse, si la frecuencia de la luz es resonante con la frecuencia normal de los átomos en el medio. Existe también la absorción selectiva, la cual es responsable de la coloración de la mayoría de los materiales ópticos.
- **Luminiscencia:** Es el proceso de emisión espontánea de luz por átomos excitados en materiales en estado sólido. Esta última es un camino por el cual los átomos pueden ser promovidos a estados excitados.
- **Dispersión:** Es el fenómeno por el cual la luz cambia de dirección y posiblemente su frecuencia después de interactuar con el medio.

La absorción de la luz en un medio se cuantifica por el coeficiente de **absorción** α , que se define como la fracción de la potencia absorbida en una unidad de onda del medio. Si el haz es propagado en la dirección z y la intensidad del haz es $I(z)$, la intensidad disminuye al aumentar dz y viene dado por la siguiente ecuación:

$$dI = -\alpha I(z)dz$$

Integrando dicha ecuación se obtiene la **ley de Beer**:

$$I(z) = I_0 e^{-\alpha z} \dots (9)$$

En donde I_0 es la intensidad óptica a $z=0$. El coeficiente de absorción está fuertemente relacionado con la frecuencia. *La absorción de un medio óptico se puede cuantificar por la densidad óptica $D.O$, que se conoce como **Absorbancia** y se define como [62].*

$$\text{Absorbancia} = D.O = -\log_{10}\left(\frac{I(l)}{I_0}\right) \dots (10)$$

2.3.3.1 ABSORCIÓN Y EMISIÓN EN NANOPARTÍCULAS

El fenómeno de *Plasmones de resonancia* en la superficie (SPR) se lleva a cabo cuando una onda electromagnética interactúa con los electrones de conducción de los metales. Lo que sucede a grandes rasgos es que las oscilaciones periódicas del campo eléctrico causa oscilaciones colectivas de los electrones de conducción a cierta frecuencia de resonancia de la red. La absorción sucede cuando se convierten fotones incidentes de resonancia en fonones o vibraciones de la red del metal.

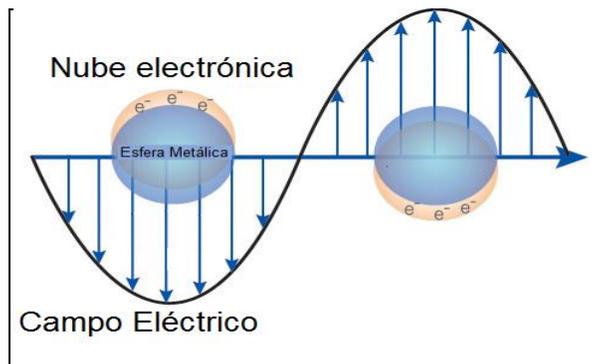


Figura 15. Representación de un plasmón de superficie.

2.3.3.2 DESCRIPCIÓN DE LA NPS POR EL MODELO DE DRUDE

En muchos metales se observa una dependencia de la absorción en el UV-Visible-NIR con el comportamiento de los electrones libres (frecuencia del plasma en bulto). El modelo de Drude describe la respuesta dieléctrica de los electrones en los

metales. La función dieléctrica $\epsilon(\omega)$ es una combinación de un término de **interbandas** $\epsilon_{IB}(\omega)$ y propiedades de los electrones d y el término **Drude** $\epsilon_D(\omega)$:

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_{IB}(\omega) + \epsilon_D(\omega)$$

El término de Drude se expresa como:

$$\epsilon_D(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma\omega} \quad \omega_p^2 = \left[\frac{ne^2}{\epsilon_0 m_{eff}} \right]$$

En donde ω_p es la frecuencia del plasmón en bulto, n la densidad de electrones libres en el metal, e es la carga del electrón, ϵ_0 permitividad del vacío, m_{eff} es la masa efectiva del electrón, γ es la constante de amortiguamiento que se relaciona con el tiempo medio de dispersión de los electrones: e⁻-e⁻, e⁻-Fonón, electrón- defecto. En un espectro de absorbancia el pico máximo sólo se mueve ligeramente al incrementarse los diámetros de las nanopartículas. ^[56]

2.4 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN

El microscopio electrónico de transmisión se ha convertido en una de las técnicas de caracterización más importantes para la ciencia de materiales. Dicha técnica de caracterización puede ser empleada en sistemas biológicos así como en sistemas físicos. En microscopia electrónica se emplea la característica ondulatoria de los electrones para realizar análisis de difracción. Con las señales que se producen entre el haz electrónico y la muestra es posible realizar la caracterización de los materiales que se deseen estudiar.

La importancia y fuerza de ésta técnica de caracterización, deriva del hecho que es un instrumento capaz de proveernos de información referente a:

- Morfología.
- Análisis químico.
- Análisis Estructural.

Al hacer incidir el haz electrónico con la muestra, existen diferentes tipos de interacciones, a continuación se mencionan el tipo de interacciones:

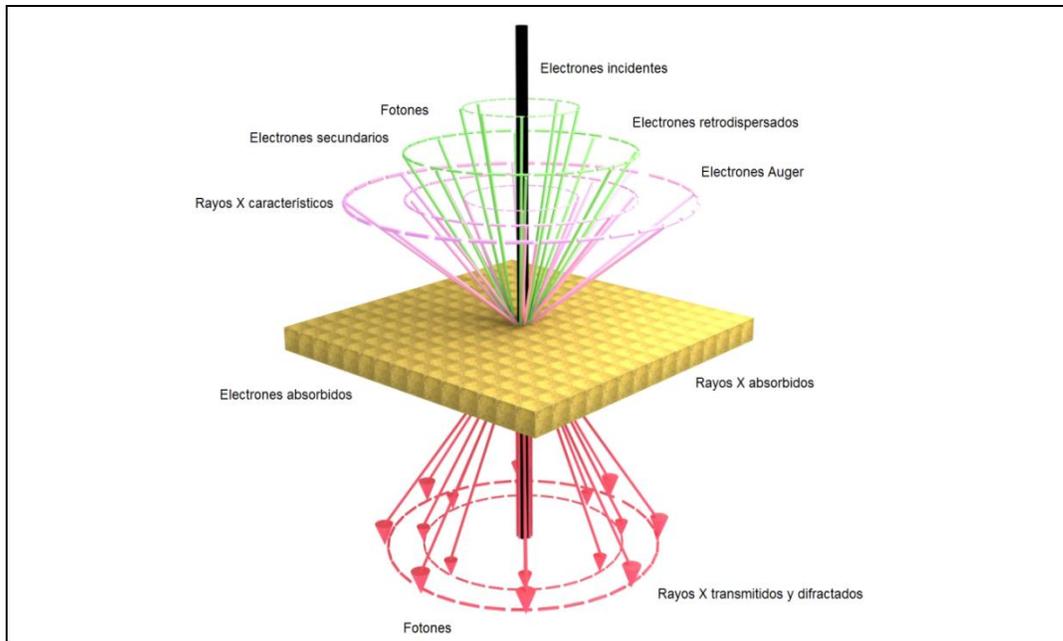
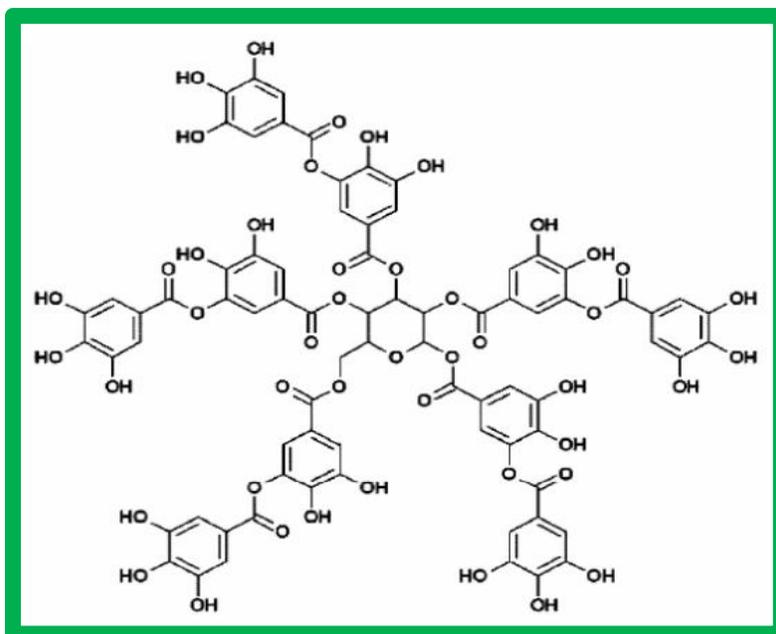


Figura 16. Interacciones entre el haz electrónico y la muestra en un microscopio electrónico.

1. Electrones secundarios: Son aquellos que salen de la muestra al aplicarles un haz de electrones. Se pueden observar como si el haz choca con la muestra mediante una colisión inelástica y existe una pérdida de energía. Sirven porque dan información sobre la superficie, (Imagen topográfica).
2. Electrones Auger: Son aquellos que salen de la muestra debido a una dispersión inelástica por los electrones secundarios. Dependen de la composición química y se pueden usar para realizar un análisis químico elemental.
3. Electrones Retrodispersados: Son los que sufren dispersión elástica en la cual la trayectoria del electrón cambia más de 90° , sirven para realizar imágenes topográficas.
4. Electrones no dispersados (transmitidos): Son aquellos electrones del haz incidente que pasan por la muestra sin desviar su dirección de incidencia.
5. Electrones Absorbidos: Son los que no pueden pasar por la muestra. Nos dan información sobre la resistividad de la muestra.
6. Electrones Dispersados elásticamente: Son los electrones que pasan por la muestra y ocurre un proceso de dispersión elástica, que es cuando se afecta la trayectoria incidente, pero no se altera la energía cinética.

7. Electrones Dispersados Inelásticamente: Pasan por la muestra y ocurre una dispersión inelástica, existe transferencia de energía de la fuente de electrones a los átomos de la muestra.
8. Rayos X: Son producidos cuando el haz de electrones es desacelerado por el campo coulombico de los átomos. Esta energía “perdida” se convierte en rayos X. Esta información sirve para realizar un análisis químico.^[65]

CAPÍTULO 3



DESARROLLO EXPERIMENTAL

3.1 MATERIALES Y MÉTODOS

Los instrumentos y reactivos que fueron utilizados para la síntesis y caracterización de las muestras obtenidas se mencionan en los siguientes incisos:

3.1.1 Reactivos

- 1.- Agua destilada marca J.T Baker.

- 2.- Nitrato de plata AgNO_3 marca Sigma Aldrich.
- 3.- Ácido tánico $\text{C}_{76}\text{H}_{52}\text{O}_{46}$ marca Sigma Aldrich. > 99%
- 4.- Hidróxido de Sodio NaOH.
- 5.- Plata en hojuelas marca Ventron, pureza M6N.
- 6.- Plata en alambres marca Fischer Scientific Company.
- 7.- Óxido de plata (Ag_2O) marca Holis 23 SPEX Industries.

3.1.2 Equipos de Laboratorio

- 1.- Balanza. Modelo: Pioneer OHAUS.
- 2.- Baño ultrasónico. Modelo: Cole-Palmer 8893
- 3.- Centrifugadora. Modelo: H-2050R
- 4.- Potenciómetro Modelo: ThermoScientific. Orion 3Star.
- 5.- Liofilizadora. LABCONCO. Free Zone.
- 6.- Difractómetro de RX. D8 ADVANCE BRUKER AXS. (Figura 17)
- 7.- Microscopio Confocal con Micro-Raman. Modelo. ThermoScientific. DXR Raman Microscope. (Figura 18)
- 8.- Espectrofotómetro Modelo Varian CARY 5000. (Figura 20)
- 9.- Microscopio electrónico de transmisión (MET) con filamento de emisión de campo modelo JEOL 2010. (Figura 21)

3.1.2.1 DIFRACTÓMETRO DE RX. D8 ADVANCE BRUKER AXS.

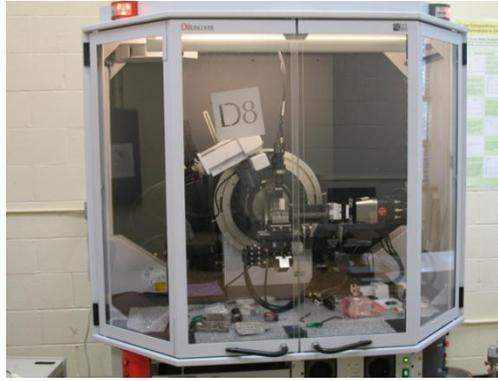


Figura 17. DIFRACTÓMETRO DE RX. D8 ADVANCE BRUKER AXS.

El difractómetro de Rayos X D8 Advance Bruker Axs, es un equipo utilizado para la obtención de patrones de difracción de RX, y tiene las siguientes aplicaciones:

- DETERMINACIÓN ESTRUCTURAL.
 - ANÁLISIS DE FASES.
- MEDIDAS DE ESFUERO Y TEXTURAS.

La radiación producida por el centro de la línea del tubo de RX se difracta en la muestra y se registra en el detector. El detector con el cual cuenta el difractómetro es un “LynxEye –Super Speed” comúnmente llamado ojo de lince. El ángulo de difracción es 2θ , que es 2 veces el ángulo de incidencia. La muestra puede girar con el eje de rotación paralelo al plano de dispersión, con la finalidad de encontrar un a mejor medida. En cada ocasión en la que se cumpla la condición de difracción de Bragg el haz primario se difracta en la muestra y es medida por el detector. El detector es unidimensional de Silicio con 192 tiras, en donde cada una de las tiras actúa como un detector individual, teniendo así 192 detectores. En comparación con un detector de punto aumenta la intensidad de la medición sin sacrificar la resolución y la forma del pico. Es tan eficiente que tarda 1/200 unidades de tiempo que demoraría un detector de punto en obtener un patrón de igual calidad. El tubo de RX emplea radiación de cobre con longitud de onda de $\text{CuK}\alpha = 1.5456 \text{ \AA}$. El Difractometro tiene una resolución de 0.01 en valores de 2θ .

3.1.2.2 MICROSCOPIO CONFOCAL CON MICRO-RAMAN.

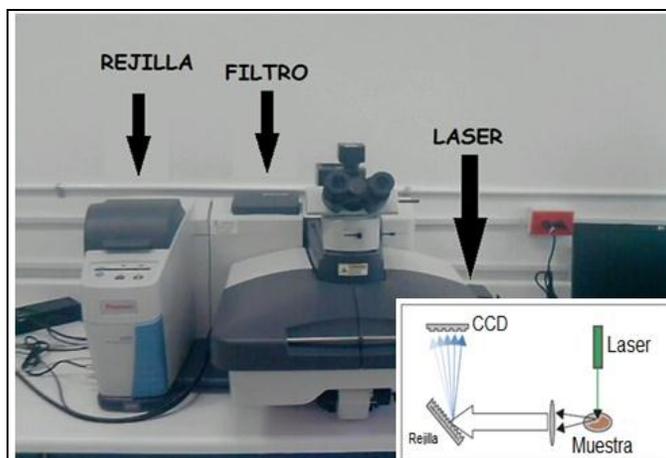


Figura 18.- Microscopio Confocal con Micro-Raman. Thermo Scientific.

El Microscopio Confocal con Micro-Raman es un instrumento que se utiliza en la obtención de espectros Raman. Cuenta con 3 diferentes tipos de laseres (532 nm, 633 nm y 780 nm), cada uno de los cuales tiene diferentes propiedades.

El “corazón” del microscopio DXR es el espectrógrafo de triplete (ver Figura 19) con un diseño inmóvil que permite obtener espectros de alta resolución en un rango de $[50-3500] \text{ cm}^{-1}$, independientemente del láser utilizado.

El espectrógrafo consta de un espejo parabólico fuera del eje para minimizar las aberraciones. Cuenta con 2 espejos para optimizar el enfoque así como un dispositivo de carga acoplada “CCD” por sus siglas en ingles de 2048 pixeles con el cual se obtiene la resolución antes mencionada y facilita la obtención del espectro en una sola exhibición.

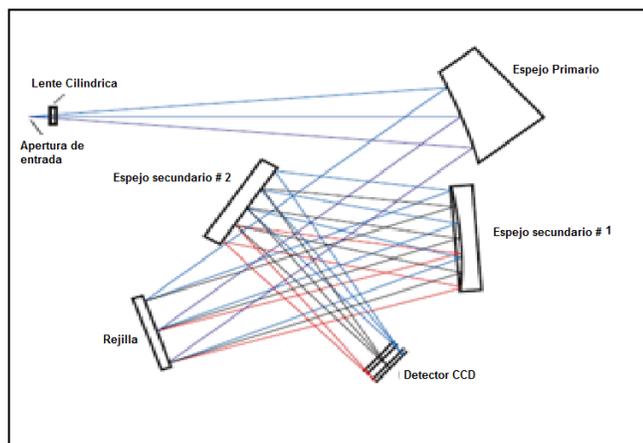


Figura 19.- Espectrógrafo de triplete.

3.1.2.3 ESPECTROFOTÓMETRO MODELO VARIAN CARY 5000.

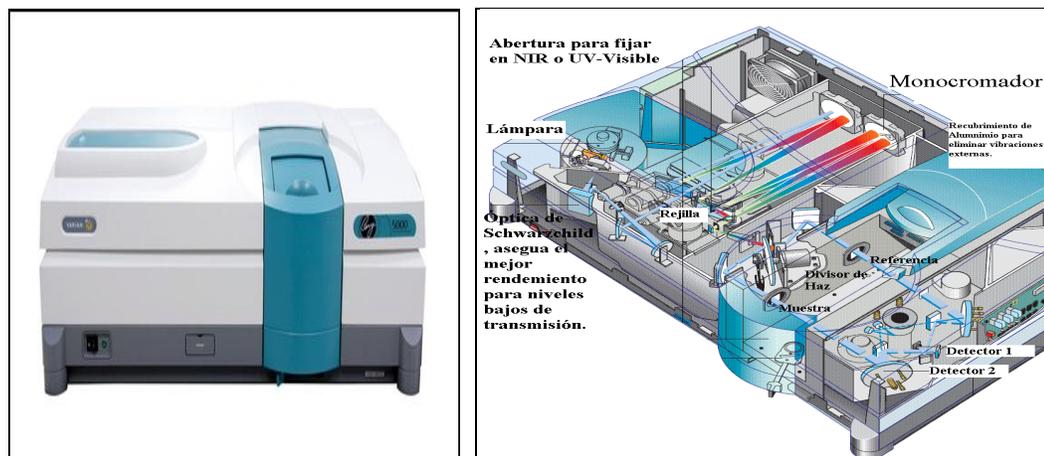


Figura 20.- Espectrofotómetro. VARIAN CARY 5000.

El espectrofotómetro Cary 5000 es un instrumento utilizado en este trabajo para medir espectros de absorbancia electrónica. Es un equipo de análisis de doble haz para medir muestras líquidas.

Los parámetros de medición son ajustables para realizar el mejor análisis de las muestras en solución. Dicho equipo tiene un rango de detección de (175-3300) nm, con lo cual se cubre todo el espectro visible y parte de infrarrojo cercano. Sus componentes básicos son los siguientes:

- 1) Fuente de energía.- Lámpara de deuterio.
- 2) Monocromador.- Con dicho instrumento se selecciona radiaciones de una sola longitud de onda.
- 3) Es necesario colocar las muestras en solución, en unas cubetas de cuarzo o sílice debido a que el vidrio filtra la radiación UV.
- 4) Detectores de PbS, InGaAs, este último para detectar en NIR.
- 5) Sistema de lectura de datos.
- 6) Recubrimiento de aluminio, para filtrar y minimizar las perturbaciones externas.

3.1.2.3 MICROSCOPIO ELECTRÓNICO DE TRANSMISIÓN JEOL 2010.

Un microscopio electrónico de transmisión en esencia contiene los mismos elementos que un microscopio óptico, la diferencia es que utiliza un haz de electrones en lugar de luz y lentes electromagnéticas en lugar de lentes biconvexas, con lo cual se alcanza una resolución mucho mayor que en un microscopio óptico. Sus componentes son:

- 1) Sistema de iluminación o un cañón de electrones.
- 2) Lentes electromagnéticas: 2.1) Condensadora, 2.2) Objetiva
- 3) Lente Proyectora.
- 4) Pantalla o placa fotográfica.

En la Figura 21, se muestra un diagrama sobre el mecanismo de formación de imágenes en un microscopio electrónico de transmisión. Los electrones son acelerados por una diferencia de potencial de 200 KeV, los cuales son controlados por las lentes electromagnéticas, enfocando el haz de electrones en donde se requiera. Es necesario mencionar que el sistema óptico necesita alto vacío para trabajar correctamente, debido a que los electrones alcanzan una velocidad de 2/3 la velocidad de la luz (2.08×10^8 m/s). El microscopio JEOL 2010 está adaptado con un detector de SiLi para realizar análisis químico elemental (EDS) con resolución de 4 eV, además de un detector para realizar análisis en contraste Z (HAADF). La caracterización estructural y química de los materiales viene al interpretar las diferentes interacciones que se generan entre el haz de electrones y la muestra.

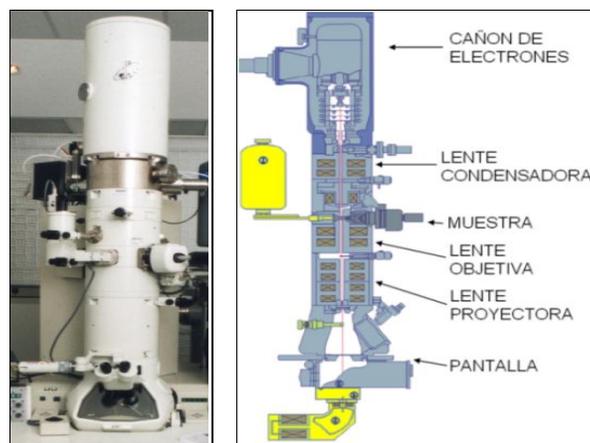


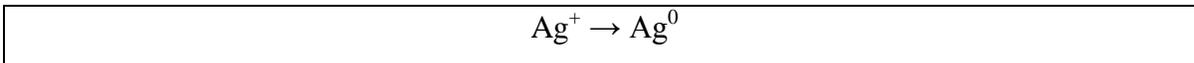
Figura 21.- Microscopio electrónico de Transmisión JEOL 2010.

3.2 MÉTODOLÓGÍA

Las razones por las cuales fue seleccionado el método de Biosíntesis han sido explicadas con mayor detalle en el primer capítulo, por ello, se recuerda que además de ser amigable con el ambiente, tiene un bajo costo y su aplicación puede realizarse en un breve lapso de tiempo.

A continuación se presenta un modelo del proceso de Bio-reducción entre la molécula en solución del Ácido tánico ($C_{76}H_{52}O_{46}$) y el Nitrato de plata ($AgNO_3$) en solución:

El aumento de la actividad en la superficie en cada molécula facilita la reducción de la plata:



Y se puede representar por el siguiente esquema:

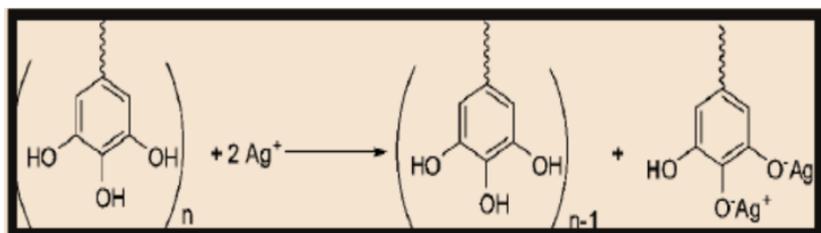
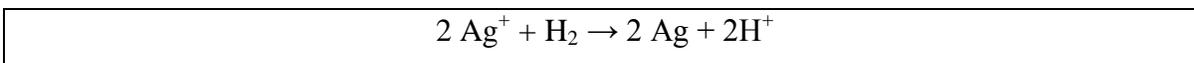


Figura 22. Interacción entre el ion de Ag^+ y la forma fenólica de los anillos aromáticos de la molécula del ácido tánico ^[66].

El metal de plata forma un producto intermedio entre Ag^+ ($C_{76}H_{52}O_{46}$), a partir del cual la oxidación del ácido tánico modifica su estructura. Los iones de plata Ag^+ se reducen Ag^0 seguidos por coalescencia o unión de los átomos de Ag debido a la estabilización del sistema, y así se forman las nanopartículas.

Asimismo, en un caso sencillo se puede decir que el ácido tánico presenta una oxidación parcial, en donde los grupos hidroxilos OH son remplazados por Oxígenos y los H conducen a la formación de las nanopartículas de Ag, mediante la siguiente reacción ^[66]:



En la Figura 21 se muestra el proceso de síntesis esquemáticamente:

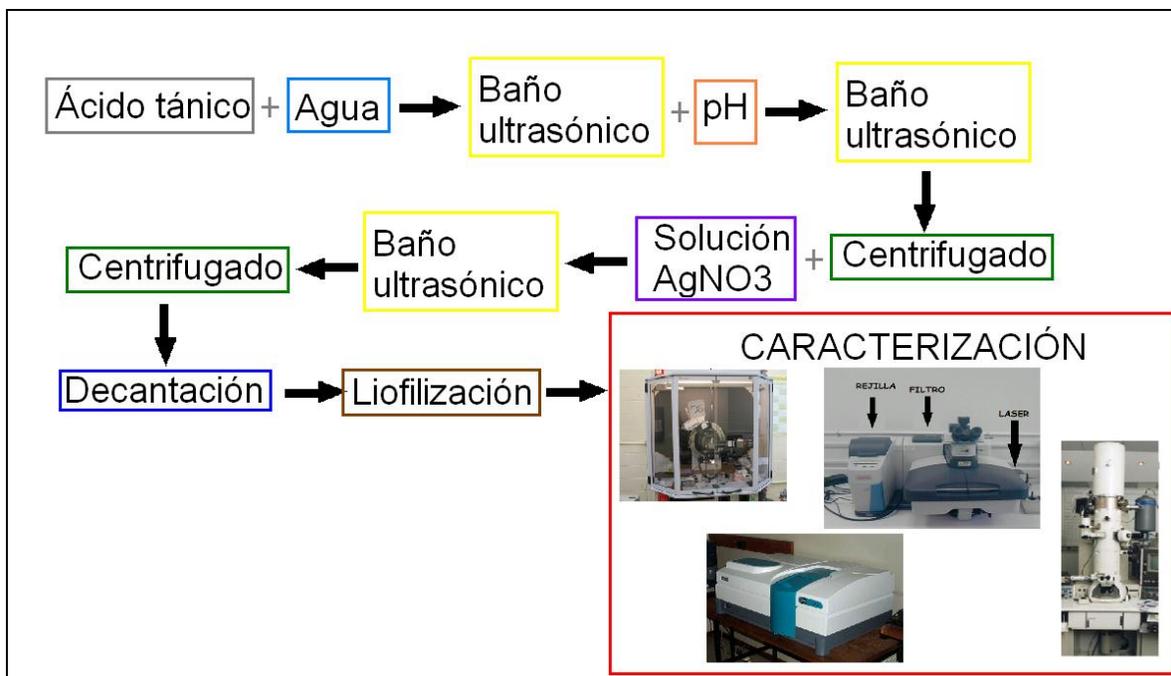


Figura 23.- Método de síntesis.

3.2.1. TRATAMIENTO “SIMPLE”

La síntesis de las nanopartículas metálicas de Ag se lleva a cabo de la siguiente manera:

- 1) Primeramente se realiza una solución acuosa del ácido tánico con agua destilada a la concentración molar deseada ($0.45 \times 10^{-3} \text{M}$). Las concentraciones de ácido tánico así como la de Nitrato de plata fueron elegidas a las molaridades indicadas, debido a que en el trabajo reportado por X.Tian et al ^[67] dichas concentraciones mostraron resultados de importancia. Inmediatamente después, se lleva a cabo un primer baño ultrasónico por 15 minutos con el fin de tener una solución homogénea.
- 2) El siguiente paso es estabilizar el valor del **pH=11** de la solución acuosa, ya que con este valor se han encontrado los mejores resultados en la síntesis de dichas partículas como lo muestra Tavera et al. ^[68], para lo cual se utiliza una solución de NaOH a una concentración molar de 0.5 M. Posteriormente, se realiza un segundo baño ultrasónico por 15 minutos seguido de un proceso de centrifugado a 5000 rpm por 15 minutos.

- 3) En tercer lugar se realiza una solución coloidal de Nitrato de plata AgNO_3 a una concentración molar de $3 \times 10^{-3} \text{ M}$ y se mezclan las soluciones del Ácido Tánico con la segunda solución, seguida de un baño ultrasónico por 20 minutos para homogeneizar la solución final.
- 4) Por último, se lleva a cabo un segundo proceso de centrifugado a 5000 rpm por 20 minutos con el fin de tener los metales pesados en el fondo del recipiente, seguido por una decantación de la solución.

Obtenidas las soluciones acuosas finales, se procede a congelar las muestras con ayuda de nitrógeno líquido para liofilizarlas (ver Figura 24), obteniendo así las muestras en estado sólido y posteriormente caracterizar las muestras.

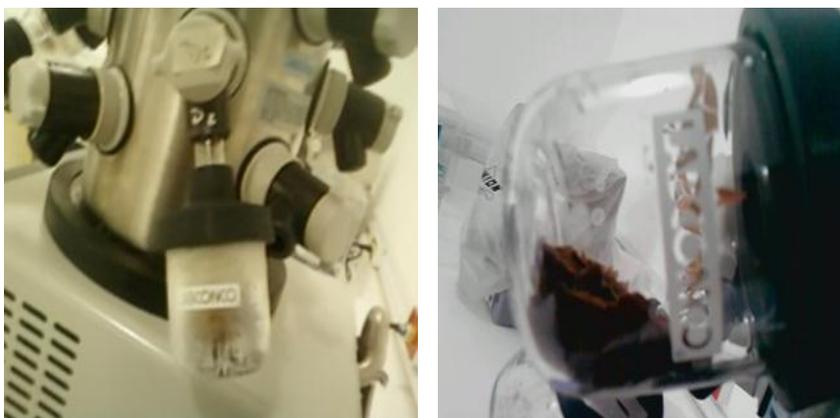


Figura 24.- PROCESO DE LIOFILIZAR a) Muestra congelada (inicio), b) Muestra final.

3.2.2. TRATAMIENTO “DILUCIÓN”

En este tipo de tratamiento se llevan a cabo los primeros cuatro pasos que en el caso del tratamiento “normal”. Después de realizar esos cuatro pasos, el quinto paso es decantar la mitad de la solución final y agregar nuevamente la misma cantidad de agua destilada. Este paso se repite 1, 2, y 3 veces dependiendo si la muestra se llama “Dilución 1”, “Dilución 2” o “Dilución 3”. Por último se prosigue a congelar las soluciones finales con nitrógeno líquido y posteriormente liofilizar.

3.2.3. TRATAMIENTO “GOTEO”

- 1) Se realiza una solución acuosa del ácido tánico con agua destilada a la concentración molar deseada ($0.45 \times 10^{-3} \text{ M}$). Inmediatamente después, se lleva a

cabo un primer baño ultrasónico por 15 minutos con el fin de tener una solución homogénea.

- 2) Se estabiliza el valor del **pH=11** de la solución acuosa con solución de NaOH a una concentración molar de 0.5 M. Posteriormente, se realiza un segundo baño ultrasónico por 15 minutos seguido de un proceso de centrifugado a 5000 rpm por 15 minutos.
- 3) En tercer lugar se realiza una solución coloidal de Nitrato de plata AgNO_3 a una concentración molar de **3×10^{-3} M**, se mezclan las dos soluciones por “GOTEO”, seguida de un baño ultrasónico por 20 minutos para homogeneizar la solución final.
- 4) Por último, se lleva a cabo un segundo proceso de centrifugado a 5000 rpm por 20 minutos con el fin de tener los metales pesados en el fondo del recipiente, seguido por una decantación de la solución.
- 5) Se congela la solución final y se prosigue a liofilizar dicha muestra.

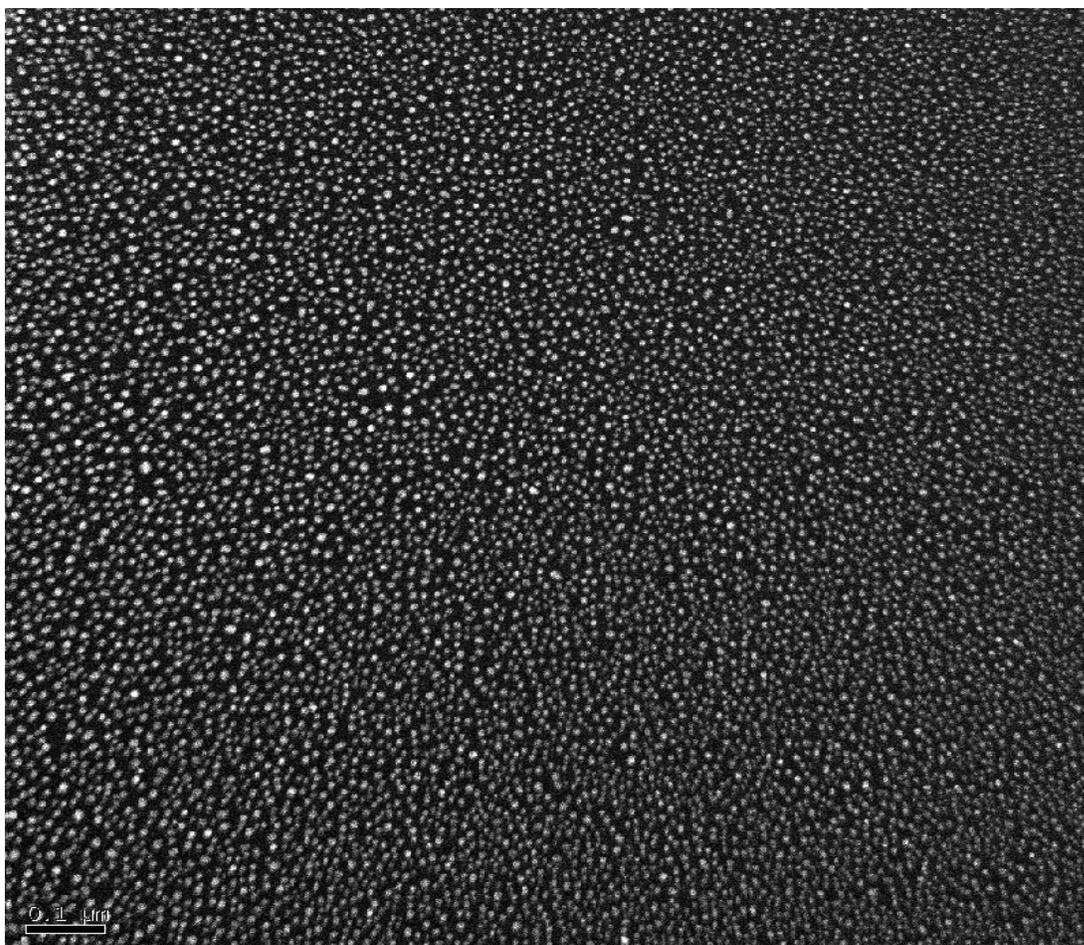
En la tabla VI se observan las 13 muestras que fueron sintetizadas en éste trabajo, así como el tipo de tratamiento al que fue sometida cada una de las muestras, también se observan las concentraciones de ácido tánico, nitrato de plata y por último la relación que existe entre éstas últimas.

MUESTRA	TRATAMIENTO	CONCENTRACIÓN ÁCIDO TÁNICO (M)	CONCENTRACIÓN AgNO_3 (M)	AgNO_3 /ÁCIDO TÁNICO
1	Simple	0.45×10^{-3}	3×10^{-3}	6.66
2	Simple	0.15×10^{-3}	3×10^{-3}	20

3	Simple	0.225×10^{-3}	3×10^{-3}	13.33
4	Simple	0.9×10^{-3}	3×10^{-3}	3.33
5	Simple	1.35×10^{-3}	3×10^{-3}	2.22
6	Simple	0.45×10^{-2}	3×10^{-3}	0.66
7	Simple	0.45×10^{-3}	1.5×10^{-4}	0.33
8	Dilución (1)	0.45×10^{-3}	3×10^{-3}	6.66
9	Dilución (2)	0.45×10^{-3}	3×10^{-3}	6.66
10	Dilución (3)	0.45×10^{-3}	3×10^{-3}	6.66
11	Dilución (3) + 2 veces	0.9×10^{-3}	3×10^{-3}	3.33
12	Simple + Goteo	0.45×10^{-3}	3×10^{-3}	6.66
13	Goteo + Dilución (3)	0.45×10^{-2}	3×10^{-3}	0.66

TABLA VI. Variación en la reacción y concentraciones de las muestras.

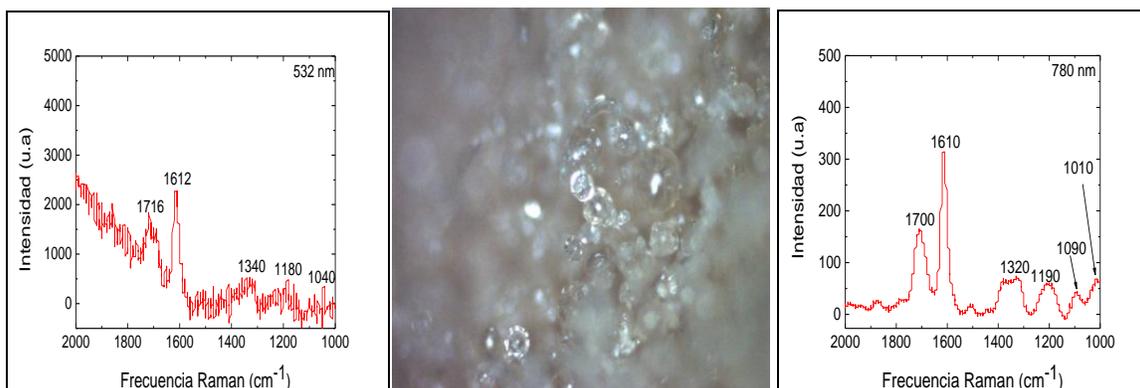
CAPÍTULO 4



RESULTADOS

A continuación se presenta primeramente la caracterización de reactivos afín de verificar su pureza. Se realizó, un estudio por espectroscopia Raman de algunos materiales comerciales que en el análisis, por difracción de RX aparecieron en las muestras. Se midió el espectro del ácido tánico $C_{76}H_{52}O_{46}$ marca Sigma Aldrich > 99% con un láser de

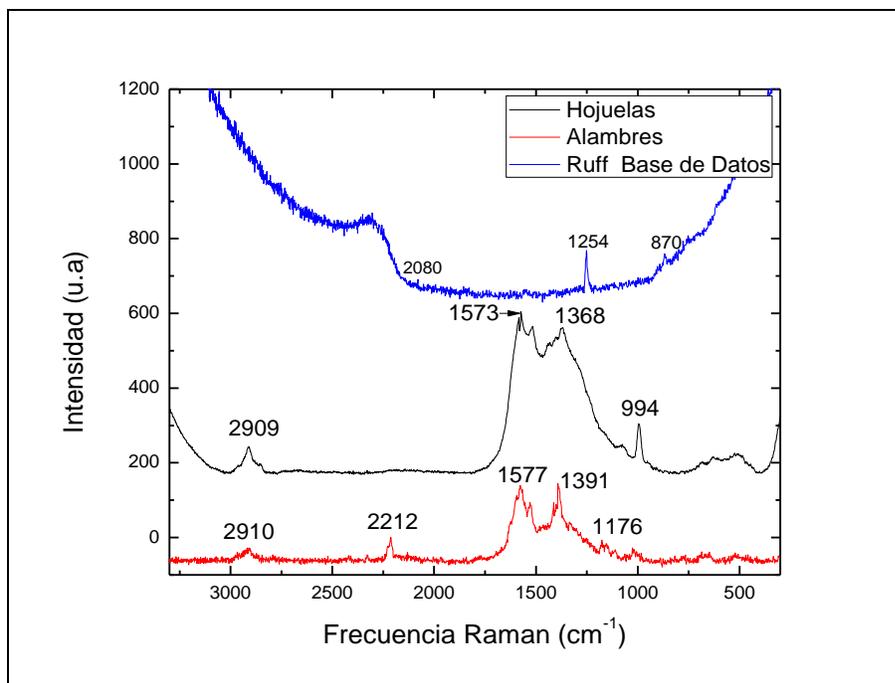
longitud de onda de 780 nm, con un tiempo de exposición de 10 segundos a una potencia de 8mW, la cual representa un 57 % de su capacidad. Inmediatamente después se realizó la medición del espectro con el laser de 532 nm con un tiempo de exposición de 5 segundos y una potencia de 5mW. (Ver Gráfica 2).



Gráfica 2. Espectros Raman del ácido tánico con laser de 532 y 780 nm.

En los espectros Raman correspondiente al ácido tánico, Gráfica 2, se observan los picos en las frecuencias [cm^{-1}]: (1700,1716), (1610,1612), (1320,1340) y (1180,1190) para los lasers de 780 y 532 nm respectivamente. Los picos en (1700,1716) [cm^{-1}] son debidos a los dobles enlaces C=O y al grupo COO, mientras que los picos correspondiente a (1610-1612) [cm^{-1}] se relacionan con el doble enlace del anillo aromático entre carbonos C=C ^[69,70]. Por otro lado, se puede observar que la señal del espectro Raman del ácido tánico es casi 10 veces más intensa cuando se utilizó el láser de 532 nm en comparación con el láser de longitud de onda de 780 nm. Sin embargo se puede decir que los picos característicos se encuentran prácticamente en las mismas frecuencias.

En el caso de la plata en hojuelas de la marca Ventron M6N y plata en alambres de la marca Fischer Scientific Company, los resultados se muestran en la Gráfica 3.

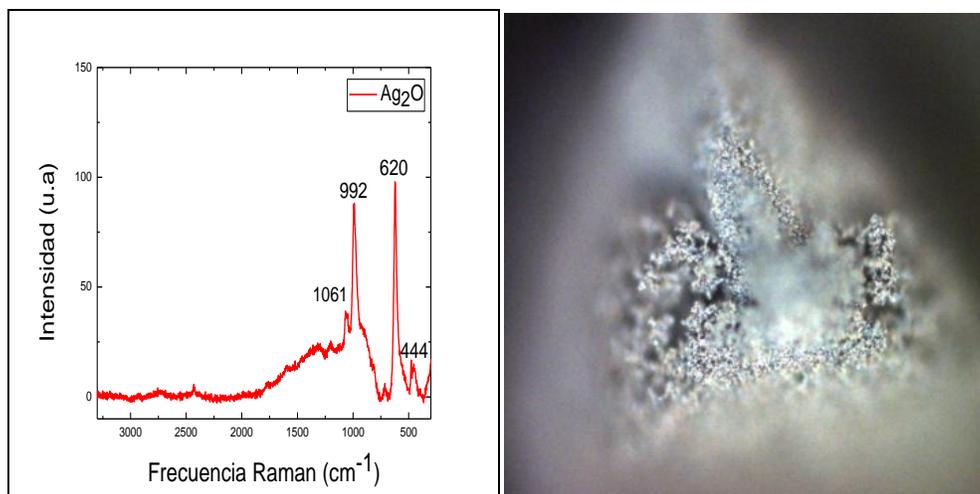


Gráfica 3. Espectro Raman de Plata Ag en Alambres, Hojuelas, base de datos RUFF.

De los espectros Raman anteriores, se pueden identificar los picos en [cm⁻¹]:

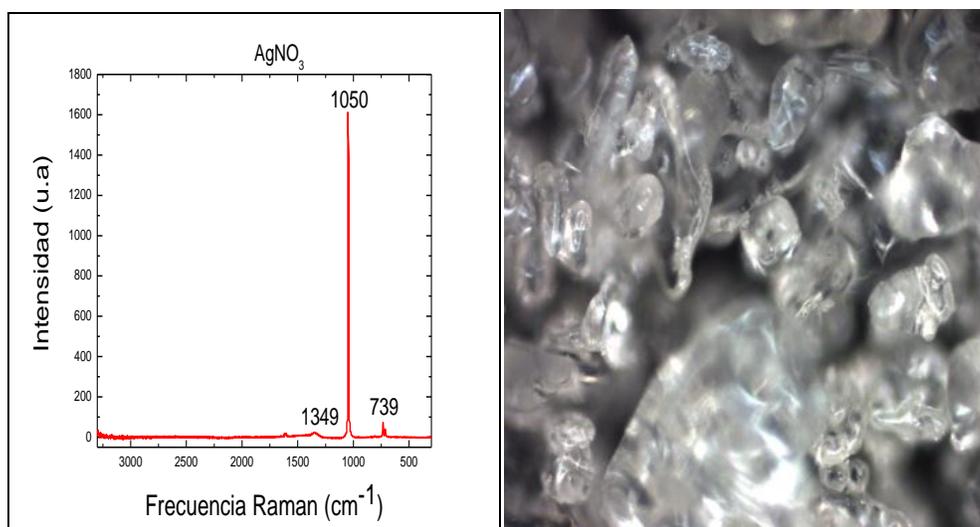
- (Ag) Hojuelas: 2909, 1573, 1517, 1368, 994, 624 y 510
- (Ag) Alambres: 2910, 2212, 1577, 1391 y 1176
- (Ag) Base de datos RUFF^[71]: 2080, 1254 y 870

Por otro lado, también se midió el óxido de plata (Ag₂O) marca Holis 23 SPEX Industries, Gráfica 4; nitrato de plata AgNO₃ marca Sigma Aldrich, Gráfica 5; y finalmente se obtuvo el espectro Raman del nitrato de sodio (NaNO₃), Gráfica 6 obteniendo dicho espectro Raman de la base de datos (RUFF).



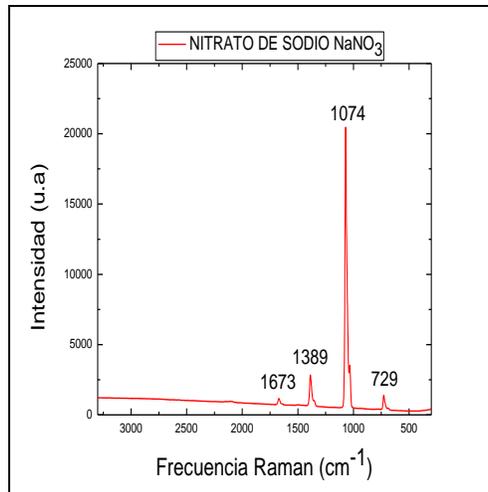
Gráfica 4. *Izquierda, Espectro Raman de Óxido de Plata Ag_2O . Derecha imagen de la zona analizada.*

La Gráfica número 4 fue medida con un láser de longitud de onda de 532 nm, tiempo de exposición igual a 10 segundos con una potencia del láser de 3mW. Los picos medidos relacionados al óxido de plata (Ag_2O) se encuentran en las siguientes frecuencias: (1061, 992, 620,444) [cm^{-1}].



Gráfica 5. *Izquierda, Espectro Raman de Nitrato de Plata $AgNO_3$. Derecha imagen de la zona analizada.*

En el espectro Raman del nitrato de plata, Gráfica 5, se observan los picos: 1349 cm^{-1} el cual es correspondiente al ion nitrato (NO_3^-), y en 1050 cm^{-1} y 739 cm^{-1} correspondiente al par Ag^+ , NO_3^- [2].



Gráfica 6. Espectro Raman de nitrato de Sodio NaNO₃^[71].

En la Gráfica 6 se observan cuatro picos característicos al Nitrato de sodio en las siguientes frecuencias: 1673, 1389, 1074, 729 [cm⁻¹]. De los cuales el pico en 1389 cm⁻¹ se relaciona con el ión nitrato (NO₃⁻), mientras que los picos en (1074 y 729) [cm⁻¹] se relacionan con el par (Na⁺), (NO₃⁻).

Como se presentó en el capítulo 3 tabla 2, para la preparación en las 13 muestras sintetizadas, se llevó a cabo una variación de la concentración del agente reductor (ácido tánico) a temperatura ambiente. En la muestra número 7 se modificaron las concentraciones del ácido tánico así como del AgNO₃. Las muestras numero 8, 9, 10 se diluyeron 1, 2, y 3 veces respectivamente con objeto de obtener las mejores condiciones en la formación de las nanopartículas de Ag y Ag_xO_y. Las soluciones precursoras de las muestras 12 y 13 se mezclaron por goteo, con la finalidad de observar la nucleación y crecimiento de las nanopartículas.

Durante la caracterización, los espectros Raman de las 13 muestras sintetizadas en este trabajo fueron medidos en el rango de (50-3500) cm⁻¹, y se indica en cada una de las muestras el tiempo de exposición y la potencia del láser utilizado. Por otro lado, los patrones de difracción de RX fueron medidos de (6.5°-110°) en valores de 2θ con un tamaño de paso de 0.039° y utilizando la longitud de onda del cobre CuKα = 1.5456 Å. En el caso del microscopio electrónico, el voltaje de aceleración fue de 200 KV. Por último,

los espectros de absorbancia en el UV-Visible-NIR se midieron en un rango de (350-850) nm con un paso de 1 nm, medidos cada 10 minutos.

Los resultados obtenidos se muestran a continuación:

4.1. Muestra 1 con Tratamiento “Simple”.

Durante la síntesis de la muestra 1 se mezclaron las soluciones de ácido tánico (0.45×10^{-3} M), con la solución de AgNO_3 (3×10^{-3} M). La solución resultante Figura 25, que es de color fuerte pero presenta una cierta transparencia, se liofilizó hasta obtener un polvo con el cual se realizó la caracterización.

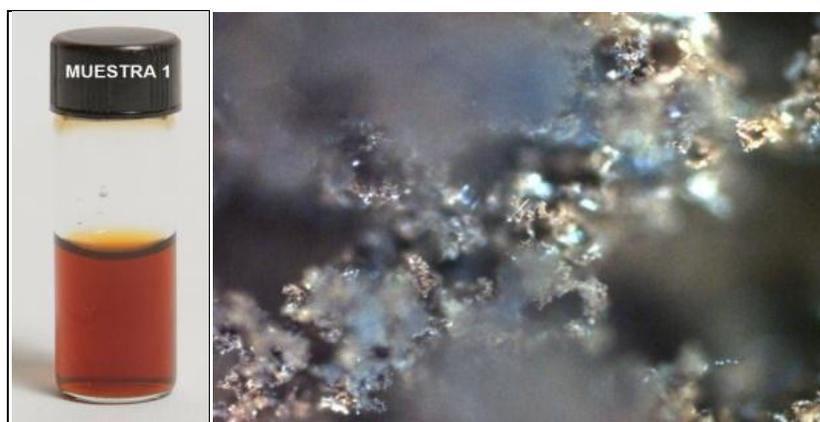
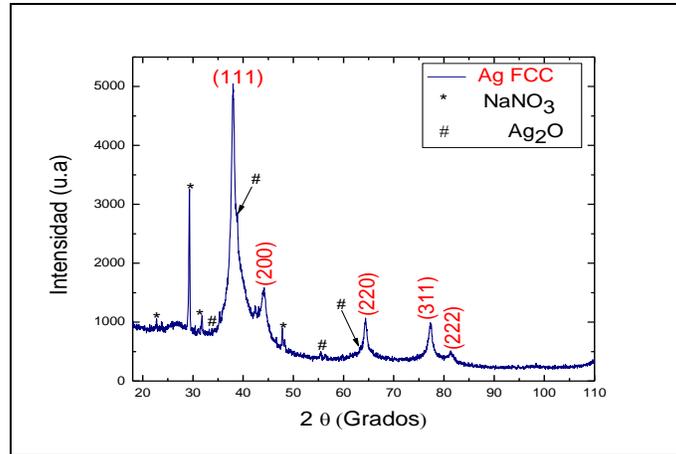


Figura 25.- Muestra 1. Izquierda en solución. Derecha en estado sólido.

4.1.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X

En la Gráfica 7 se muestra el espectro de difracción de RX, donde se pueden observar picos de difracción en 37.96° , 44.19° , 64.37° , 77.29° y 81.30° para valores de 2θ , los cuales corresponden a los planos cristalográficos (111), (200), (220), (311) y (222), para una estructura FCC de plata ^[72]. Con estos datos y con la ayuda de la ecuación de Scherrer (ecuación 3, Capítulo 2) se encuentra para este caso, que para una $\lambda=1.5406 \text{ \AA}$, y una $\beta =0.014$ un tamaño promedio de cristal de $10\pm 2 \text{ nm}$, la incertidumbre representa la desviación estándar del promedio de los picos analizados.

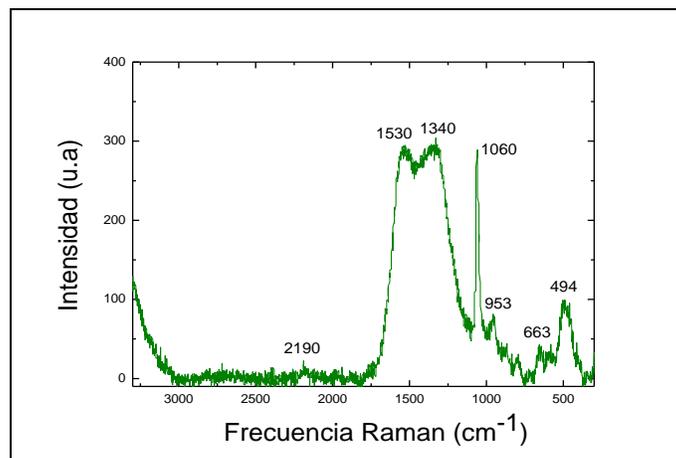


Gráfica 7. Difracción de RX.

Adicionalmente a la formación de las nanopartículas de plata se observa en la Gráfica 7 la formación de una segunda fase cristalina de un compuesto llamado Nitratina ó nitrato de sodio (NaNO₃)^[73]. Y una tercera fase del Oxido de plata (Ag₂O) con estructura hexagonal^[74].

4.1.2 ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL RAMAN

En la Gráfica 8 se presenta el espectro Raman, el cual se midió con un tiempo de exposición de 8 segundos y una potencia del láser de 1.1 mW.

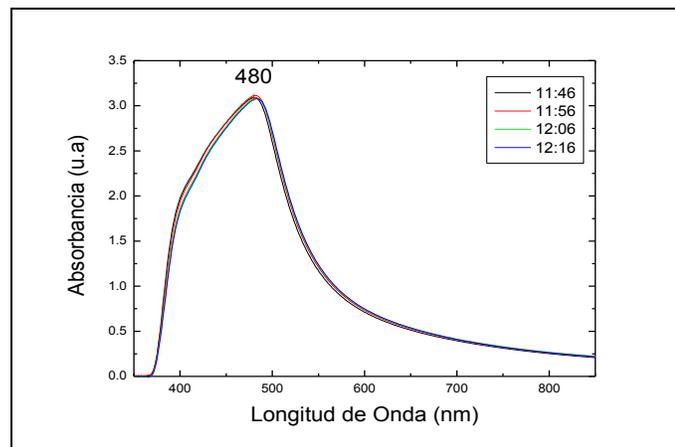


Gráfica 8. Espectro Raman, Muestra 1.

En el espectro Raman se pueden observar los picos medidos que son relacionados con la formación de nanopartículas de plata y óxidos de plata están en 2190, 1530, 1340, 1060, 953, 663 y 494 [cm⁻¹].

4.1.3 ESPECTROSCOPIA UV-VISIBLE-NIR DE ABSORCIÓN ELECTRÓNICA.

En la Gráfica 9 se observa el espectro de absorbancia, en el cual se aprecia el pico máximo correspondiente al plasmón de superficie en una longitud de onda de 480 nm, dicho plasmón se encuentra recorrido hacia el infrarrojo con respecto al publicado (420 nm) por Xuelin Tian et al. Característico de nanopartículas esféricas de Ag ^[67], dicho corrimiento se debe a la presencia de óxidos así como a una variedad de morfologías (esferas, esferoides, cubos, icosaedros, prismas triangulares, nanobarras, etc.) y diferentes tamaños. También se observa un ancho medio de 100.24 nm. Los espectros que fueron tomados cada 10 minutos muestran un ligero aumento en la intensidad, lo cual indica que las partículas están creciendo lentamente.



Gráfica 9. Evolución en el tiempo del espectro de absorbancia.

4.1.4 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN.

En la Figura 26A) se muestra una imagen de alta resolución de una las partículas encontradas, mientras que en la Figura 26B) se muestra la *Transformada Rápida de Fourier* (FFT) del área seleccionada en dicha partícula. Con la FFT se pudo determinar la estructura de la nanopartícula, por lo que, con la ayuda del software “Diffraction Patterns Indexing Program” (DPIP) ^[75] para este caso y para las analizadas en las siguientes muestras, se obtuvieron las distancias interplanares $d_1=2.33\text{Å}$ y $d_2=2.21\text{Å}$, con un ángulo entre planos $\theta_{1,2}=86.3^\circ$, lo cual nos indica que esta partícula corresponde a una estructura *Ag₂O hexagonal* ^[79] con un grupo espacial P3m1 (164) cuyos planos cristalográficos son (1 0 1) y (0 1 -1) orientada en un eje de zona [-1 1 1]. En la Figura 26C) muestra una

imagen en baja amplificación, en donde pueden observarse un gran número de partículas todas ellas más o menos del mismo tamaño y con una forma casi esférica.

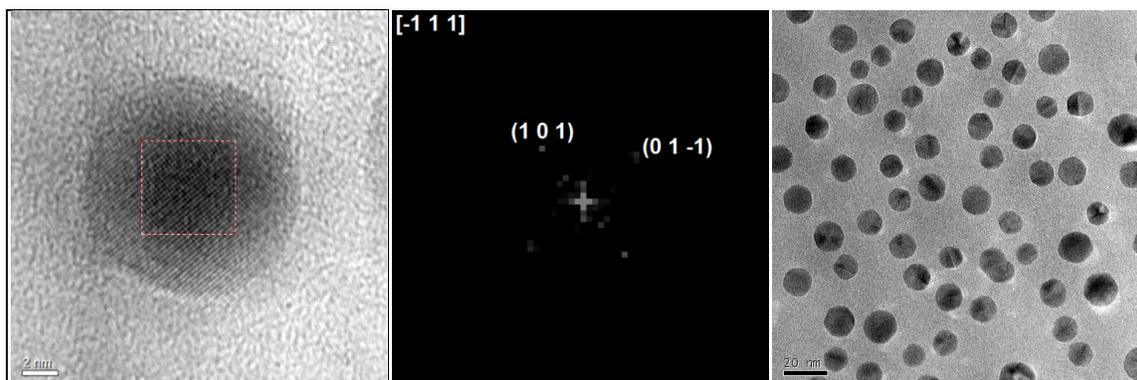


Figura 26. A) Alta resolución, B) FFT. C) Imagen en campo claro.

Por su parte, en la Figura 27A) se muestra una imagen en campo claro a baja amplificación, de donde se obtuvo un análisis de Rayos X (EDS), Figura 27B), en el cual se observa la presencia de oxígeno y plata con porcentaje atómico de Ag=32.5% y O=51.45%. El pico de Cu corresponde a la rejilla que se utilizó para depositar el material y estudiarlo en el microscopio. El porcentaje atómico de Si=3.55% puede deberse al polvo que existe en el ambiente, mientras que la señal de sodio Na con porcentaje atómico de 12.51 % es debido a la nitrata mientras que el pico del nitrógeno no es detectado ya que en ésta técnica sólo se pueden detectar elementos con número atómico (Z) mayores a 9.

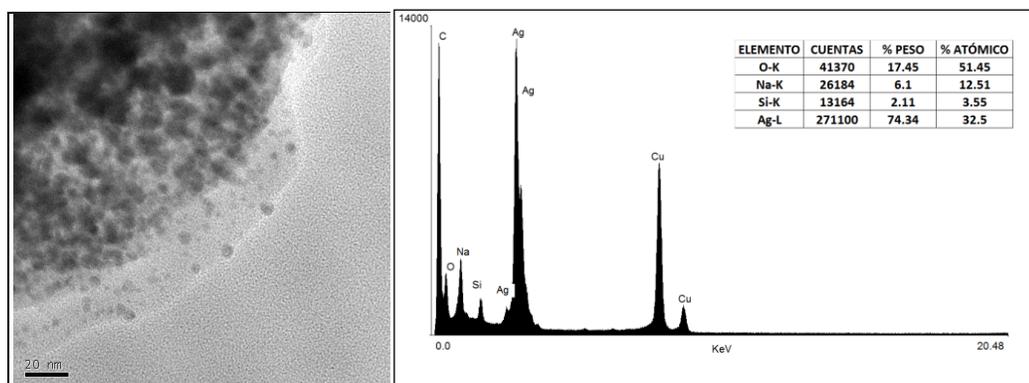
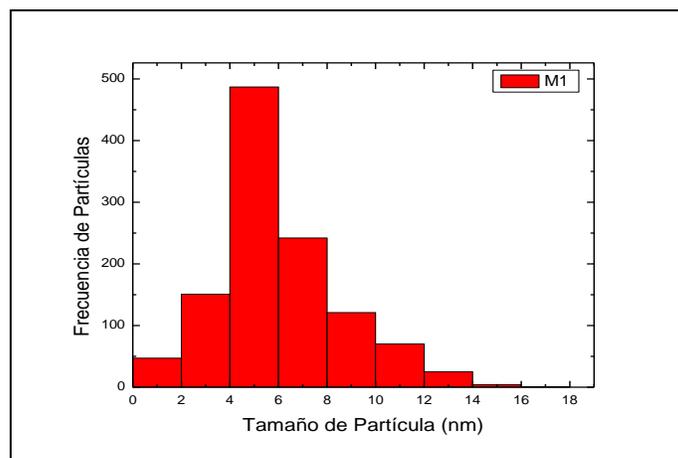


Figura 27. A) Campo claro. B) Análisis químico.

De una serie de imágenes de baja amplificación como la mostrada en la Figura 26C), se realizó el conteo y medición de tamaños de las nanopartículas, para el cual tanto en este caso como en los de las siguientes muestras, se utilizó como instrumento de conteo

el programa “ImageJ 1.45e3”. En la Gráfica 10 se muestra el histograma obtenido a partir de un conteo total de 1148 partículas, donde puede observarse que el tamaño con mayor frecuencia es de 6 nm con una desviación estándar de ± 2.52 nm.



Gráfica 10. Histograma de tamaños.

4.2. Muestra 2 con Tratamiento “Simple”

En la síntesis de la muestra 2 se modificó la concentración de ácido tánico, utilizando ahora una tercera parte que en la muestra 1. Se mezclaron la solución de ácido tánico (0.15×10^{-3} M) con la solución de AgNO_3 (3×10^{-3} M). Las concentraciones de las soluciones precursoras se modificaron con respecto a la muestra 1 con tratamiento normal con el fin de encontrar mejores condiciones de dispersión y crecimiento de las nanopartículas. La solución resultante se liofilizó aproximadamente 65 horas hasta obtener un polvo. Una imagen de la solución y el material resultante se pueden observar en la Figura 28, donde hay que resaltar el cambio de intensidad en el color con respecto a la muestra 1 lo que indica que los procesos de dispersión y absorción cambiaron debido al tamaño y forma de los agregados. Posteriormente se liofilizó la muestra hasta obtener un polvo con el que se llevó a cabo la caracterización.

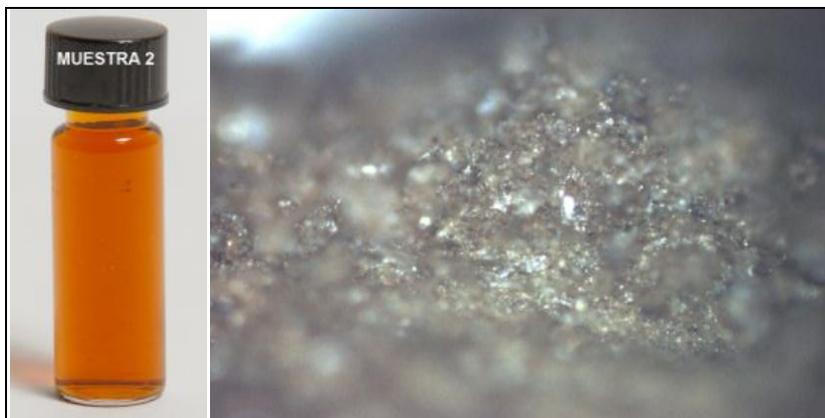
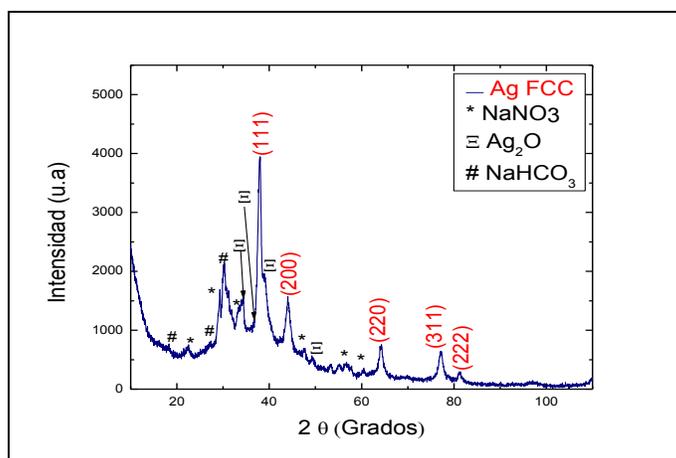


Figura 28.- Muestra 2. Izquierda en solución. Derecha en estado sólido.

4.2.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X

En la Gráfica 11 se muestran el patrón de difracción de RX correspondiente a la muestra 2 en polvos. Se pueden observar picos en 37.99° , 44.03° , 64.14° , 77.15° y 81.18° para valores de 2θ , asociados a los planos cristalográficos (111), (200), (220), (311) y (222), los cuales corresponden a una estructura FCC de plata ^[72].



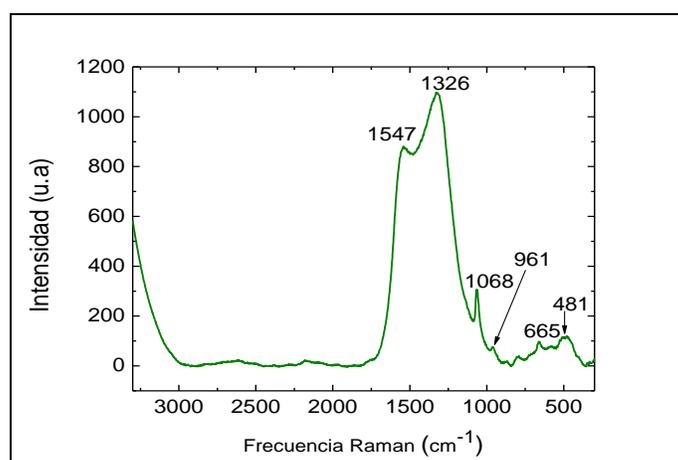
Gráfica 11. Difracción de RX, muestra 2.

El espectro de difracción de RX de la muestra 2 presenta la formación de cuatro fases cristalinas: la primera correspondiente a nanopartículas de plata con un ancho promedio de pico ($\beta=0.017$) y $\lambda=1.5406 \text{ \AA}$, calculando el tamaño promedio de cristal de $10\pm 2 \text{ nm}$ a partir de la formula de Scherrer, en donde la incertidumbre es la desviación

estándar del promedio de tamaños para los picos analizados; la segunda fase cristalina correspondiente a la de nitrato de Sodio (NaNO_3)^[73]; la tercera correspondiente al óxido de plata (Ag_2O)^[74] y la cuarta fase correspondiente a un compuesto llamado Nahcolita (NaHCO_3)^[76].

4.2.2 ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL RAMAN

En la Gráfica 12 se presenta el espectro Raman de la muestra 2, la cual fue medida con un láser de 532 nm, con un tiempo de exposición de 15 segundos y a una potencia de láser de 4.5 mW.



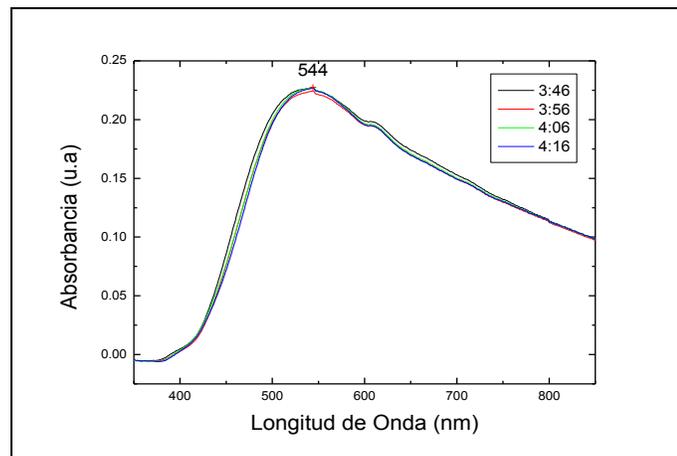
Gráfica 12. Espectro Raman, muestra 2.

En el espectro Raman de la muestra 2 se observan picos relacionados con la formación de nanopartículas de plata y sus óxidos en (1547, 1326, 1068, 961, 666 y 481) [cm^{-1}], donde la señal más intensa se encuentra en 1326 cm^{-1} que es característica de los compuestos que contienen al carbón, formándose un carbonato de plata en la superficie^[52] o por la presencia de NaHCO_3 detectado en RX.

4.2.3 ESPECTROSCOPIA UV-VISIBLE-NIR DE ABSORCIÓN ELECTRÓNICA.

En la Gráfica 13 se observa el espectro de absorbancia de la muestra 2, en el cual aparece bien definido el pico máximo correspondiente al plasmón de superficie en 544 nm. Observando un ancho de banda de 509.5 nm. Los espectros fueron tomados cada 10 minutos y muestran como aumenta la intensidad, señal que las partículas están creciendo. También se observa que los espectros presentan un corrimiento al infrarrojo en el pico del

plasmón, dicho corrimiento es indicativo de la presencia de óxidos y diferentes morfologías [77]



Gráfica 13. Evolución en el tiempo del espectro de absorción, muestra 2.

4.2.4 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN.

Las Figuras 29 A) y B) muestran una micrografía en alta resolución obtenida así como la FFT de la zona indicada, mientras que la Figura 31C) muestra otra de las partículas donde puede verse claramente que la forma isotrópica.

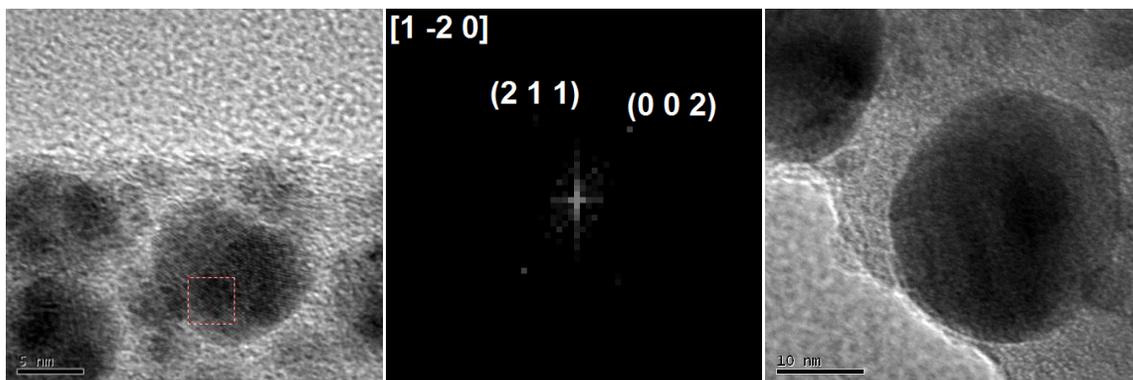


Figura 29. A) Alta ampliación, B) FFT. C) Imagen en campo claro. Muestra 2.

Al indexar la FFT se pudo determinar que las distancias interplanares son $d_1=2.28\text{Å}$ y $d_2= 2.38\text{Å}$ con un ángulo entre planos de $\theta_{1,2}=63.43^\circ$, las cuales corresponden a una estructura Ag_2O cúbica [78] con un grupo espacial Pn3m (224), con planos cristalográficos (2 1 1) y (0 0 2) respectivamente y que se encuentra orientada en un eje de zona [1 -2 0].

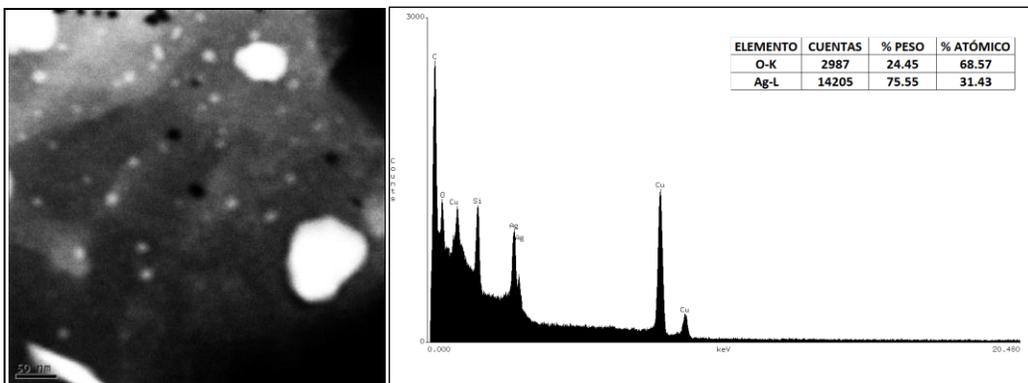
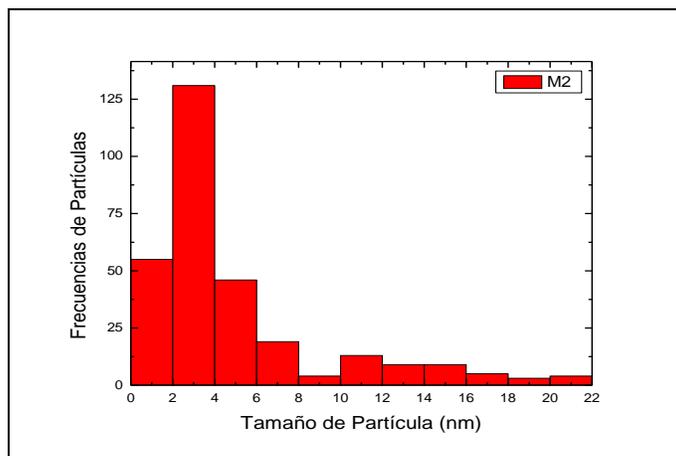


Figura 30. A) Imagen contraste Z. B) Análisis químico. Muestra 2.

En la Figura 30 se muestra la imagen de cual se obtiene un análisis de RX (EDS) donde se observa, que está presente un porcentaje atómico de Ag=31.43 % y O=68.57 %, lo cual nos indica la presencia de nanopartículas de óxido de plata.

De una serie de imágenes de baja amplificación, se realizó el conteo y medición de tamaños de las nanopartículas. Se presenta el histograma obtenido a partir del conteo de 298 partículas en total, en donde se puede observar que el tamaño medio de las partículas es de 4.88 nm con una desviación estándar de ± 4.37 nm.



Gráfica 14. Histograma, muestra 2.

4.3. Muestra 3 con Tratamiento Simple.

En la síntesis de la muestra 3 se modificó la concentración de ácido tánico, siendo la mitad que en la muestra 1. Las concentraciones fueron las siguientes: ácido tánico (0.225×10^{-3} M), y AgNO_3 (3×10^{-3} M). La solución final con un tonalidad oscura y aparentemente densa, Figura 31, la cual se liofilizó hasta obtener un polvo con el cual se caracterizó este material.

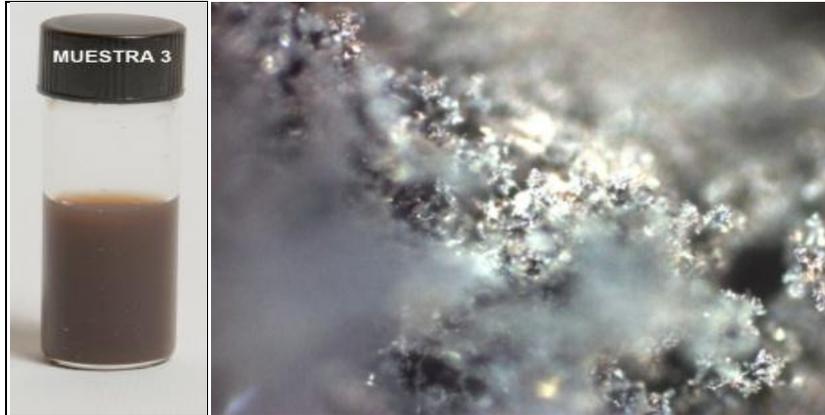
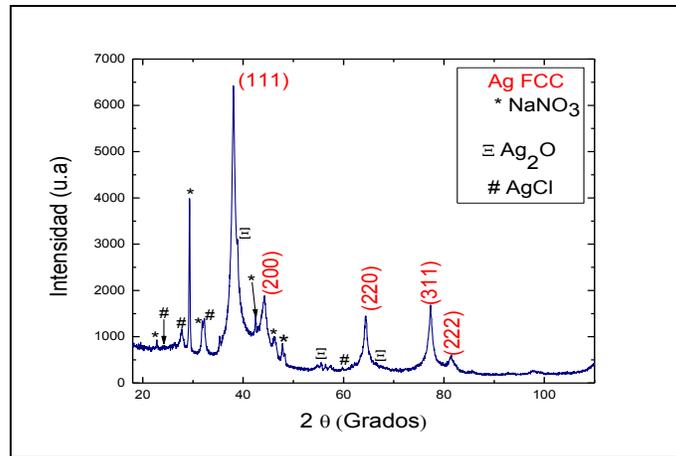


Figura 31.- Muestra 3. Izquierda en solución. Derecha en estado sólido.

4.3.1. DIFRACCIÓN DE RAYOS X

En la Gráfica 15 se muestra el patrón de difracción de RX correspondiente a la muestra 3 en polvos. Se pueden observar picos de difracción en 38.08° , 44.23° , 64.41° , 77.33° y 81.45° para valores de 2θ , asociados a los planos cristalográficos (111), (200), (220), (311) y (222), los cuales corresponden a la estructura FCC de plata ^[72]. Del análisis de los RX se encuentra que para una $\lambda=1.5406 \text{ \AA}$, y una $\beta =0.015$ se tiene un tamaño promedio de partículas de $10\pm 2 \text{ nm}$.

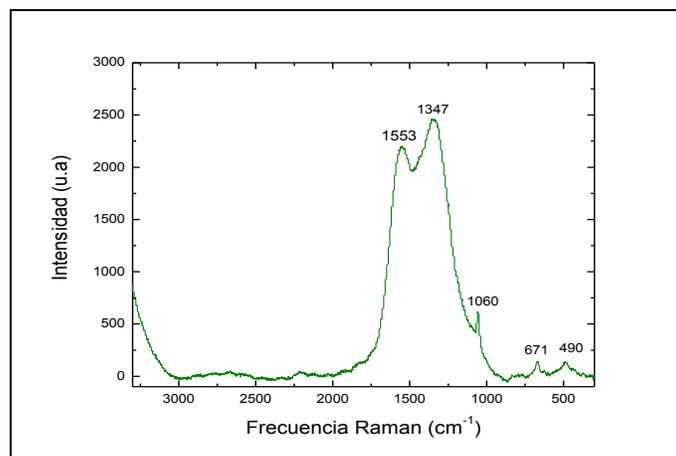


Gráfica 15. Difracción de RX, muestra 3.

También de la Gráfica 15 se observa la formación de una segunda fase cristalina correspondiente al nitrato de sodio (NaNO_3)^[73], una tercera fase correspondiente al Óxido de Plata (Ag_2O)^[74] y una cuarta fase correspondiente al cloruro de Plata (AgCl)^[79].

4.3.2. ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL RAMAN

En la Gráfica 16 se presenta el espectro Raman la cual fue medida con un láser de longitud de onda de 532 nm, con un tiempo de exposición de 8 segundos y una potencia de láser de 7 mW.



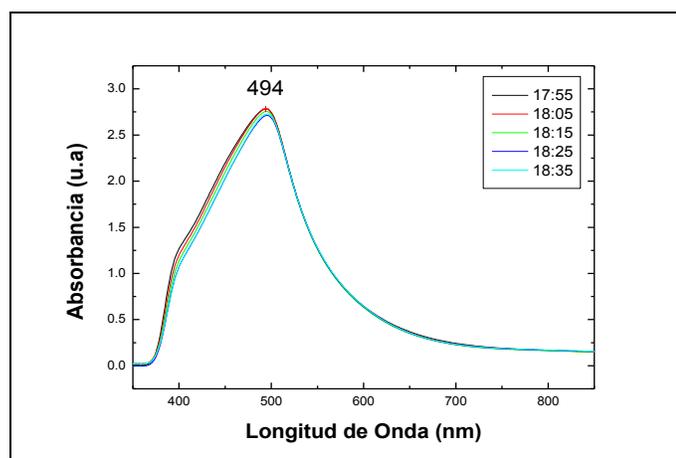
Gráfica 16. Espectro Raman, muestra 3.

En este espectro Raman se pueden observar picos relacionados con la formación de nanopartículas de Ag y Ag_xO_y en 1553, 1347, 1060, 934, 837, 671, 604, 490 y 424. [cm^{-1}],

donde la señal más intensa está en 1347 cm^{-1} y corresponde al carbonato de plata en la superficie ^[52].

4.3.3 ESPECTROSCOPIA UV-VISIBLE-NIR DE ABSORCIÓN ELECTRÓNICA.

La Gráfica 17 muestra el espectro de absorbancia, en el cual se aprecia el pico máximo correspondiente al plasmón de superficie en 494 nm, dicho pico se encuentra recorrido hacia el infrarrojo respecto al publicado en la literatura para nanopartículas esféricas ^[67]. Los espectros que fueron tomados cada 10 minutos muestran el crecimiento de las partículas. Se observa que el pico de plasmón correspondiente a la oscilación colectiva de los electrones muestra una asimetría y el ancho de banda correspondiente es 100.52 nm.



Gráfica 17. Evolución en el tiempo del espectro de absorbancia, muestra 3.

4.3.4. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN.

En la Figura 32A) se muestra una imagen de alta resolución de algunas de las partículas encontradas, mientras que en la Figura 32B) se muestra la transformada rápida de Fourier del área seleccionada. La Figura 32C) muestra una imagen de contraste Z donde puede verse como brillan las partículas metálicas.

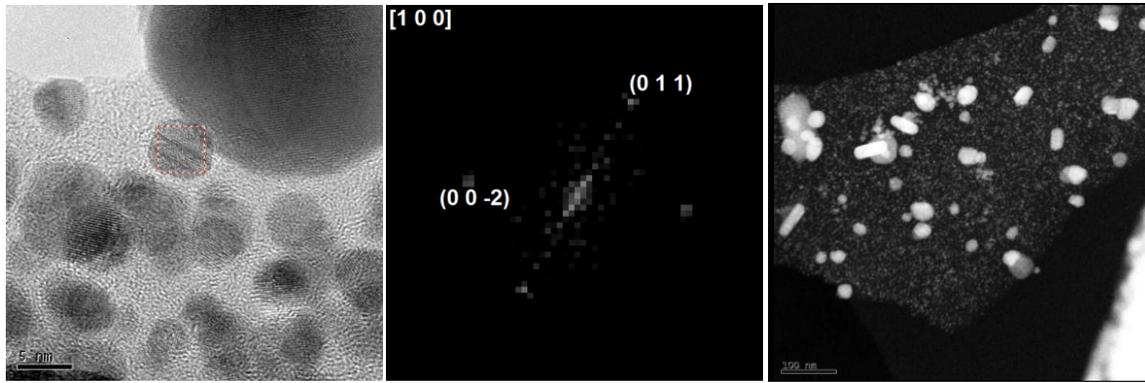


Figura 32. A) Alta resolución. B) FFT. C) Contraste Z. Muestra 3.

A partir de la FFT se pudo determinar la estructura de la nanopartícula, obteniendo como distancias interplanares $d_1=2.34\text{Å}$ y $d_2= 2.37\text{Å}$ con un ángulo entre planos de $\theta_{1,2}=67.07^\circ$, dichos datos corresponde a una estructura **Ag₂O hexagonal** [74] con un grupo espacial P3m1 (164), cuyos planos cristalográficos son (0 1 1) y (0 0 -2) y se encuentra orientada en un eje de zona [1 0 0].

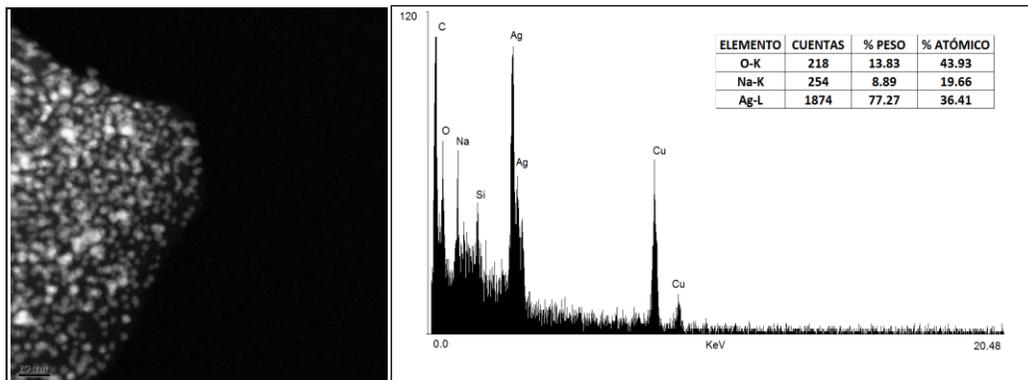
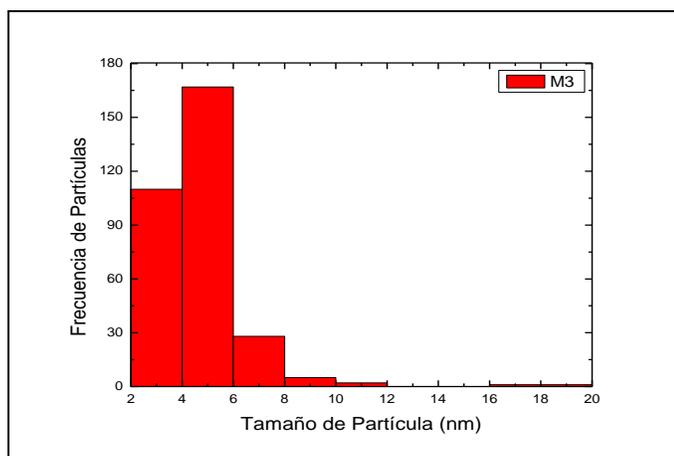


Figura 33. A) Contraste Z. B) Análisis químico elemental. Muestra 3.

En la Figura 33 se muestra la zona de donde se obtuvo un análisis de RX (EDS), donde se observa que existe un porcentaje atómico de Ag=36.41%, O=43.93% y Na=19.66 %, lo cual indica la presencia de partículas de óxido de plata. La señal de cobre que se observa en dicho análisis es debida a la rejilla en donde se coloca la muestra.

De una serie de micrografías de baja amplificación, se realizó el conteo y medición de tamaños de las nanopartículas. Se presenta un histograma, Gráfica 18, realizado a partir

del conteo de 314 partículas en total, en donde se puede observar que el tamaño medio de las partículas es de 4.7 nm con una desviación estándar de ± 1.72 nm.



Gráfica 18. Histograma, muestra 3.

4.4 Muestra 4 con Tratamiento Simple.

En la síntesis de la muestra 4 se modificó la concentración de ácido tánico, siendo el doble de la muestra 1. Las nuevas concentraciones son: ácido tánico (0.9×10^{-3} M) y AgNO_3 (3×10^{-3} M), obteniendo una solución final cuya tonalidad continua oscureciéndose resultado de los fenómenos de absorción y dispersión de la luz por las nanopartículas, Figura 34, la cual se liofilizó hasta obtener un polvo para su caracterización.

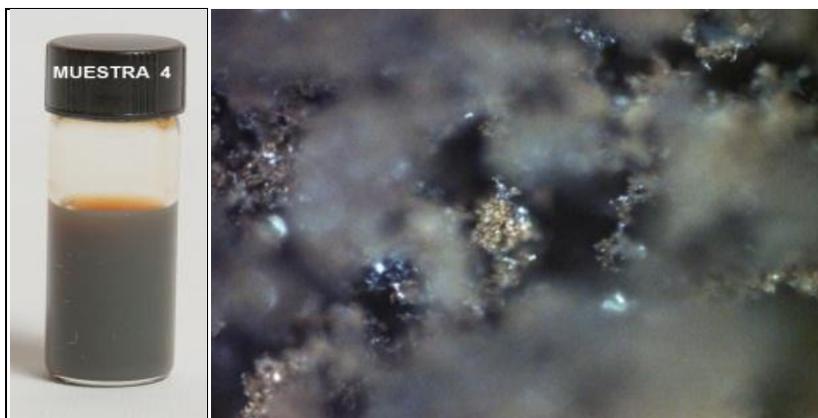
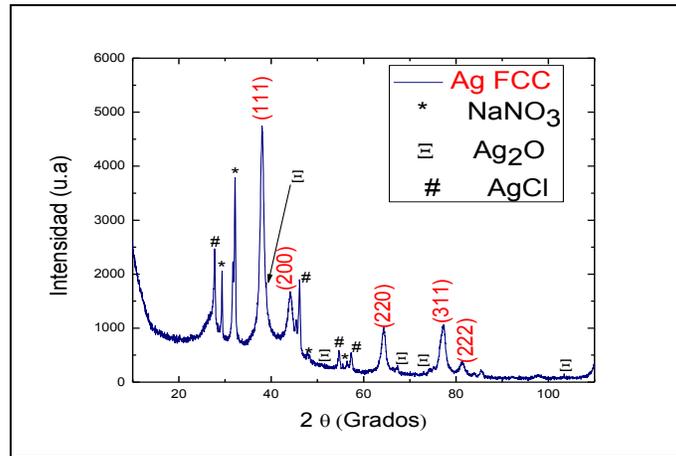


Figura 34.- Muestra 4. Izquierda en solución. Derecha en estado sólido.

4.4.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X

En la Gráfica 19 se muestra el patrón de difracción de RX correspondiente a ésta muestra. Se observan los picos en 38.02° , 44.14° , 64.36° , 77.23° y 81.41° para valores de 2θ , asociados a los planos cristalográficos (111), (200), (220), (311) y (222), que corresponden a una estructura FCC de plata ^[72].

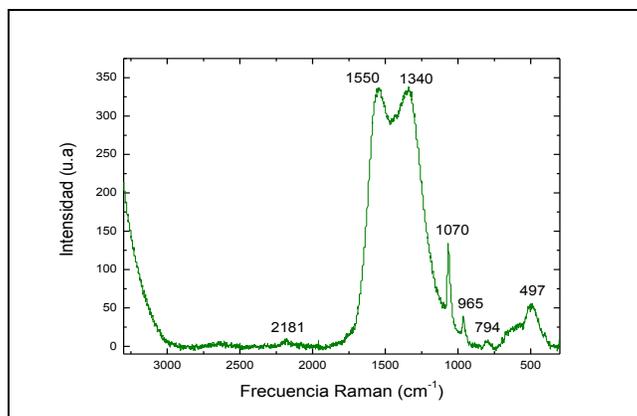


Gráfica 19. Difracción de RX, muestra 4.

También de la Gráfica 19 se observa la formación de cuatro fases cristalinas, la primera correspondiente a las nanopartículas de plata con un tamaño promedio de cristal de 9 ± 1 nm calculado a partir de la fórmula de Scherrer con una $\lambda=1.5406 \text{ \AA}$, y una $\beta=0.018$. La segunda corresponde al nitrato de sodio (NaNO_3) ^[73], la tercera correspondiente al óxido de plata (Ag_2O) ^[74] y la cuarta corresponde al cloruro de plata (AgCl) ^[79].

4.4.2 ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL RAMAN

En la Gráfica 20 se presenta el espectro Raman de la muestra 4 la cual fue medida con un láser de 532 nm, con un tiempo de exposición de 12 segundos y una potencia de láser de 10 mW.

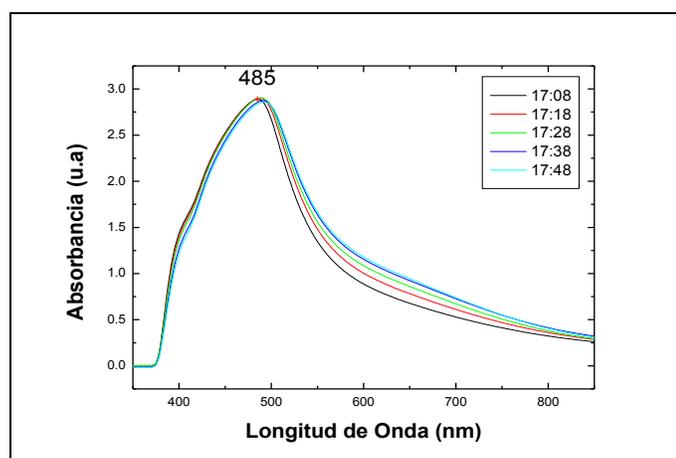


Gráfica 20. Espectro Raman, muestra 4.

En el espectro Raman se pueden observar picos relacionados con la formación de nanopartículas de plata y sus óxidos en 2181, 1550, 1340, 1070, 965, 812, 794, 660, 624, 490 y 447 [cm^{-1}]. Se observa que las señales más intensas son 1530 y 1340 [cm^{-1}] y prácticamente presentan la misma intensidad, dichas señales son asociadas con la presencia de carbono. ^[52]

4.4.3 ESPECTROSCOPIA UV-VISIBLE-NIR DE ABSORCIÓN ELECTRÓNICA.

En la Gráfica 21 se observa el espectro de absorbancia de la muestra 4, en el cual se aprecia el pico máximo correspondiente al plasmón de resonancia en 485 nm que presenta un corrimiento al infrarrojo respecto al publicado para NPS esféricas de Ag. Los espectros que fueron tomados cada 10 minutos muestran el crecimiento de las partículas. Se observa que el pico de plasmón presenta un ancho de banda de 152.5 nm.



Gráfica 21. Evolución en el tiempo del espectro de absorbancia, muestra 4.

4.4.4 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN.

En la Figura 35A) y B) se presentan la micrografía en alta resolución y la FFT de la zona señalada. Por su parte, en la Figura 35C) se presenta una micrografía en baja amplificación donde se observa una gran cantidad de nanopartículas.

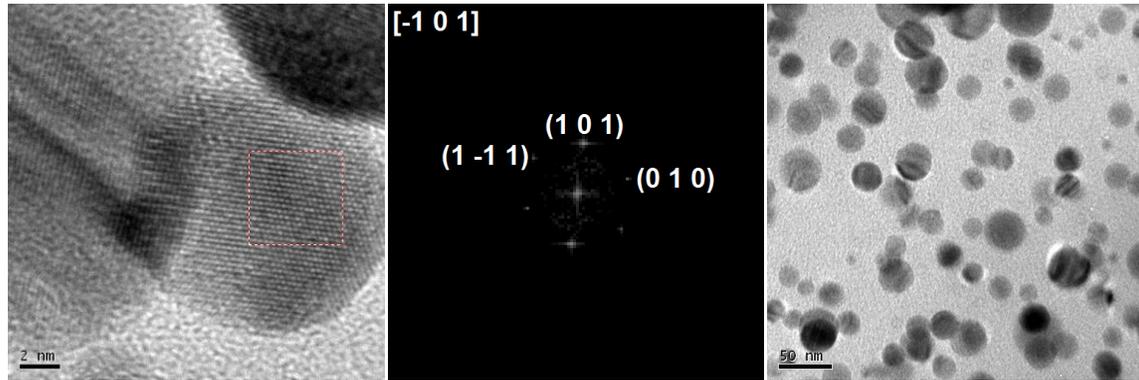


Figura 35. A) Imagen en alta resolución, B) FFT, C) Baja amplificación, muestra 4.

De la FFT se obtuvieron las distancias interplanares $d_1=2.69\ \text{Å}$, $d_2=2.60\ \text{Å}$ y $d_3=2.40\ \text{Å}$ con un ángulo entre planos de $\theta_{1,2}=66.78^\circ$ y $\theta_{2,3}=124.98^\circ$, lo cual corresponde a una estructura *Ag₂O hexagonal* [74] con un grupo espacial P3m1 (164), cuyos planos cristalográficos son $(1\ -1\ 1)$, $(1\ 0\ 1)$ y $(0\ 1\ 0)$ y se encuentra orientada en un eje de zona $[1\ 0\ 0]$.

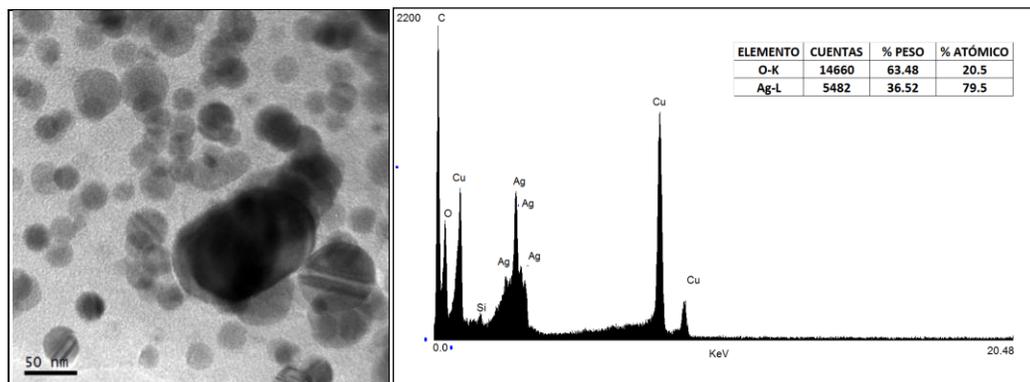
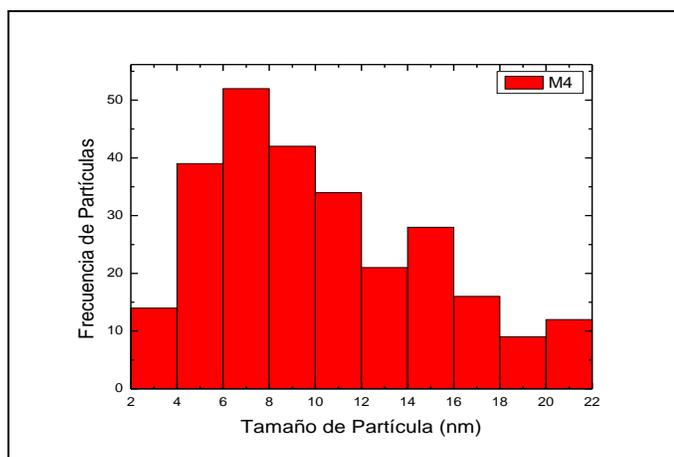


Figura 36. A) Imagen campo claro. B) Análisis químico, muestra 4.

En la Figura 36 se presenta una imagen sobre la cual se realizó un EDS, con el fin de verificar la formación de NPS de Ag, en donde se puede observar que la muestra 4 presenta un porcentaje atómico de $\text{Ag}=79.5\%$ y $\text{O}=20.5\%$. La señal de cobre que se observa en dicho análisis es debida a la rejilla en donde se coloca la muestra.

De una serie de micrografías de baja amplificación como la Figura 38C), se realizó el conteo y medición de tamaños de las nanopartículas. Se presenta un histograma, Gráfica 22, realizado a partir del conteo total de 267 partículas, en donde se puede observar que el tamaño promedio es de 10.3 nm con una desviación estándar de ± 4.66 nm.



Gráfica 22. Histograma, muestra 4.

4.5 Muestra 5 con Tratamiento Simple.

En la síntesis de la muestra 5 se modificó la concentración de ácido tánico, siendo 3 veces la concentración de la muestra 1. Las concentraciones finales fueron las siguientes: ácido tánico (1.35×10^{-3} M) y AgNO_3 (3×10^{-3} M). En la solución final, Figura 37, donde nuevamente el color cambia a un tono un poco más claro pero aún sigue siendo marrón, que suele ser característico de nanopartículas de Ag en solución ^[80], se liofilizó hasta obtener un polvo con el que se caracterizó el material. Es importante señalar que ésta muestra no se congeló inmediatamente después de realizada la síntesis por falta de nitrógeno líquido, transcurrieron 24 horas aproximadamente hasta que se congelara la muestra para después liofilizarla.

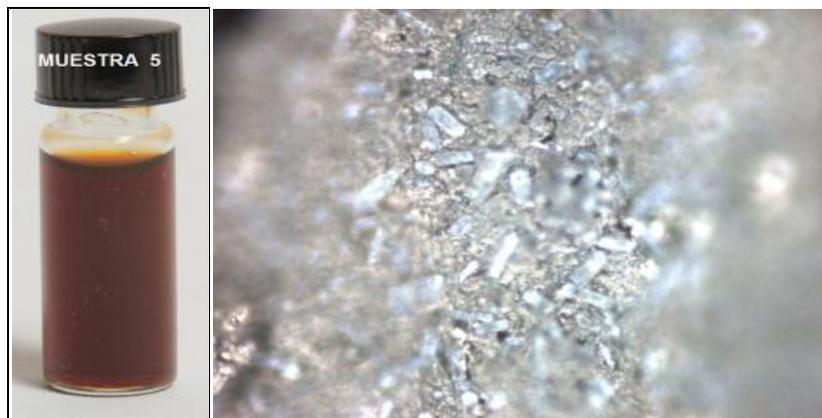
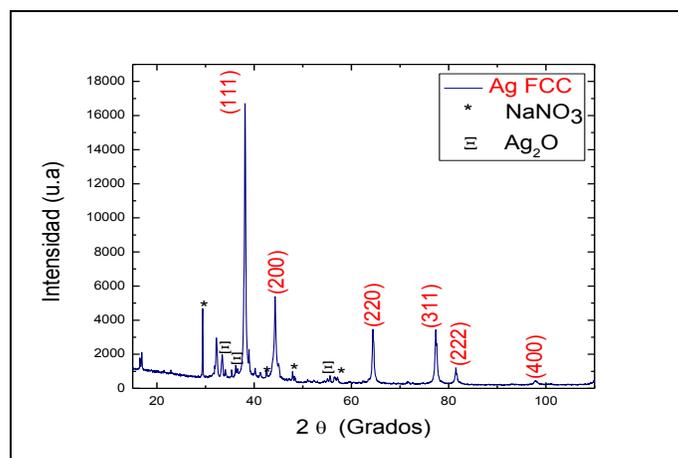


Figura 37.- Muestra5. Izquierda en solución. Derecha en estado sólido.

4.5.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X

La Gráfica 23 muestra el patrón de difracción de RX correspondiente a esta muestra, donde se pueden observar picos del patrón de difracción en 38.11° , 44.28° , 64.42° , 77.33° y 81.46° para valores de 2θ , asociados a los planos cristalográficos (111), (200), (220), (311) y (222), los cuales corresponden a la estructura FCC de plata ^[72].

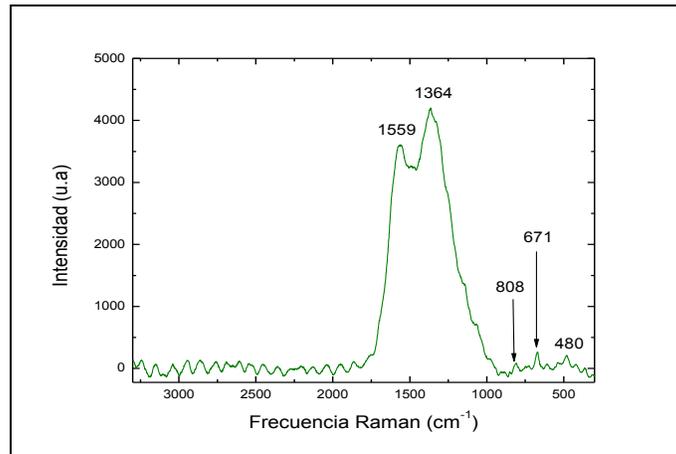


Gráfica 23. Difracción de RX, muestra 5.

El espectro de difracción de RX correspondiente a la muestra 5 ofrece la formación de tres fases cristalinas: la primera propia de nanopartículas de plata, con la ecuación de Scherrer se calculó para una $\lambda=1.5406 \text{ \AA}$, y una $\beta=0.006$ el tamaño promedio de cristal de $25\pm 4 \text{ nm}$; la segunda fase cristalina correspondiente a la de nitrato de sodio (NaNO_3) ^[73] y una tercera correspondiente al óxido de plata (Ag_2O) ^[74].

4.5.2 ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL RAMAN

En la Gráfica 24 se presenta el espectro Raman de la muestra 5 la cual fue medida con un láser de 532 nm, con un tiempo de exposición de 10 segundos y con una potencia de láser de 1.4 mW.

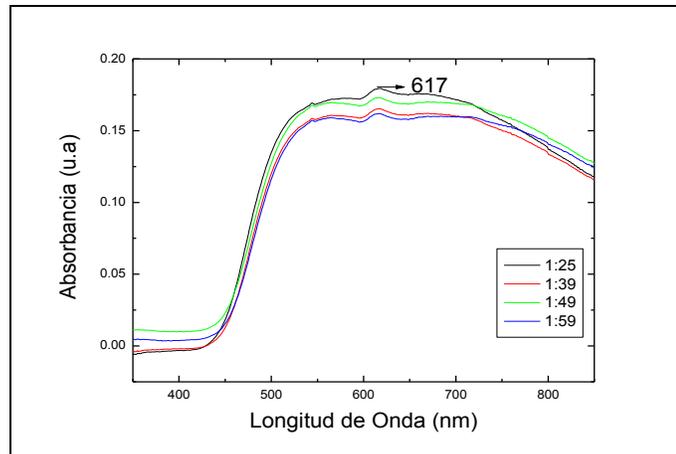


Gráfica 24. Espectro Raman, muestra 5.

Del espectro Raman de la muestra 5 se pueden observar los picos relacionados con la formación de nanopartículas de plata y sus óxidos en 1559, 1364, 983, 808, 747, 671, 609, 480 y 421 [cm⁻¹] y se observa que la señal más intensa es la que se encuentra en 1354 cm⁻¹, el cual es característico al carbono en la superficie, lo cual nos indica que se formó una capa de carbonato en la superficie. [52]

4.5.3 ESPECTROSCOPIA UV-VISIBLE-NIR DE ABSORCIÓN ELECTRÓNICA.

En la Gráfica 25 se observa el espectro de absorbancia de la muestra 5. La Gráfica tiene un ancho de banda aproximado de 300 nm y una intensidad muy baja. Sin embargo puede distinguirse claramente una señal máxima en 617 nm, dicha señal presenta un corrimiento al infrarrojo, característica de la presencia de óxidos de plata y diferentes morfologías de los agregados nanoestructurados [77]. Los espectros que fueron tomados cada 10 minutos muestran el crecimiento de las partículas.



Gráfica 25. Evolución en el tiempo del espectro de absorbancia, muestra 5.

4.5.4 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN.

En la Figura 38A) y B) se presentan la micrografía en alta resolución con la respectiva FFT de la zona indicada, mientras que en la Figura 38C) se presenta una micrografía en baja amplificación donde puede observarse la presencia de grandes partículas de forma ovalada.

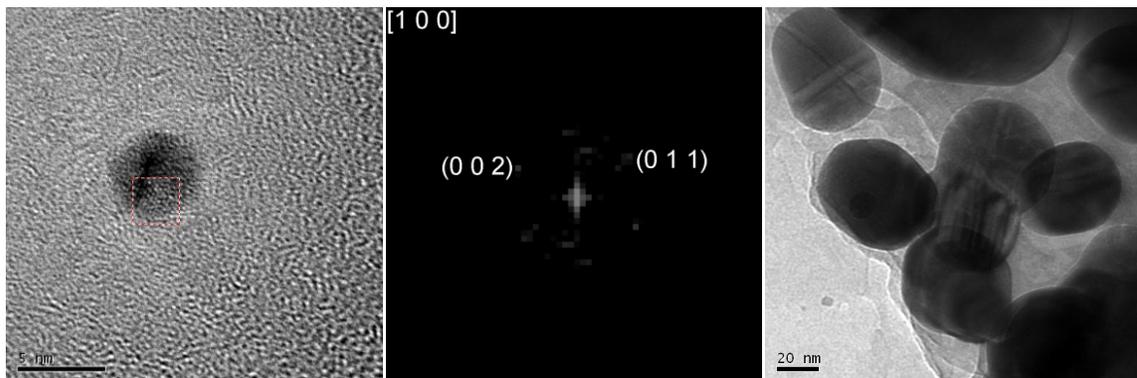


Figura 38. A) Imagen en alta resolución, B) FFT, C) Baja amplificación. Muestra 5.

De la transformada rápida de Fourier del área seleccionada de la partícula se obtuvieron las distancias interplanares $d_1=2.39\text{Å}$ y $d_2= 2.43\text{Å}$ con un ángulo entre planos de $\theta_{1,2}=63.37^\circ$, que corresponden a una estructura **Ag₂O hexagonal** ^[74] con un grupo espacial P3m1 (164), cuyos planos cristalográficos son (0 0 2) y (0 1 1) y se encuentra orientada en un eje de zona [1 0 0].

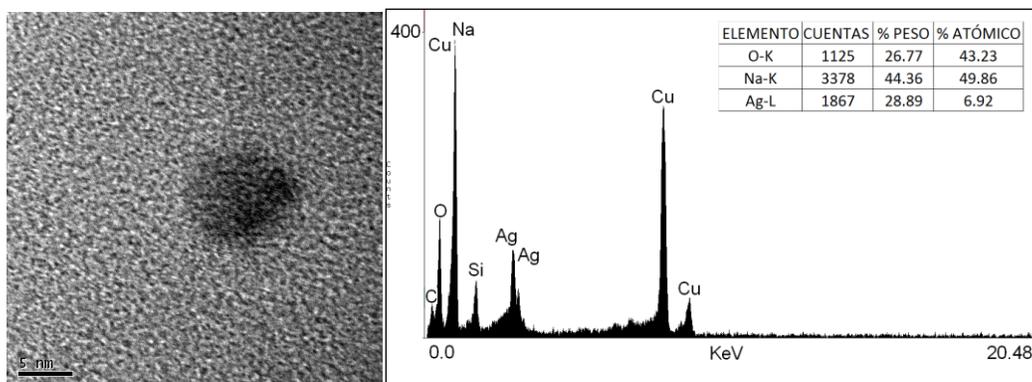
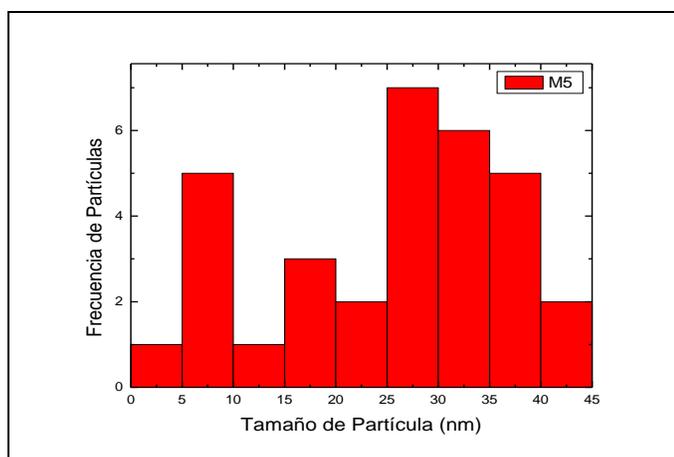


Figura 39. A) Imagen en campo claro. B) Análisis químico. Muestra 5.

Del EDS de la Figura 39 se puede observar que la muestra 5 presenta un porcentaje atómico de Ag=6.92 %, O=43.23% y Na=49.86%. La señal de cobre que se observa en dicho análisis es debida a la rejilla en donde se coloca la muestra.

De una serie de micrografías en baja amplificación, se realizó el conteo y medición de tamaños de las nanopartículas. Se presenta un histograma, Gráfica 26, realizado a partir del conteo total de 32 partículas, en donde se puede observar que el tamaño medio es de 25.61 nm con una desviación estándar de ± 11.99 nm. Este tamaño representa el mayor obtenido comparando con las anteriores muestras.



Gráfica 26. Histograma, muestra 5.

4.6 Muestra 6 con Tratamiento Simple.

En la síntesis de la muestra 6 se modificó la concentración de ácido tánico, siendo 10 veces la concentración de la muestra 1. Las concentraciones finales son: ácido tánico (0.45×10^{-2} M) y AgNO_3 (3×10^{-3} M). La solución final que se obtiene resulta de un color oscuro y opaco resultado de la interacción entre la luz y las nanopartículas en solución, Figura 40, la cual se liofilizó hasta obtener un polvo con el cual se caracterizó el material.

4.6.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X

En la Gráfica 27 se muestran el patrón de difracción de RX correspondiente a la muestra 6 donde pueden observarse picos del patrón de difracción en 37.98° , 44.10° , 64.32° , 77.23° y 81.25° para valores de 2θ , asociados a los planos cristalográficos (111), (200), (220), (311) y (222), los cuales corresponden a una estructura FCC de plata ^[72]. El análisis del los RX muestra un tamaño promedio de cristal de 9 ± 1 nm a partir de $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$, y una $\beta = 0.017$.

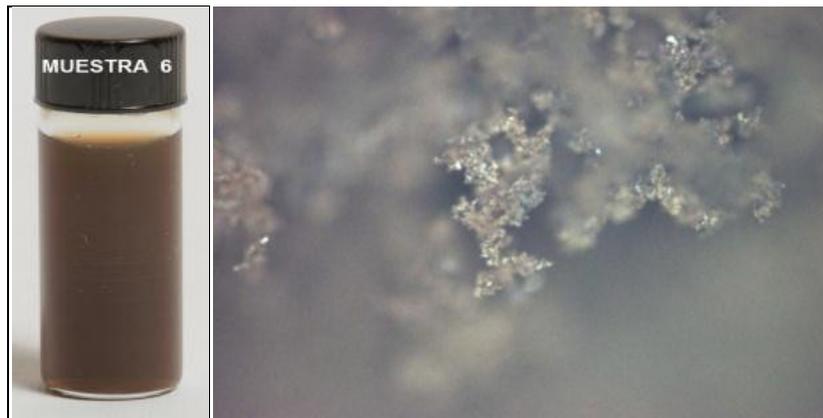
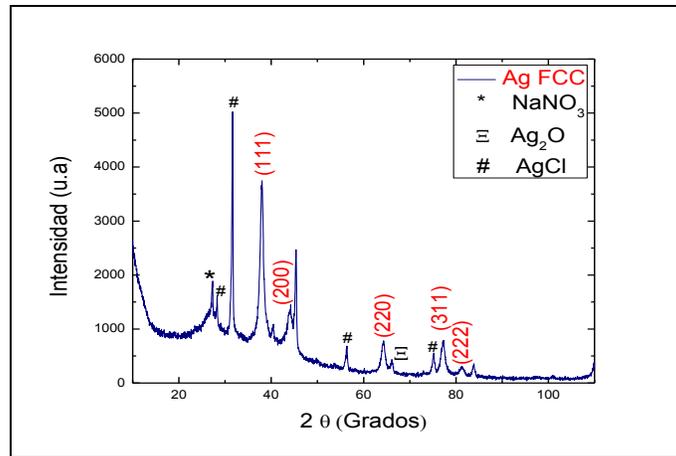


Figura 40. Muestra 6. Izquierda en solución. Derecha en estado sólido.

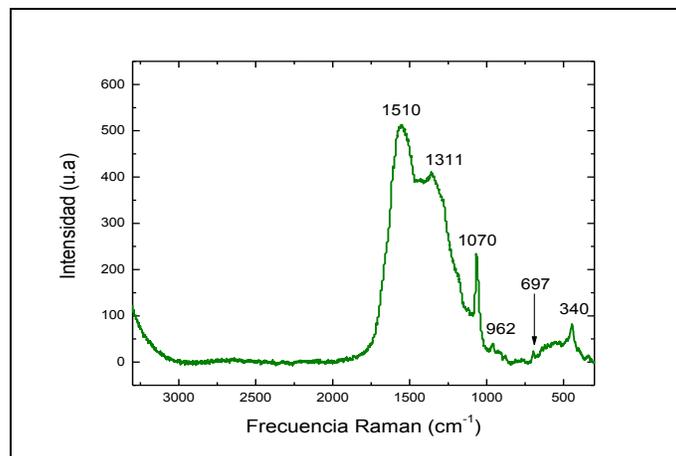


Gráfica 27. Difracción de RX, muestra 6.

También del análisis de difracción de RX, se puede observar la formación de una segunda fase correspondiente a un nitrato de sodio (NaNO_3)^[73], a una tercera correspondiente al óxido de plata (Ag_2O)^[74] y por último la fase correspondiente al cloruro de plata (AgCl)^[79].

4.6.2 ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL RAMAN

En la Gráfica 28 se presenta el espectro Raman de la muestra 6 la cual fue medida con un láser de 532 nm, con un tiempo de exposición de 10 segundos y una potencia de láser de 5 mW.

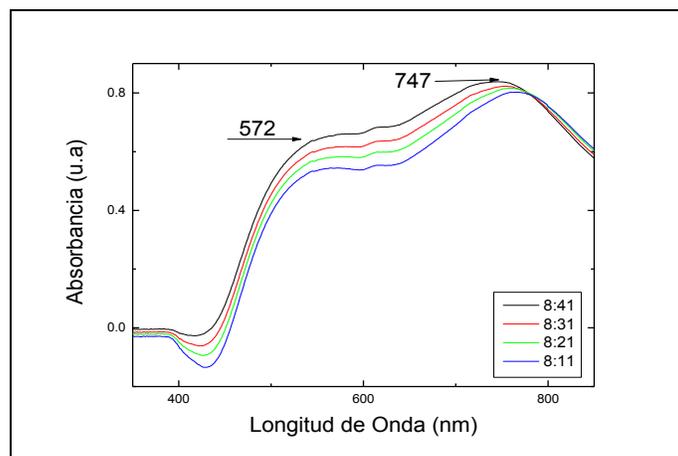


Gráfica 28. Espectro Raman, muestra 6.

En este espectro Raman se pueden observar picos relacionados con la formación de nanopartículas de plata y sus óxidos en las frecuencias 1510, 1311, 1070, 962, 877, 815, 697, 480, 444 y 340 $[\text{cm}^{-1}]$. Se observa que la señal más intensa es correspondiente 1510 cm^{-1} lo cual es característico del carbono ^[52].

4.6.3 ESPECTROSCOPIA UV-VISIBLE-NIR DE ABSORCIÓN ELECTRÓNICA.

En la Gráfica 29 se observa el espectro de absorbancia de la muestra 6, en el cual se puede apreciar que la intensidad de la absorción es muy baja. El espectro presenta asimetría y se observan 2 picos correspondientes al plasmón de superficie en 572 y 747 nm. Dicha asimetría es característica de las nanobarras, en donde el primer pico corresponde a la oscilación transversal y el segundo a la oscilación sobre el eje de la nanobarra ^[81]. Los espectros que fueron tomados cada 10 minutos muestran el crecimiento de las partículas.



Gráfica 29. Evolución en el tiempo del espectro de absorbancia, muestra 6.

4.6.4 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN.

En la Figura 41 A) y B) se presenta las micrografías en alta resolución con la FFT de la zona indicada. En la Figura 41C) se presenta una micrografía en alta resolución de una partícula con forma de icosaedro.

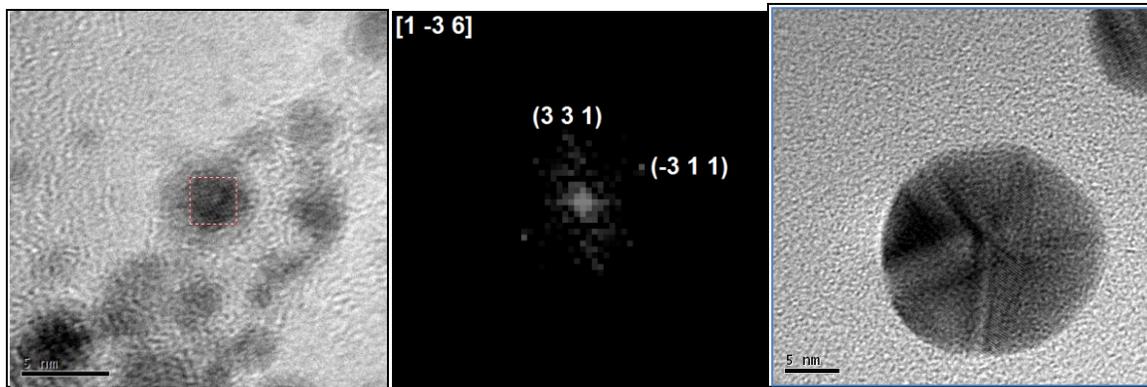


Figura 41. A) Imagen en alta resolución, B) FFT, C) Alta resolución. Muestra 6.

De la transformada rápida de Fourier del área seleccionada de la partícula se obtuvieron las distancias interplanares $d_1=2.51\text{Å}$ y $d_2= 2.29\text{Å}$ con un ángulo entre planos de $\theta_{1,2}=107.9^\circ$ las cuales corresponden a una estructura Ag_2O_3 *Ortorrómbica* [87] con un grupo espacial Fdd2 (43), cuyos planos cristalográficos son (3 3 1) y (-3 1 1) y se encuentra orientada en un eje de zona [1 -3 6].

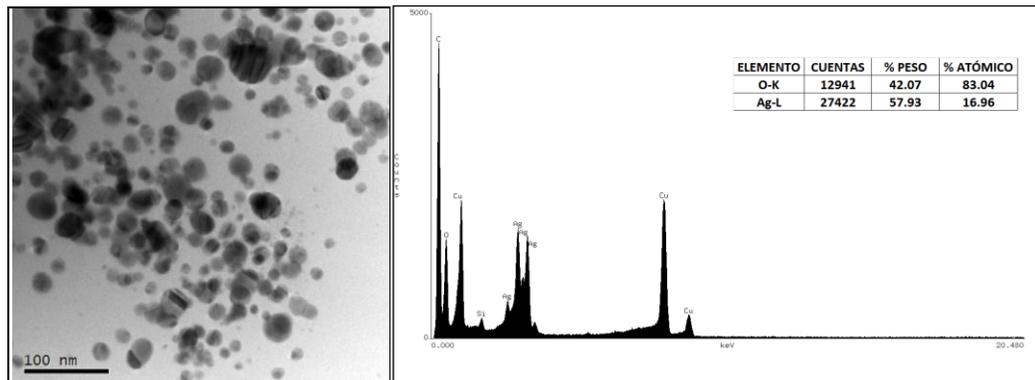
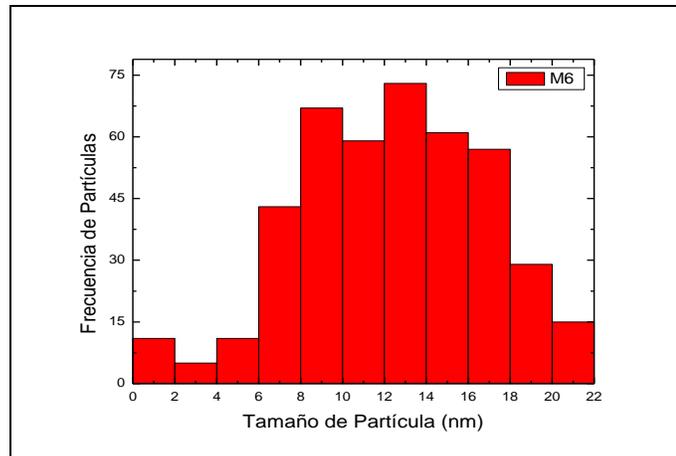


Figura 42. A) Imagen campo claro, B) Análisis químico, Muestra 6.

En el EDS de la Figura 42B) se puede observar que en la muestra 6 presenta un porcentaje atómico de Ag=16.96% y O=83.04% que nos indica que las nanopartículas están oxidadas. La señal de cobre que se observa en dicho análisis es debida a la rejilla en donde se coloca la muestra.

De una serie de micrografías, se realizó el conteo y medición de tamaños de las nanopartículas se presenta un histograma, Gráfica 30, realizado a partir del conteo con un total de 431 partículas, donde se puede observar que el tamaño promedio es de 12.37 nm con una desviación estándar de ± 4.41 nm.



Gráfica 30. Histograma, muestra 6.

4.7 Muestra 7 con Tratamiento Simple.

En la síntesis de la muestra 7 se modificaron las concentraciones siendo ahora de ácido tánico $C_7H_5O_4 = (0.45 \times 10^{-3} \text{ M})$ y nitrato de plata $AgNO_3 = (1.50 \times 10^{-4} \text{ M})$. La solución final cuya tonalidad es ahora muy clara, Figura 43, se liofilizó hasta obtener un polvo con el cual se caracterizó la muestra.

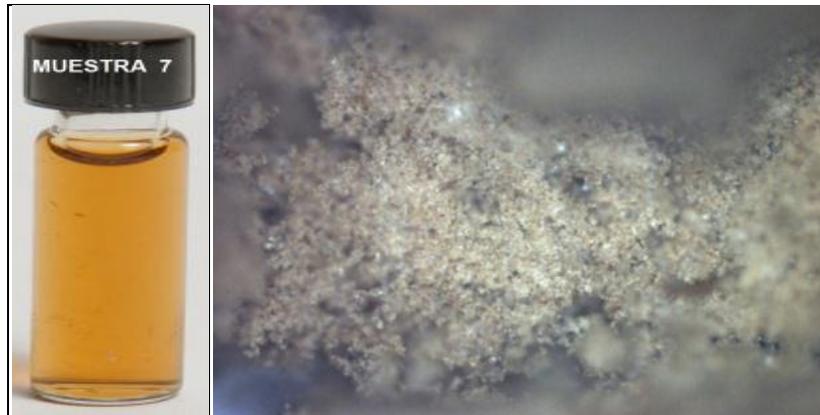
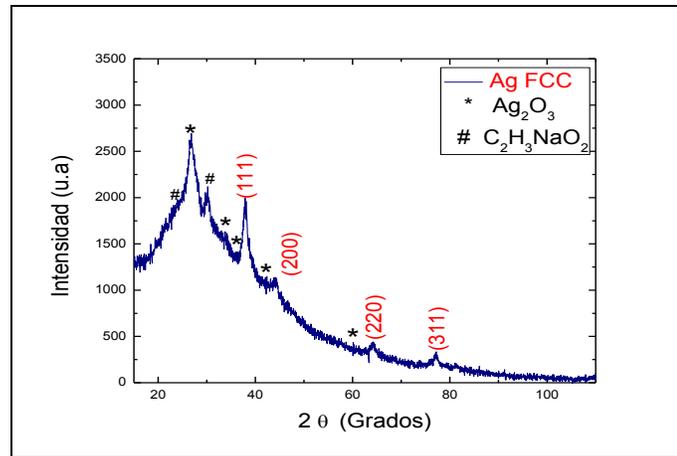


Figura 43.- Muestra 7. Izquierda en solución. Derecha en estado sólido.

4.7.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X

En la Gráfica 31 se muestra el patrón de difracción de RX correspondiente a la muestra 7. Se pueden observar los picos en 37.89° , 44.18° , 64.18° y 77.21° para valores de 2θ , asociados a los planos cristalográficos (111), (200), (220) y (311), los cuales corresponden a la estructura FCC de plata ^[72]. El análisis muestra para una $\lambda=1.5406 \text{ \AA}$, y

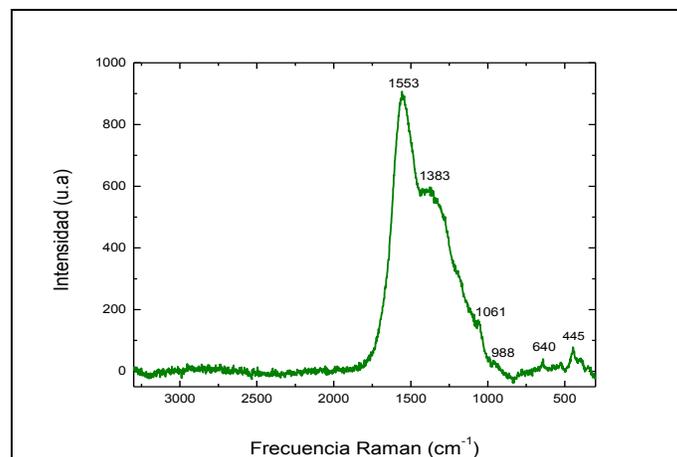
una $\beta = 0.015$ un tamaño promedio de cristal de 11 ± 6 nm. Además se observa una segunda fase cristalina correspondiente al óxido de plata (Ag_2O_3)^[82] y una última correspondiente al acetato de Sodio ($\text{C}_2\text{H}_3\text{NaO}_2$)^[83].



Gráfica 31. Difracción de RX, muestra 7.

4.7.2 ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL RAMAN

En la Gráfica 32 se presenta el espectro Raman de la muestra 7 la cual fue medida con un láser de 532 nm, con tiempo de exposición de 4 segundos y una potencia de láser de 2 mW.

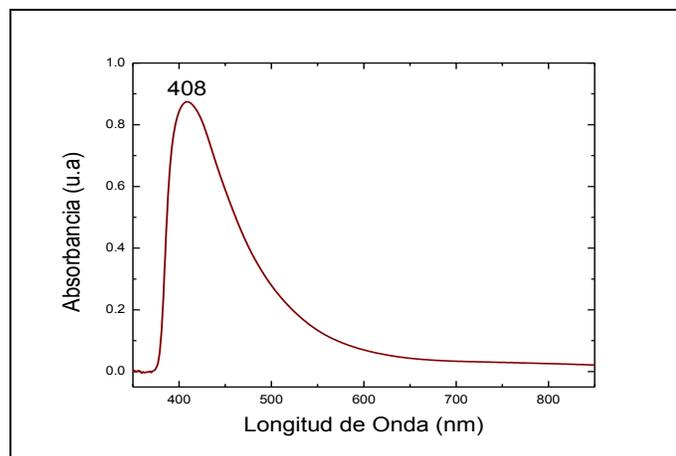


Gráfica 32. Espectro Raman, muestra 7.

Este espectro Raman muestra los picos relacionados con la formación de nanopartículas de plata y sus óxidos en las frecuencias 1553, 1383, 1061, 988, 863, 804, 776, 571, 525, 445, 397 y 349[cm⁻¹], donde se observa que la señal más intensa es la correspondiente a la frecuencia 1553 cm⁻¹ que corresponde al carbono en las superficies de las partículas ^[52]. También se puede notar que a bajas frecuencias el espectro no presenta picos de importancia.

4.7.3 ESPECTROSCOPIA UV-VISIBLE-NIR DE ABSORCIÓN ELECTRÓNICA.

En la Gráfica 33 se observa el espectro de absorbancia de la muestra 7, en el cual se observa el pico máximo correspondiente al plasmón de superficie en 408 nm, es importante señalar que dicho pico coincide con el publicado por Baolin et al. Característico de NPS de Ag con forma esférica ^[81]. A diferencia de las otras muestras, este espectro fue medido 30 minutos después de que se terminó la preparación de la muestra. En dicho espectro se observa un ancho de banda de 121.28 nm.



Gráfica 33. Espectro de absorbancia, muestra 7.

4.7.4 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN.

A continuación se presentan los resultados obtenidos en el microscopio electrónico de transmisión. La Figura 44A) muestra una micrografía en alta resolución con su respectiva FFT 44B), mientras que la micrografía 44C) muestra una imagen en baja resolución.

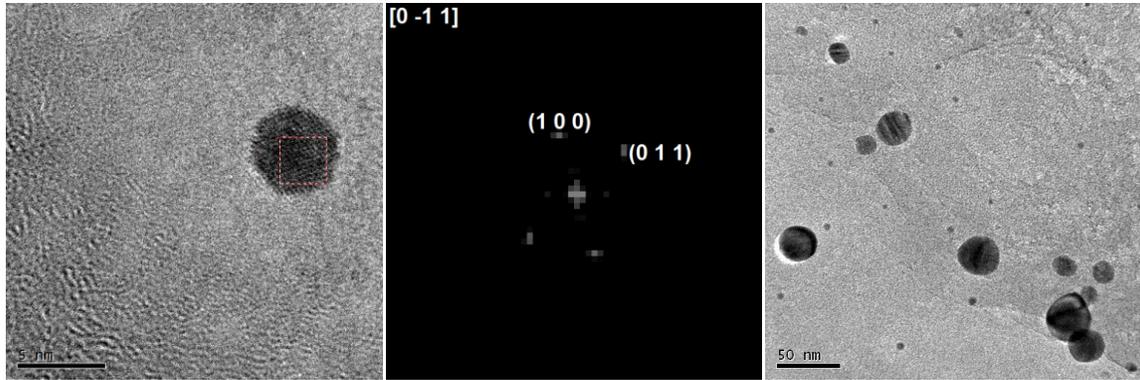


Figura 44. A) Imagen en alta resolución. B) FFT. C) Baja resolución. Muestra 7.

De la transformada rápida de Fourier del área seleccionada de la partícula se obtuvieron las distancias interplanares $d_1=2.56\text{\AA}$ y $d_2=2.51\text{\AA}$ con ángulo entre planos de $\theta_{1,2}=65.6^\circ$, las cuales corresponden a una estructura **Ag₂O hexagonal** [74] con un grupo espacial P3m1 (164), cuyos planos cristalográficos son (1 0 0) y (0 1 1) y se encuentra orientada en un eje de zona [0 -1 1].

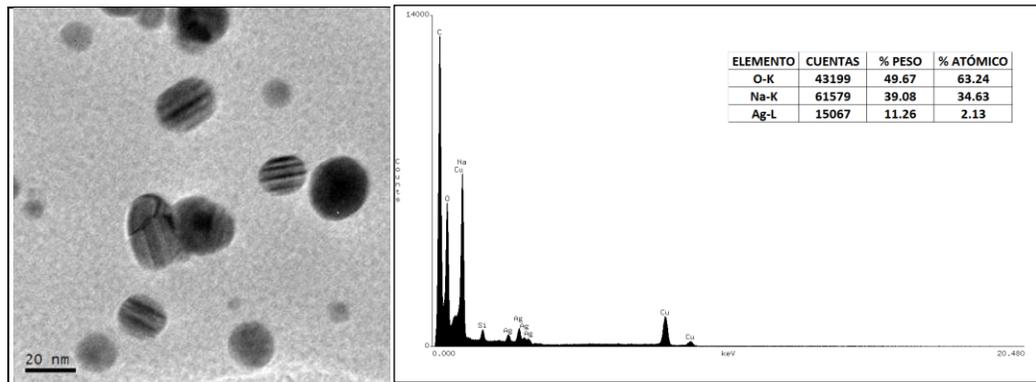
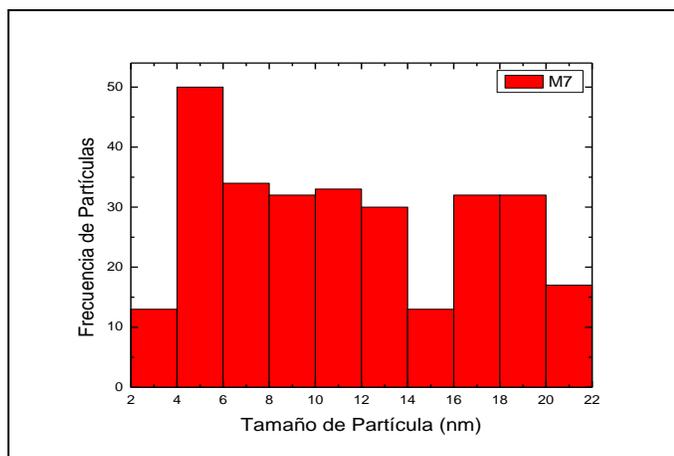


Figura 45. A) Imagen en campo claro. B) Análisis químico. Muestra 7.

Del EDS de la Figura 45 se puede observar que la muestra 7 presenta un porcentaje en peso de plata $\text{Ag}=2.13\%$, $\text{O}=63.24\%$ y $\text{Na}=34.63\%$ lo cual indica que las nanopartículas están oxidadas. La señal de cobre que se observa en dicho análisis es debida a la rejilla en donde se coloca la muestra. También se observa que dicha muestra presenta una gran cantidad de oxígeno.

De una serie de micrografías en baja resolución se realizó el conteo y medición de tamaños de las nanopartículas, en la Gráfica 34 se presenta un histograma realizado a partir

del conteo de un total de 286 partículas. En donde se puede observar que el tamaño medio de las partículas es de 11.45 nm con una desviación estándar de ± 5.44 nm.



Gráfica 34. Histograma, muestra 7.

4.8 Muestra 8 con Tratamiento de Dilución “D1”.

En la síntesis de la muestra 8, las concentración de la solución de ácido tánico y del nitrato de plata AgNO_3 fueron igual que en la muestra 1 (0.45×10^{-3} M) y (3×10^{-3} M) respectivamente. De igual manera que en las 7 muestras anteriores la mezcla fue rápida para favorecer la reacción. Teniendo la solución final, el siguiente paso fue centrifugar y decantar el 50 % de la solución y de nueva cuenta agregar 50 % de agua destilada con la finalidad de filtrar las nanopartículas y sólo obtener partículas de un tamaño determinado. Al final se obtuvo una solución cuya tonalidad nuevamente es clara, Figura 46, la cual posteriormente se liofilizó hasta obtener un polvo con el cual se caracterizó la muestra.

4.8.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X

En la Gráfica 35 se muestra el patrón de difracción de RX correspondiente a la muestra 8 en polvos. Se pueden observar picos del patrón de difracción 38.10° , 44.28° , 64.42° , 77.33° y 81.50° para valores de 2θ , asociados a los planos cristalográficos (111), (200), (220), (311) y (222). Dichos planos corresponden a una estructura FCC de plata ^[72].

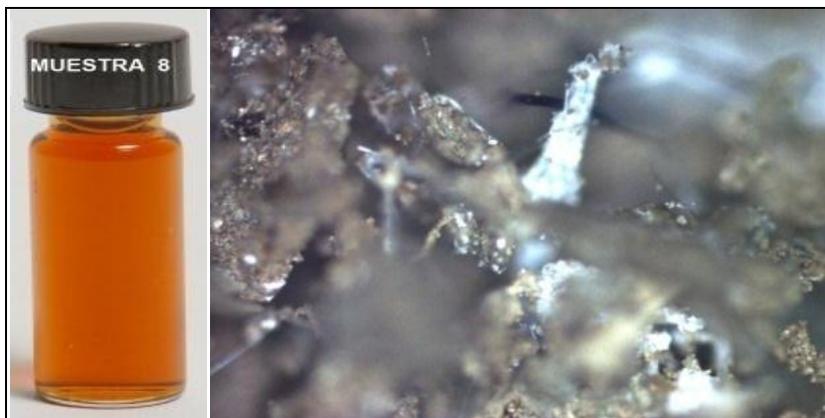
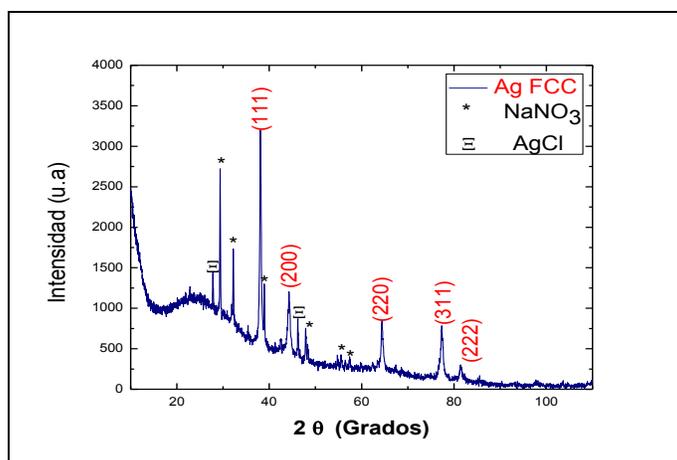


Figura 46.- Muestra 8. Izquierda en solución. Derecha en estado sólido.

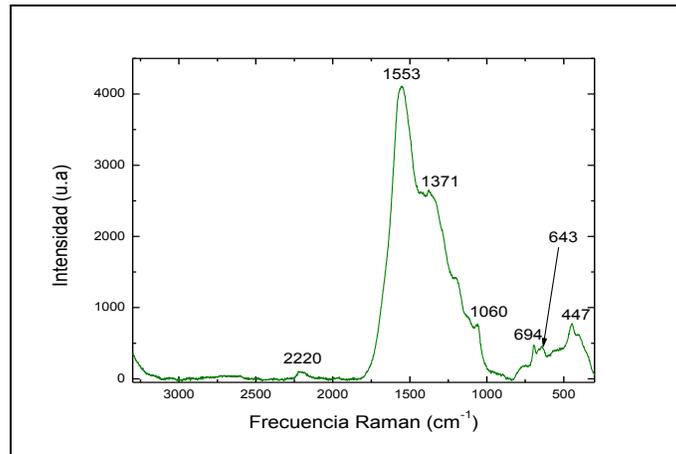


Gráfica 35. Difracción de RX, muestra 8.

En el espectro de difracción de RX correspondiente a la muestra 8 se puede observar la formación de tres fases cristalinas, la primera correspondiente a nanopartículas de plata con un tamaño promedio de 19 ± 3 nm calculado a partir de la ecuación de Scherrer para una $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$, y una $\beta = 0.008$. Una segunda fase cristalina correspondiente al nitrato de sodio (NaNO_3)^[73]. Y una tercera correspondiente al cloruro de plata (AgCl)^[79].

4.8.2 ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL RAMAN

En la Gráfica 36 se presenta el espectro Raman de la muestra 8, la cual fue medida con un láser de 532 nm, con un tiempo de exposición fue de 5 segundos y con una potencia de láser de 3 mW.

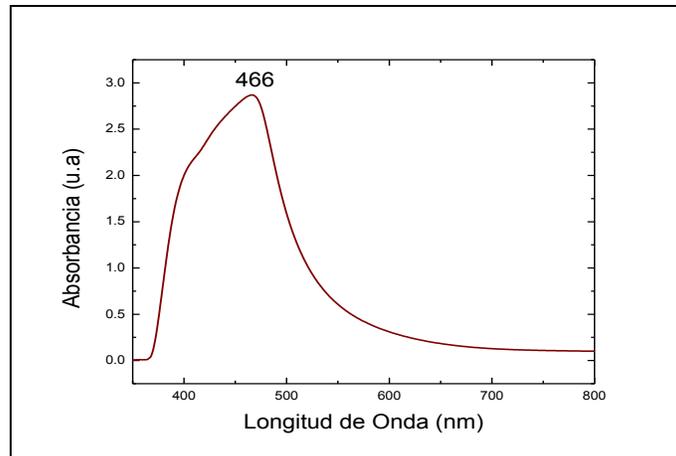


Gráfica 36. Espectro Raman, Muestra 8.

En el espectro Raman de la muestra 8 se observan los picos relacionados con la formación de nanopartículas de plata y sus óxidos en 2220, 1553, 1371, 1060, 896, 805, 746, 694, 643, 524 y 447 [cm⁻¹]. Se observa que la señal más intensa es la correspondiente a la frecuencia de 1553 cm⁻¹, el cual nos indica la existencia de carbón o la formación de carbonato de plata en la superficie de las nanopartículas.

4.8.3 ESPECTROSCOPIA UV-VISIBLE-NIR DE ABSORCIÓN ELECTRÓNICA.

En la Gráfica 37 se observa el espectro de absorbancia de la muestra 8, en el cual se observa el pico máximo correspondiente al plasmón de resonancia en 466 nm, dicho pico se encuentra recorrido hacia el infrarrojo respecto al publicado para nanopartículas esféricas de plata [67]. El ancho de banda de dicho espectro es 75.38 nm. El espectro presenta gran intensidad de absorción así como un ensanchamiento. El espectro fue medido 30 minutos después de sintetizada la muestra.



Gráfica 37. Espectro de absorción, muestra 8.

4.8.4 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN.

En la Figura 50A) y B) se presentan las micrografías en alta resolución con su respectiva FFT, mientras que en la Figura 50C) se presenta una micrografía en contraste Z (HAADF) donde se ve como brillan las partículas metálicas.

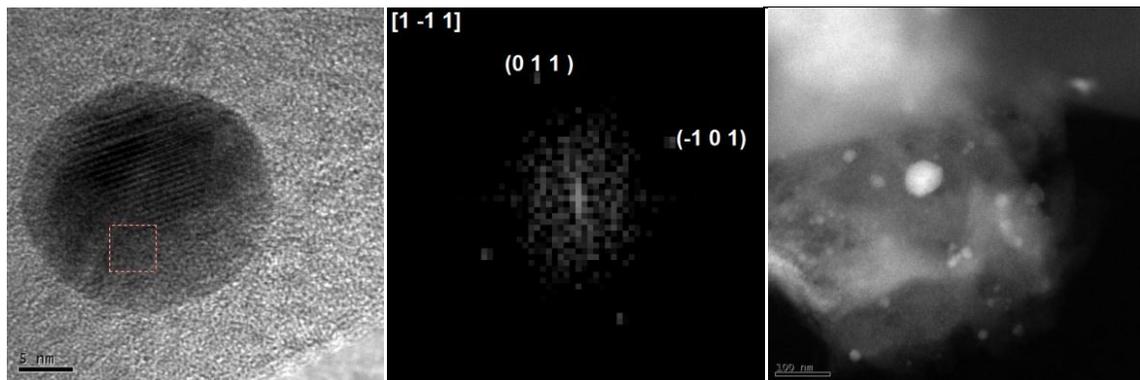


Figura 47. A) Alta resolución, B) FFT, C) Contraste Z, Muestra 8.

De la FFT del área seleccionada de la partícula se pueden determinar su estructura, obteniendo las distancias interplanares $d_1=2.02\text{Å}$ y $d_2= 2.27\text{Å}$ con ángulo entre planos de $\theta_{1,2}=77.26^\circ$, lo cual corresponde a una estructura ***Ag₂O hexagonal*** ^[74] con un grupo espacial P3m1 (164), por lo que tiene planos cristalográficos (0 1 1) y (-1 0 1) y se encuentra orientada en un eje de zona [1 -1 1].

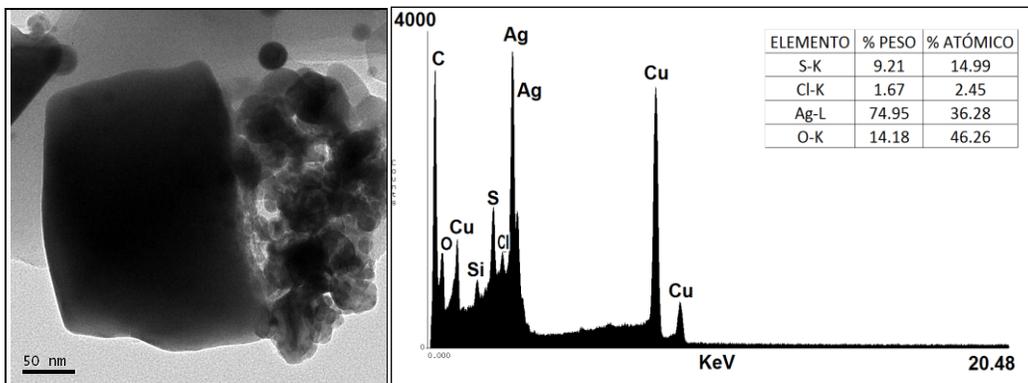
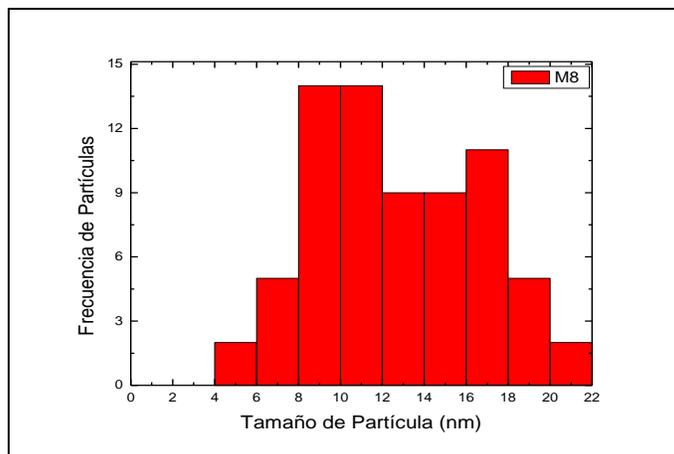


Figura 48. A) Imagen en campo claro. B) Análisis químico. Muestra 8.

Del EDS de la Figura 48 se encuentra un porcentaje atómico de la plata Ag=36.28%, oxígeno O=46.26%, cloro Cl=2.45%, y azufre S=14.99, lo cual indica la presencia de nanopartículas de óxido de plata. La señal de cobre que se observa en dicho análisis es debida a la rejilla en donde se coloca la muestra. Mientras que las señales de Cl y S son aparentemente por contaminación.

De una serie de micrografías a baja amplificación, se realizó el conteo y medición de tamaños de las nanopartículas, en la Gráfica 38 se presenta un histograma realizado a partir del conteo de 71 partículas, observando que el tamaño promedio de las partículas es de 12.81 nm con una desviación estándar de ± 3.88 nm.



Gráfica 38. Histograma, muestra 8.

4.9 Muestra 9 con Tratamiento de Dilución “D2”.

En la síntesis de la muestra 9, las concentración de la solución de ácido tánico y del nitrato de plata AgNO_3 fueron igual que en la muestra 1 ($0.45 \times 10^{-3} \text{ M}$) y ($3 \times 10^{-3} \text{ M}$) respectivamente. Teniendo la solución final, el siguiente paso fue centrifugar y decantar el 50 % de la solución y de nueva cuenta agregar 50 % de agua destilada. En la muestra 9 este último paso se repitió dos veces la finalidad de filtrar aún más las nanopartículas en comparación a la muestra 8 y sólo obtener partículas de un tamaño determinado. Se obtuvo una solución final con un color aún más claro y transparente que la anterior, lo cual indica que el proceso de síntesis así como la interacción entre la luz y las nanopartículas en solución ha cambiado, Figura 49, se liofilizó hasta obtener un polvo con el cual se caracterizó la muestra.

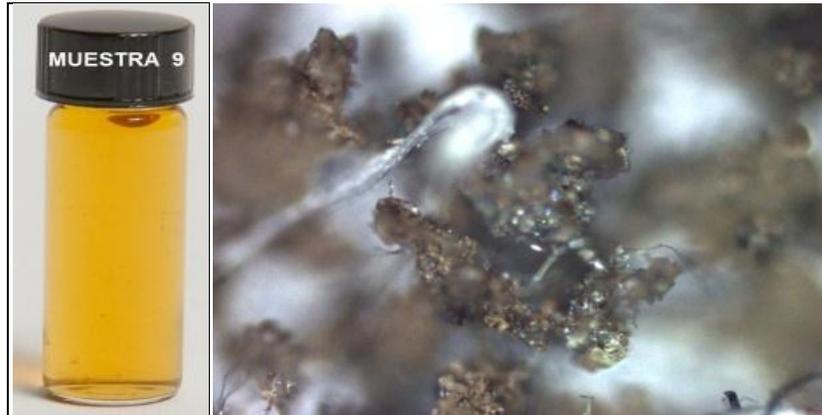
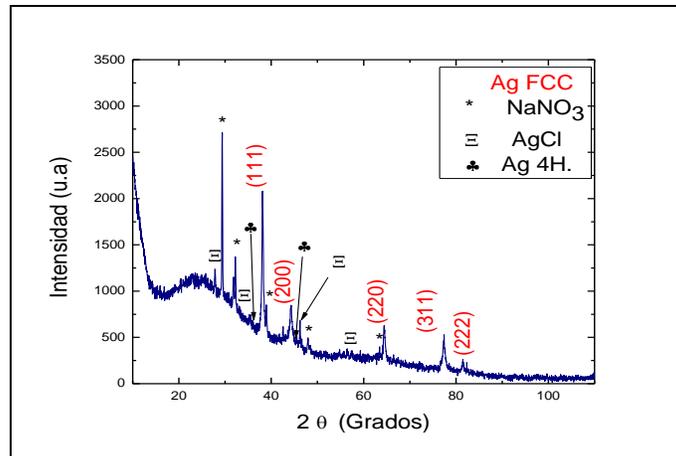


Figura 49.- Muestra 9. Izquierda en solución. Derecha en estado sólido.

4.9.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X

En la Gráfica 39 se muestran el patrón de difracción de RX correspondiente a la muestra 9 en polvos. Se pueden observar picos del patrón de difracción en 38.03° , 44.05° , 64.43° , 77.45° y 81.45° para valores de 2θ , asociados a los planos cristalográficos (111), (200), (220), (311) y (222). Dichos planos corresponden a una estructura FCC de plata ^[72].

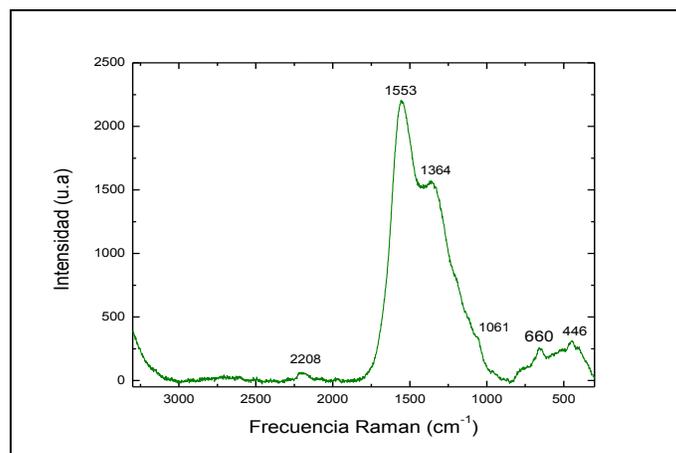


Gráfica 39. Difracción de RX, muestra 9.

En el espectro de difracción de RX correspondiente a la muestra 9 se puede observar la formación de cuatro fases cristalinas, la primera correspondiente a las nanopartículas de plata con un tamaño promedio de cristal calculado a partir de una $\lambda=1.5406 \text{ \AA}$, y una $\beta =0.007$ un tamaño promedio de cristal de $23\pm 4 \text{ nm}$. Una segunda fase cristalina correspondiente al nitrato de sodio (NaNO_3)^[73]. Una tercera correspondiente al cloruro de plata (AgCl)^[79] y por último una cuarta fase correspondiente a plata hexagonal (4H)^[84].

4.9.2 ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL RAMAN

En la Gráfica 40 se presenta el espectro Raman de la muestra 9, la cual fue medida con un láser de 532 nm, con un tiempo de exposición de 4 segundos y con una potencia de láser de 3 mW.

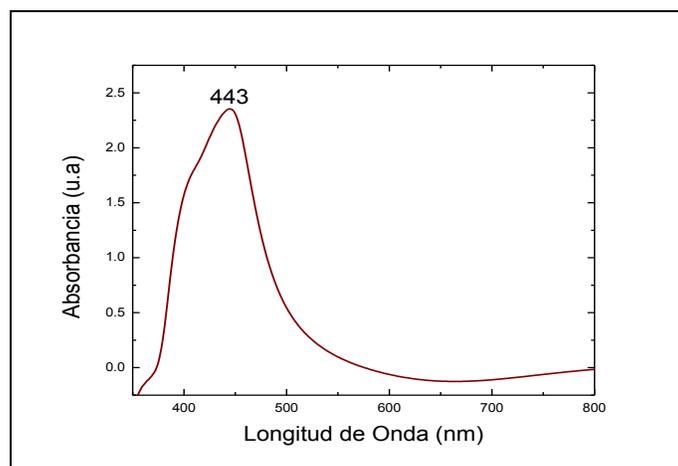


Gráfica 40. Espectro Raman, muestra 9.

En el espectro Raman de la muestra 9 se observan picos relacionados con la formación de nanopartículas de plata y sus óxidos en 2208, 1553, 1364,1061, 966, 868,764, 735,660 y 446 [cm⁻¹].

4.9.3 ESPECTROSCOPIA UV-VISIBLE-NIR DE ABSORCIÓN ELECTRÓNICA.

En la Gráfica 41 se observa el espectro de absorbancia de la muestra 9, en el cual se observa el pico máximo correspondiente al plasmón de superficie en 443 nm, dicho plasmón muestra un ligero corrimiento al infrarrojo respecto al publicado ^[67]. El espectro presenta una gran intensidad en la señal de absorción. Se observa que el pico del plasmón se recorrió significativamente con respecto al caso en el que sólo se diluyó 1 vez (Muestra 8). El espectro fue medido 30 minutos después de sintetizada la muestra con un ancho de banda de 62.4 nm.



Gráfica 41. Espectro de absorbancia, muestra 9.

4.9.4 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN.

Se presenta en la Figura 50 A), las micrografías en alta resolución, en la Figura 50 B) la FFT de la zona indicada, y una imagen en contraste Z (HAADF) 50 C).

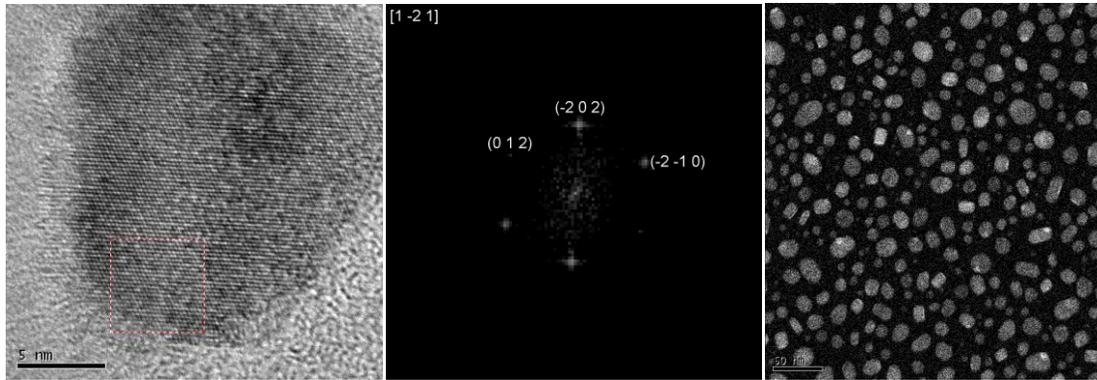


Figura 50. A) Imagen en alta amplificación B) FFT. C) Contraste Z. Muestra 9.

De la FFT se obtuvieron las distancias interplanares $d_1=2.09 \text{ \AA}$, $d_2=2.32 \text{ \AA}$ y $d_3=2.02 \text{ \AA}$ con ángulos entre planos de $\theta_{1,2}=61.94^\circ$ y $\theta_{2,3}=62.88^\circ$, que corresponden a una estructura Ag_2O_2 monoclinica^[85] con un grupo espacial $\text{P2}_1/\text{C}$ (14), por lo que tiene planos cristalográficos (0 1 2), (-2 0 2) y (-2 -1 0) y se encuentra orientada en un eje de zona [1 -2 1].

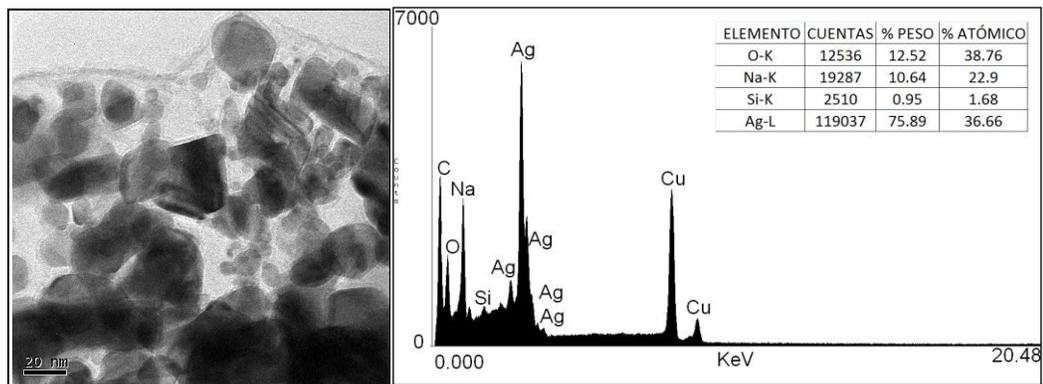
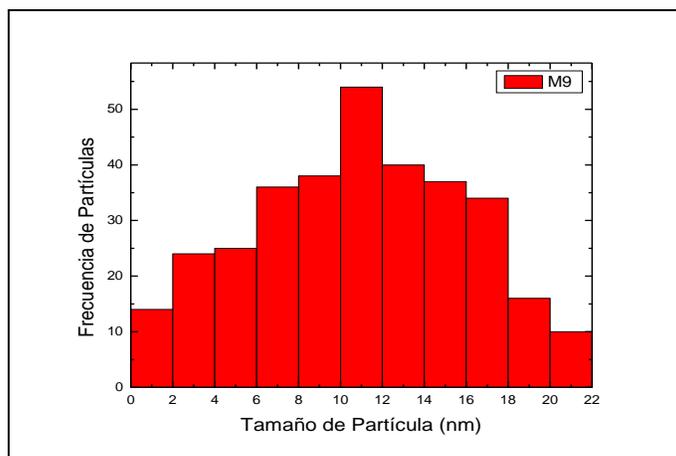


Figura 51. A) Imagen en campo claro. B) Análisis químico. Muestra 8.

Del EDS de la Figura 51B) se encuentra un porcentaje atómico de la plata $\text{Ag}=36.66 \%$, $\text{O}=38.76 \%$, $\text{Na}= 22.9\%$ y $\text{Si}=1.68\%$, lo cual pudiera ser indicativo de la presencia de nanopartículas de óxido de plata. La señal de cobre que se observa en dicho análisis es debida a la rejilla en donde se coloca la muestra. Mientras que las señales de Na y Si son aparentemente por contaminación.

De una serie de micrografías a baja amplificación, se realizó el conteo y medición de tamaños de las nanopartículas, en la Gráfica 42 se presenta un histograma realizado a

partir del conteo de 328 partículas, observando que el tamaño se observa con mayor frecuencia es 10.88 nm, con una desviación estándar de ± 5.08 nm.



Gráfica 42. Histograma, muestra 9.

4.10 Muestra 10 con Tratamiento de Dilución “D3”.

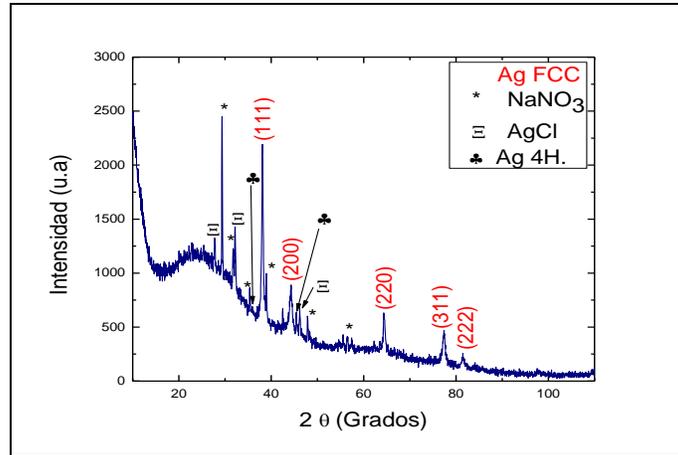
En la síntesis de la muestra 10, las concentración de la solución de ácido tánico y del nitrato de plata AgNO_3 fueron igual que en la muestra 1 (0.45×10^{-3} M) y (3×10^{-3} M) respectivamente. Teniendo la solución final, el siguiente paso fue centrifugar y decantar el 50 % de la solución y de nueva cuenta agregar 50 % de agua destilada. En la muestra 10 éste último paso se repitió tres veces con la finalidad de filtrar las nanopartículas aún más que en las muestras 8 y 9, y así obtener partículas de un tamaño determinado. De la solución final obtenida se aprecia un color claro y transparente, Figura 52, la cual se liofilizó hasta obtener un polvo con el cual se caracterizó la muestra.



Figura 52.- Muestra 10. Izquierda en solución. Derecha en estado sólido.

4.10.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X

En la Gráfica 43 se muestran el patrón de difracción de RX correspondiente a la muestra 10. Se pueden observar picos del patrón de difracción 38.08° , 44.30° , 64.34° , 77.37° y 81.45° para valores de 2θ , asociados a los siguientes planos cristalográficos (111), (200), (220), (311) y (222). Dichos planos corresponden a una estructura FCC de plata ^[72].

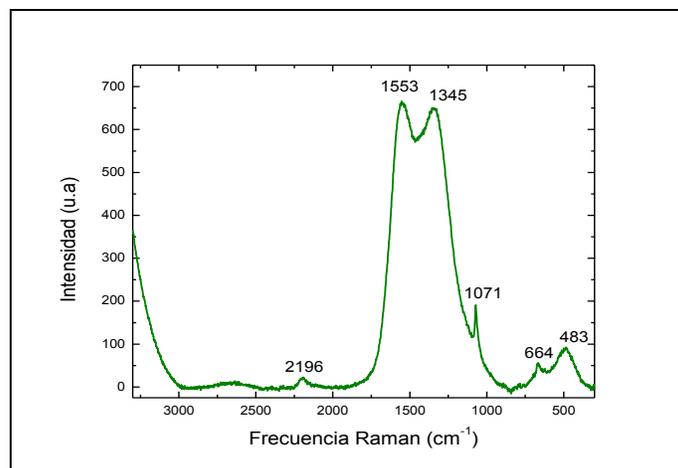


Gráfica 43. Difracción de RX, muestra 10.

En el espectro de difracción de RX correspondiente a la muestra 10 se observa la formación de cuatro fases cristalinas, la primera correspondiente a las nanopartículas de plata con un tamaño promedio de cristal calculados a partir de una $\lambda=1.5406 \text{ \AA}$, y una $\beta =0.007$ de $23\pm 6 \text{ nm}$. Una segunda fase cristalina correspondiente al nitrato de sodio (NaNO_3) ^[73]. Una tercera correspondiente al cloruro de plata (AgCl) ^[79], y por último una cuarta fase correspondiente a plata hexagonal (4H) ^[84].

4.10.2 ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL RAMAN

En la Gráfica 44 se presenta el espectro Raman de la muestra 10, la cual fue medida con un láser de 532 nm , con un tiempo de exposición de 5 segundos y con una potencia de láser de 3 mW .

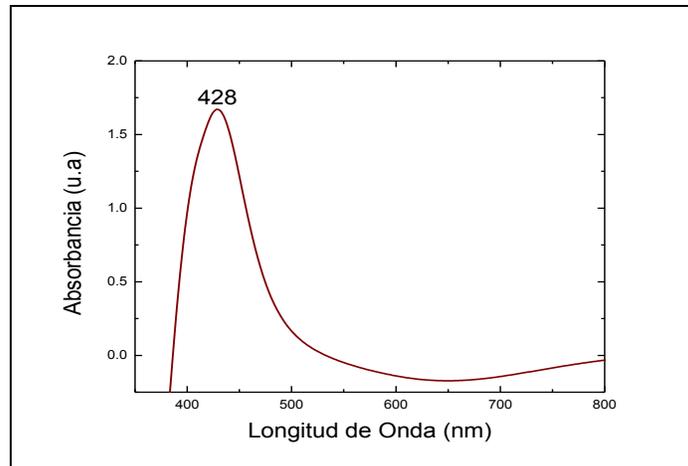


Gráfica 44. Espectro Raman, muestra 10.

En el espectro Raman de la muestra 10 se observan picos relacionados con la formación de nanopartículas de plata y sus óxidos en 2196, 1553, 1345, 1071, 892, 785, 758, 696, 664, 662, 483 y 448 [cm⁻¹]. Los dos picos de mayor intensidad, que se encuentran en (1553 y 1345) cm⁻¹ son relacionados con el carbono ^[52]. Se observa que a bajas frecuencias el espectro no presenta picos importantes.

4.10.3 ESPECTROSCOPIA UV-VISIBLE-NIR DE ABSORCIÓN ELECTRÓNICA.

En la Gráfica 45 se observa el espectro de absorción de la muestra 10, en el cual se observa que la intensidad de absorción es más baja en comparación que los dos casos anteriores (Dilución 1 y 2). El espectro presenta simetría en el pico del plasmón de superficie que se encuentra en 428 nm. Dicha simetría puede ser debida a que en el proceso de dilución sólo se han tomado partículas más pequeñas y uniformes, dicho plasmón se encuentra muy cerca al publicado característico de NPS esféricas con diámetros de partícula de 4.2 nm ^[67]. El espectro fue medido 30 minutos después de finalizar la síntesis. En dicho espectro se observa un ancho de banda de 64.98 nm.



Gráfica 45. Espectro de absorción, muestra 10.

4.11.4 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN.

En la Figura 53A) se presenta una micrografía en alta resolución con su respectiva FFT 53B), y una micrografía en campo claro, Figura 53C).

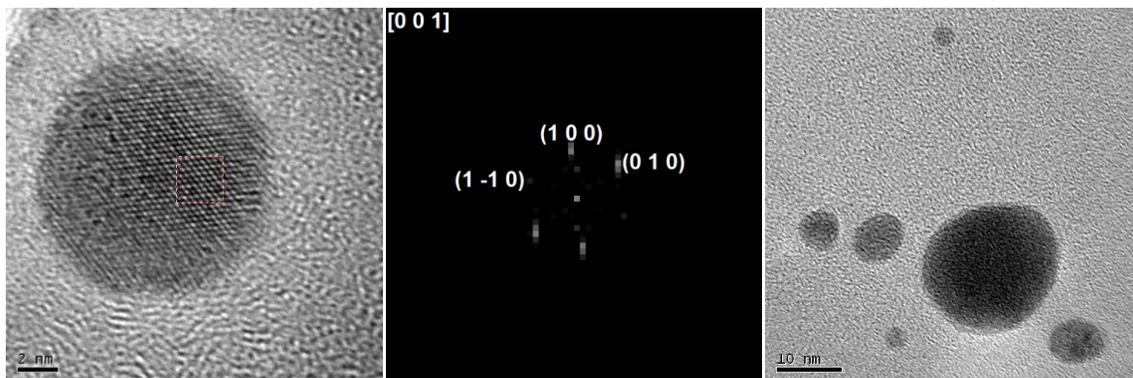


Figura 53. A) Imagen en alta resolución B) FFT. C) Campo claro. Muestra 10.

De la FFT se puede determinar su estructura por lo que se obtuvieron las distancias interplanares $d_1=2.86\text{Å}$, $d_2= 2.5\text{Å}$ y $d_3=2.69\text{Å}$ con ángulos entre planos de $\theta_{1,2}=56.43^\circ$ y $\theta_{2,3}=118.83^\circ$, las cuales corresponden a una estructura ***Ag₂O hexagonal*** ^[74] con un grupo espacial P3m1 (164), cuyos planos cristalográficos son (1 0 0), (0 1 0) y (1 -1 0) y se encuentra orientada en un eje de zona [0 0 1].

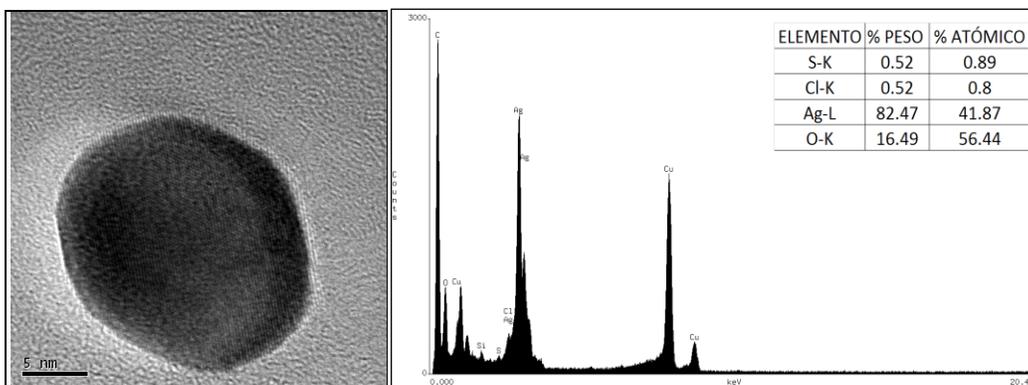
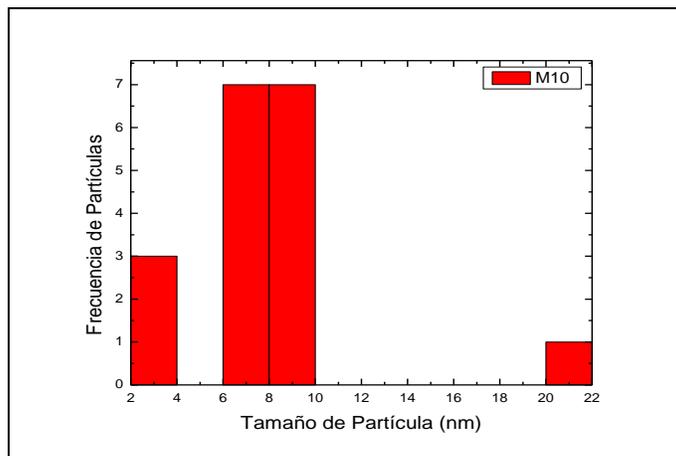


Figura 54. A) Imagen en campo claro B) Análisis químico. Muestra 10.

Del EDS de la Figura 54 se observa que está presente un porcentaje atómico de Ag=41.87%, O=56.44%, Cl=0.8 % y S=0.89% dichos porcentajes atómicos pueden indicar que la nanopartícula sea de óxido de plata. La señal de cobre que se observa en dicho análisis es debida a la rejilla en donde se coloca la muestra. Mientras que las señales de Cl y S son contaminación.

De una serie de micrografías en baja resolución, se realizó el conteo y medición de tamaños de las nanopartículas, en la Gráfica 46 se presenta un histograma realizado a partir del conteo de 18 partículas. En donde se puede observar el tamaño medio de las partículas de 8.04 nm con una desviación estándar de ± 3.86 nm. El conteo de partículas en dicha muestra fue pobre debido a que en el análisis por microscopia no se encontraron muchas partículas, debido a que se presentaban cúmulos de partículas pegadas que dificultaban el conteo.



Gráfica 46. Histograma, muestra 10.

4.11 Muestra 11 con Tratamiento de “2*Simple + 3 Diluciones”.

En la síntesis de la muestra 11, las concentración de la solución de ácido tánico y del nitrato de plata AgNO_3 fueron $(0.9 \times 10^{-3} \text{ M})$ y $(3 \times 10^{-3} \text{ M})$ respectivamente. Teniendo la solución final, el siguiente paso fue centrifugar y decantar el 50 % de la solución y de nueva cuenta agregar 50 % de agua destilada. Se repitió éste último paso tres veces. De la poca solución final se aprecia que el color se acentuó y perdió transparencia, Figura 55, posteriormente se liofilizó hasta obtener un polvo con el cual se caracterizó la muestra.

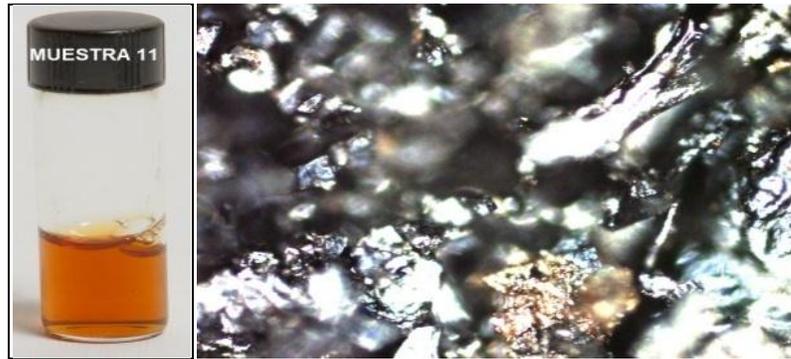
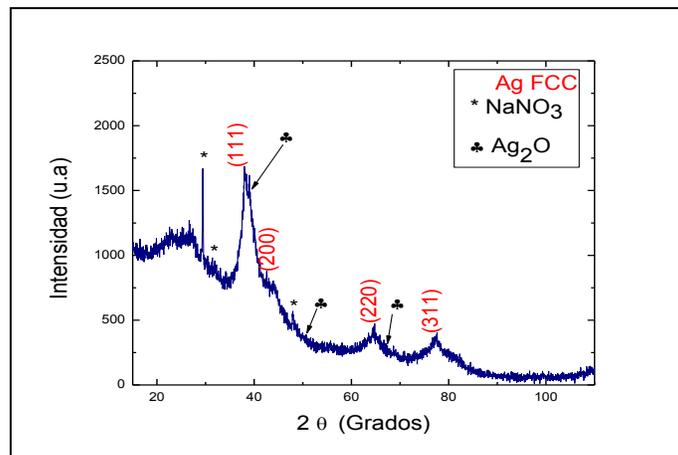


Figura 55.- Muestra 11. Izquierda en solución. Derecha en estado sólido.

4.11.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X

En la Gráfica 47 se muestran el patrón de difracción de RX correspondiente a la muestra 11. Se observan picos del patrón de difracción en 37.77° , 44.95° , 64.70° y 77.87° para valores de 2θ , asociados a los planos cristalográficos (111), (200), (220) y (311). Dichos planos corresponden a una estructura FCC de plata ^[72].

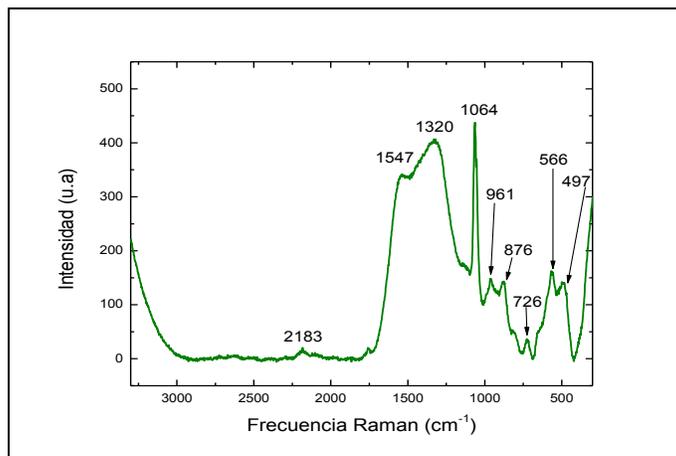


Gráfica 47. Difracción de RX, muestra 11.

En el espectro de difracción de RX correspondiente a la muestra 11 se observa la formación de tres fases cristalinas, la primera correspondiente a las nanopartículas de plata con un tamaño promedio de cristal de 10 ± 3 nm calculado a partir de la ecuación de Scherrer, para una $\lambda=1.5406$ Å, y una $\beta =0.017$. Una segunda fase cristalina correspondiente a la nitrata (NaNO₃)^[73]. Por último una fase correspondiente al óxido de plata (Ag₂O)^[74].

4.11.2 ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL RAMAN

En la Gráfica 48 se presenta el espectro Raman de la muestra 11, la cual fue medida con un láser de 532 nm, con un tiempo de exposición de 10 segundos y a una potencia de láser de 5 mW.



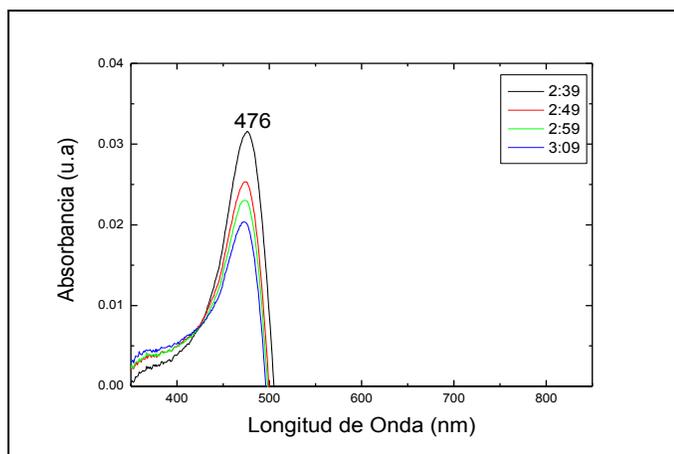
Gráfica 48. Espectro Raman, muestra 11.

En el espectro Raman de la muestra 11 se observan picos relacionados con la formación de nanopartículas de plata en 2183, 1547, 1320, 1064, 961, 876, 726, 566 y 497 [cm⁻¹]. Se puede observar que el pico de mayor intensidad es el que se encuentra en 1064 cm⁻¹ el cual es característico de carbonatos en la superficie de las NPS^[38].

4.11.3 ESPECTROSCOPIA UV-VISIBLE-NIR DE ABSORCIÓN ELECTRÓNICA.

En la Gráfica 49 se observa el espectro de absorción de la muestra 11, en el cual se observa que la intensidad de absorción es muy baja, debido a la dilución de la muestra. El espectro presenta simetría en el pico del plasmón de superficie que se encuentra en 476 nm. Dicha simetría puede ser debida a que en el proceso de dilución sólo eliminamos

partículas grandes, sin embargo el pico del plasmón se encuentra recorrido hacia el infrarrojo, lo cual puede ser característico de diferentes morfologías en los cúmulos además de la presencia de óxido [77]. Los espectros que fueron tomados cada 10 minutos después de finalizar la síntesis y muestran un ancho de banda de 31.2 nm.



Gráfica 49. Evolución en el tiempo del espectro de absorción, muestra 11.

4.11.4 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN.

En la Figura 56A) y B) se presenta una micrografía en alta resolución con su respectiva FFT del área indicada, mientras que la Figura 56C) presenta una micrografía en contraste Z (HAADF) donde puede verse como brillan las partículas metálicas.

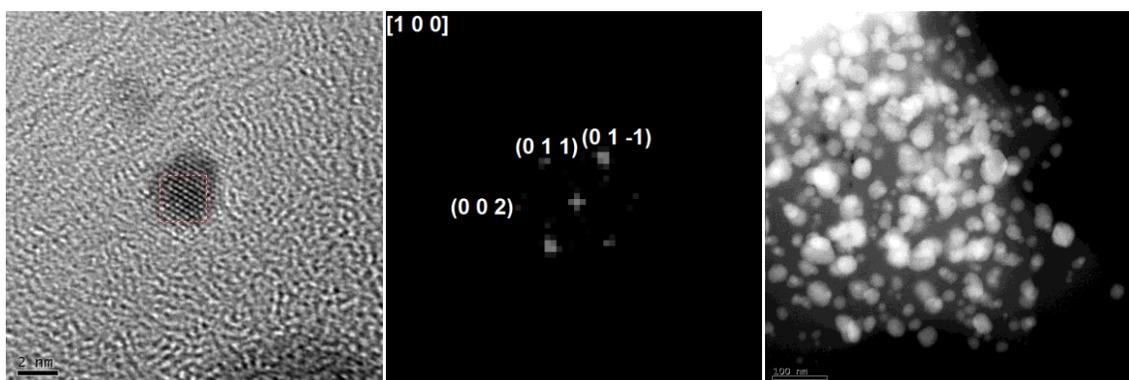


Figura 56. A) Alta resolución con su FFT. B) FFT, C) Contraste Z. Muestra 11.

De la FFT se pueden determinar su estructura por lo que se obtuvieron las distancias interplanares $d_1=2.29\text{Å}$ y $d_2= 2.57\text{Å}$ con ángulo entre planos de $\theta_{1,2}=122.17^\circ$ dichas distancias y ángulo corresponden a una estructura *Ag₂O hexagonal* [74] con un grupo

espacial P3m1 (164), cuyos planos cristalográficos son (0 0 2), (0 1 1) y (0 1 -1) y se encuentra orientada en un eje de zona [1 0 0].

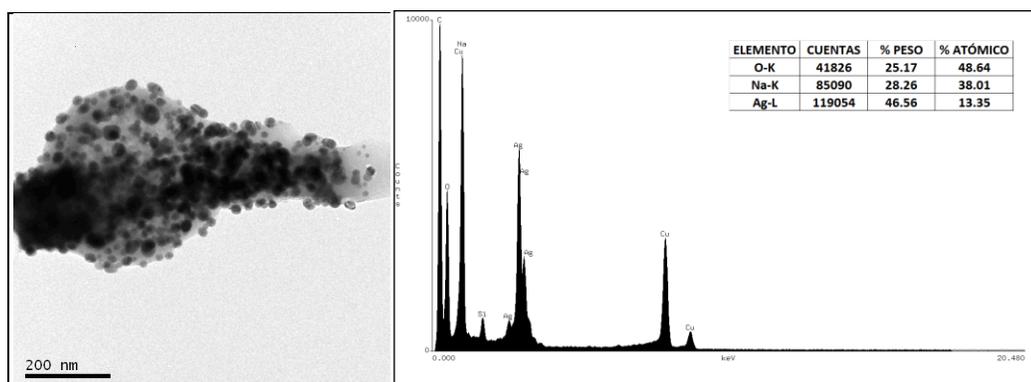
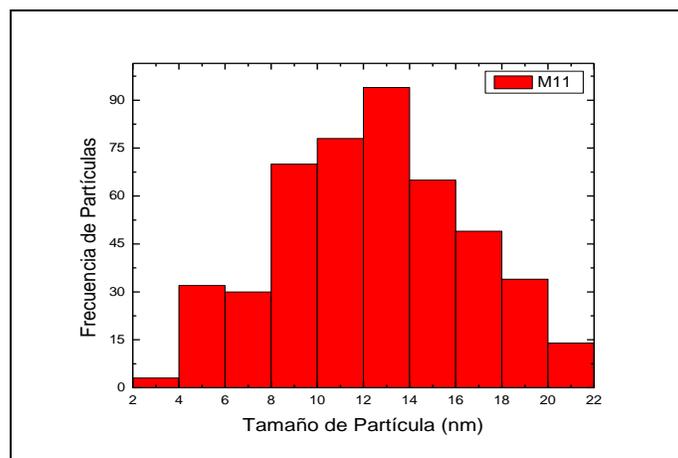


Figura 57. A) Campo claro. B) EDS. Muestra 11.

Se observa en la Figura 57B) que la muestra presenta un porcentaje atómico de plata Ag=13.35 %, O=48.64 % y Na=38.01% lo cual podría indicar la presencia de nanopartículas de óxido de plata. La señal de cobre que se observa en dicho análisis es debida a la rejilla en donde se coloca la muestra.

De una serie de micrografías a baja amplificación, se realizó el conteo y medición de tamaños de las nanopartículas, en la Gráfica 50 se presenta un histograma realizado a partir del conteo de 469 partículas, de donde se puede observar que el tamaño promedio de las partículas es de 12.4 nm con una desviación estándar de ± 4.04 nm.



Gráfica 50. Histograma, muestra 11.

4.12 Muestra 12 con Tratamiento de “Normal + Goteo”.

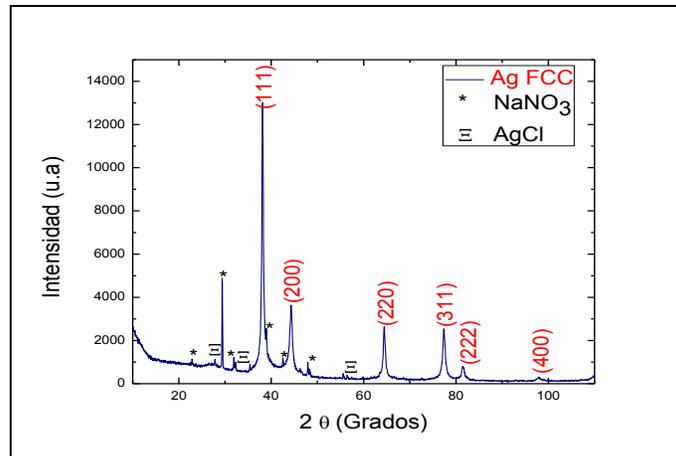
En la síntesis de la muestra 12, las concentración de la solución de ácido tánico y del nitrato de plata (AgNO_3) fueron ($0.45 \times 10^{-3} \text{ M}$) y ($3 \times 10^{-3} \text{ M}$) respectivamente. En ésta muestra, las soluciones se mezclaron por “*goteo*” de la solución de AgNO_3 sobre la solución de ácido tánico, con el fin de observar cambios en el proceso de nucleación y crecimiento de las nanopartículas. Se obtuvo poca solución final, oscura y poco transparente, Figura 58, la cual se liofilizó hasta obtener un polvo con el cual se caracterizó la muestra.



Figura 58.- Muestra 12. Izquierda en solución. Derecha en estado sólido.

4.12.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X

En la Gráfica 51 se muestra el patrón de difracción de RX correspondiente a la muestra 11. Se observan picos del patrón de difracción en 38.17° , 44.25° , 64.43° , 77.25° , 81.45° y 97.95° para valores de 2θ , asociados a los planos cristalográficos (111), (200), (220), (311), (222) y (400). Dichos planos corresponden a una estructura FCC de plata ^[72].

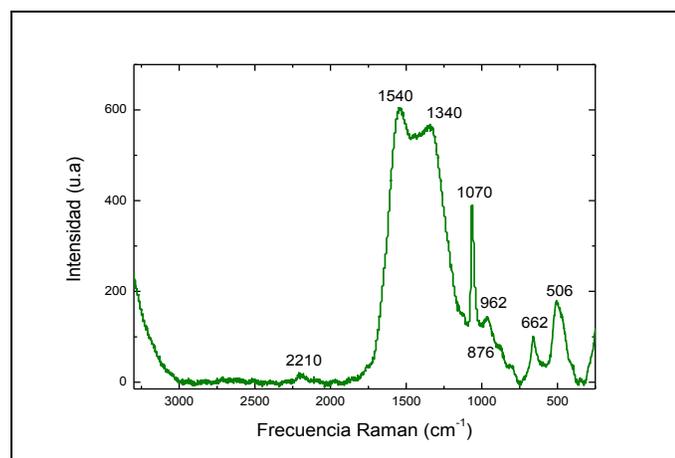


Gráfica 51. Difracción de RX, muestra 12.

En el espectro de difracción de RX correspondiente a la muestra 12 se observa la formación de tres fases cristalinas, la primera característica de las nanopartículas de plata con un tamaño promedio de cristal de 18 ± 2 nm calculado a partir de $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$, y una $\beta = 0.009$ un tamaño promedio. Una segunda fase cristalina correspondiente a la nitratina (NaNO_3)^[73] y una tercera fase correspondiente Cloruro de plata (AgCl)^[79].

4.12.2 ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL RAMAN

En la Gráfica 52 se presenta el espectro Raman de la muestra 12, la cual fue medida con un láser de 532 nm, con un tiempo de exposición de 8 segundos y con una potencia de láser de 8 mW.

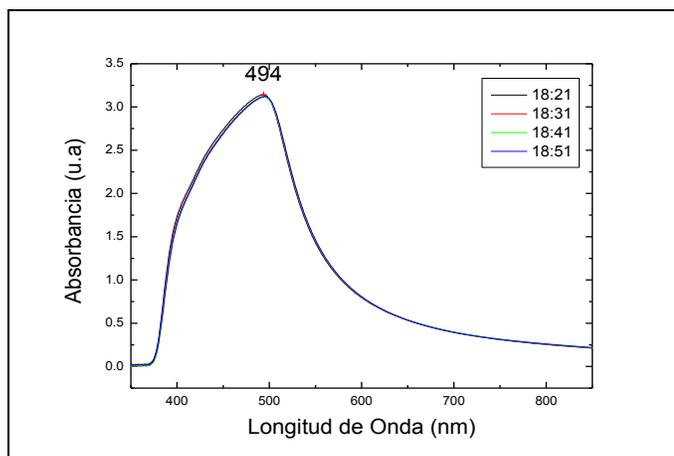


Gráfica 52. Espectro Raman, muestra 12.

En el espectro Raman de la muestra 12 se observan picos relacionados con la formación de nanopartículas de plata y sus óxidos en 2210, 1540, 1340, 1070, 962, 932, 876, 792, 662, 506 y 482 [cm⁻¹].

4.12.3 ESPECTROSCOPIA UV-VISIBLE-NIR DE ABSORCIÓN ELECTRÓNICA.

En la Gráfica 53 se observa el espectro de absorbancia de la muestra 12, en el cual se observa que la intensidad de absorción es grande. El espectro presenta asimetría en el pico del plasmón de superficie que se encuentra en 494 nm recorrido hacia el infrarrojo respecto al que se encuentra para NPS esféricas de Ag ^[67]. Se observa que el pico de plasmón de resonancia es muy ancho. Los espectros fueron tomados cada 10 minutos después de finalizar la síntesis con la finalidad de observar el proceso de crecimiento de las partículas. En dicho espectro se presenta un ancho de banda de 100.5 nm.



Gráfica 53. Evolución en el tiempo del espectro de absorbancia, muestra 12.

4.12.4 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN.

En la Figura 62 A) y B) se presenta una micrografía en alta resolución con su respectiva FFT del área indicada, mientras que la Figura 62 C) presenta una micrografía en baja resolución.

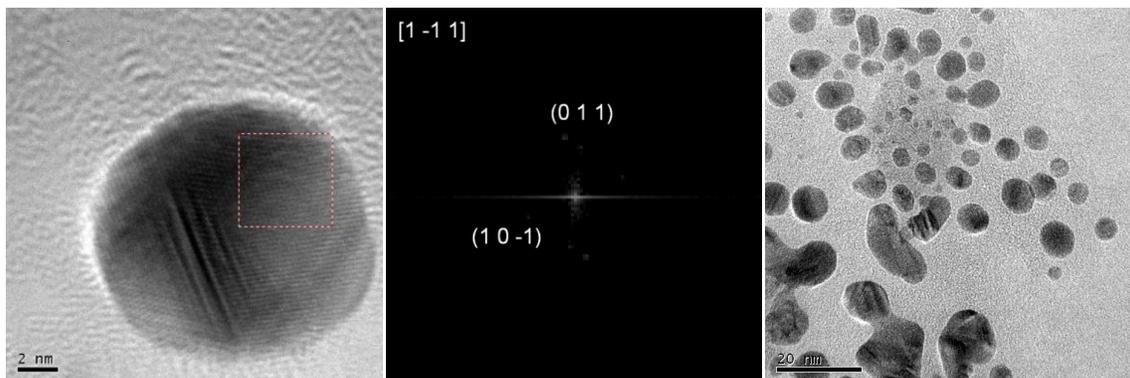


Figura 59. A) Alta resolución. B) FFT, C) Campo claro .Muestra 12.

De la FFT se pueden determinar su estructura por lo que se obtuvieron las distancias interplanares $d_1=2.26 \text{ \AA}$ y $d_2= 2.63 \text{ \AA}$ con ángulo entre planos de $\theta_{1,2}=77.71^\circ$ dichas distancias y ángulo corresponden a una estructura **Ag₂O hexagonal** [74] con un grupo espacial P3m1 (164), cuyos planos cristalográficos son (0 1 1), (1 0 -1) y se encuentra orientada en un eje de zona [1 -1 1].

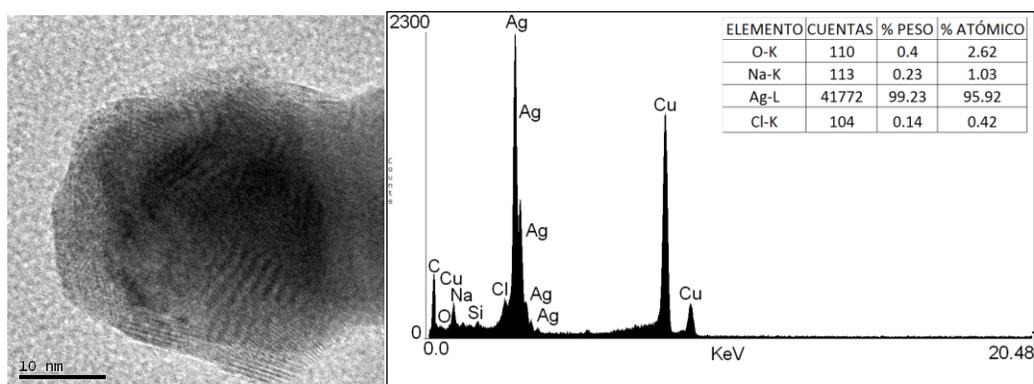
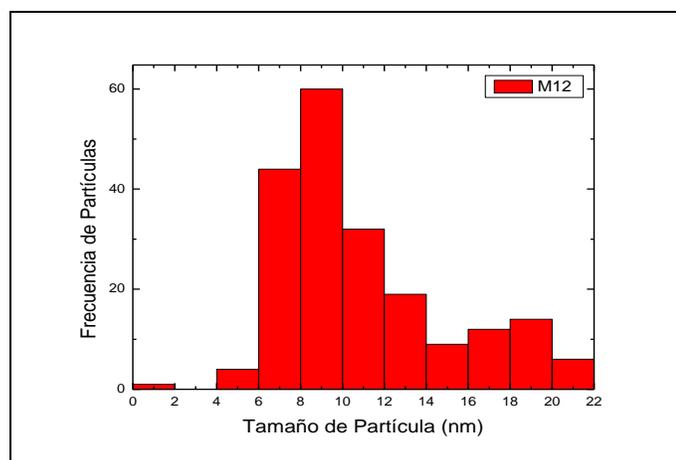


Figura 60. A) Campo claro. B) EDS. Muestra 12.

Se observa en la Figura 60 B) que la muestra presenta un porcentaje atómico de plata Ag=95.92 % y un porcentaje atómico de Oxígeno O=2.62 %, también se detecta Sodio Na=1.03% y cloro Cl= 0.42% como se puede observar en la Figura 63 A), se observa un gran número de partículas pegadas formando cúmulos de gran tamaño, por tal motivo el

oxígeno presente no puede ser detectado o no existen tantas partículas de Ag_xO_y . La señal de cobre que se observa en dicho análisis es debida a la rejilla en donde se coloca la muestra.

De una serie de micrografías a baja amplificación como la Figura 62 C), se realizó el conteo y medición de tamaños de las nanopartículas, en la Gráfica 54 se presenta un histograma realizado a partir del conteo de 201 partículas, de donde se puede observar que el tamaño promedio de las partículas es de 10.98 nm con una desviación estándar de ± 3.98 nm.



Gráfica 54. Histograma, muestra 12.

4.13 Muestra 13 con Tratamiento de “Goteo + D3”.

En la síntesis de la muestra 13, las concentración de la solución de ácido tánico y del nitrato de plata (AgNO_3) fueron ($0.45 \times 10^{-3} \text{ M}$) y ($3 \times 10^{-3} \text{ M}$) respectivamente. En ésta muestra, las soluciones se mezclaron por goteo de la solución de AgNO_3 sobre la solución de ácido tánico, con el fin de observar cambios en el proceso de nucleación y crecimiento de las nanopartículas. Al finalizar el proceso de centrifugación, se prosiguió a decantar el 50 % de la solución y agregar el 50 % de agua destilada, repitiendo éste último paso en tres ocasiones. Se obtuvo poca solución al final del proceso con un color acentuado pero aún transparente, Figura 61, la cual se liofilizó hasta obtener un polvo con el cual se caracterizó la muestra.

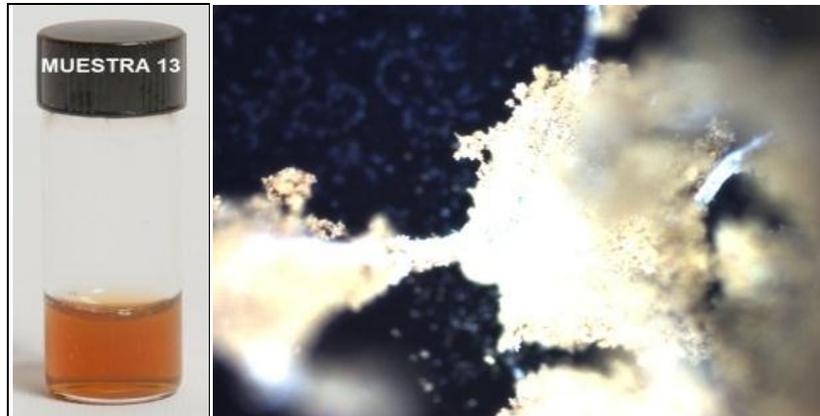
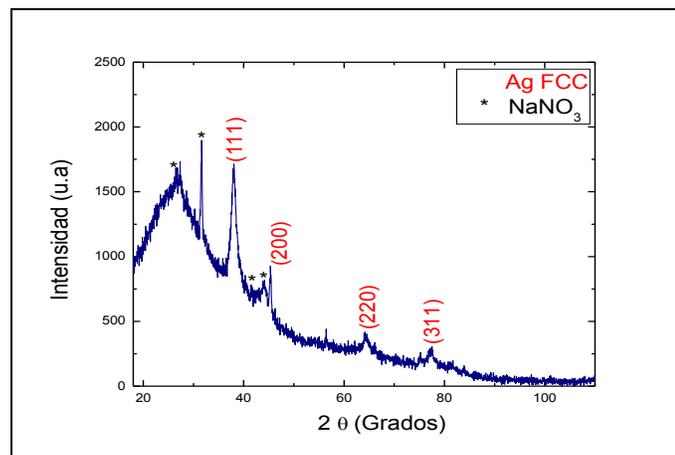


Figura 61.- Muestra 13. Izquierda en solución. Derecha en estado sólido.

4.13.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X

En la Gráfica 55 se muestran el patrón de difracción de RX correspondiente a la muestra 13. Se observan los siguientes picos del patrón de difracción en 37.9° , 45.12° , 64.43° y 77.68° para valores de 2θ , asociados a los planos cristalográficos (111), (200), (220) y (311). Dichos planos corresponden a una estructura FCC de plata ^[72].

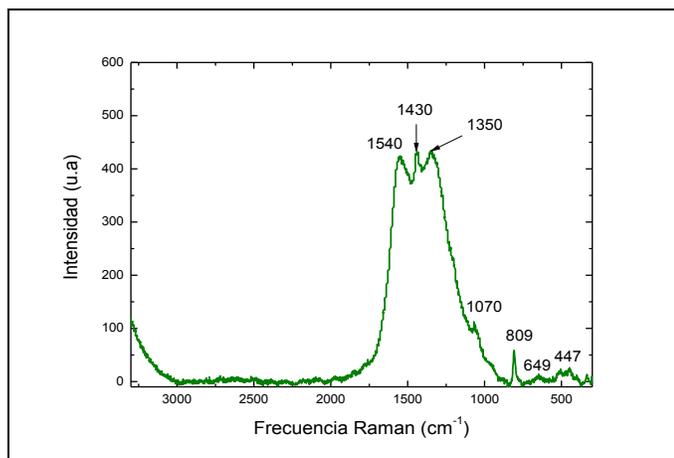


Gráfica 55. Difracción de RX, muestra 13.

En el patrón de difracción de RX correspondiente a la muestra 13 se observa la formación de dos fases cristalinas, la primera correspondiente a las nanopartículas de plata con un tamaño promedio de cristal de 10 ± 2 nm calculado a partir de una $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$, y una $\beta = 0.014$ un tamaño promedio, y una segunda fase cristalina correspondiente al nitrato de sodio ^[73] (NaNO_3).

4.13.2 ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL RAMAN

En la Gráfica 56 se presenta el espectro Raman de la muestra 13, la cual fue medida con un láser de 532 nm, con un tiempo de exposición de 8 segundos y a una potencia de láser de 3 mW.

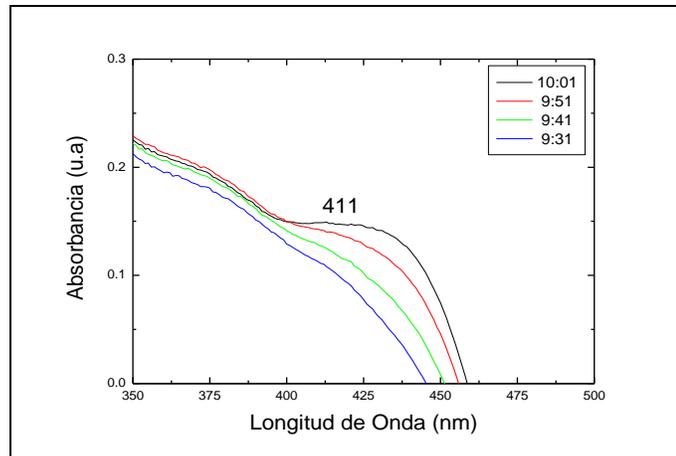


Gráfica 56. Espectro Raman, muestra 13.

En el espectro Raman de la muestra 13 se observan picos relacionados con la formación de nanopartículas de plata y sus óxidos en 1540, 1430, 1350, 1070, 944, 809, 712, 668, 649 y 446 [cm⁻¹]. Se observa que los tres picos de mayor intensidad 1540, 1430 y 1350 cm⁻¹ corresponden carbonatos formados en la superficie de las nanopartículas. [52]

4.13.3 ESPECTROSCOPIA UV-VISIBLE-NIR DE ABSORCIÓN ELECTRÓNICA.

En la Gráfica 57 se observa el espectro de absorción de la muestra 13, en el cual se observa que la intensidad de absorción es muy baja, debido a la dilución de la muestra. El espectro presenta asimetría en el pico del plasmón de superficie que se encuentra en 411 nm, que se encuentra dentro del rango para ser considerada una solución de NPS esféricas de Ag [67]. Dicha asimetría es indicativa que tanto el proceso de “goteo” como el de “dilución” si tienen influencia sobre los proceso de nucleación y crecimiento de las nanopartículas el ancho de banda fue de 76.26 nm. Los espectros fueron tomados cada 10 minutos después de finalizar la síntesis.



Gráfica 57. Evolución en el tiempo del espectro de absorción, Muestra 13.

4.13.4 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN.

La Figura 62A) y B) presentan la micrografía en alta resolución y la FFT de la zona indicada, mientras que la Figura 62C) muestra una imagen en contraste Z.

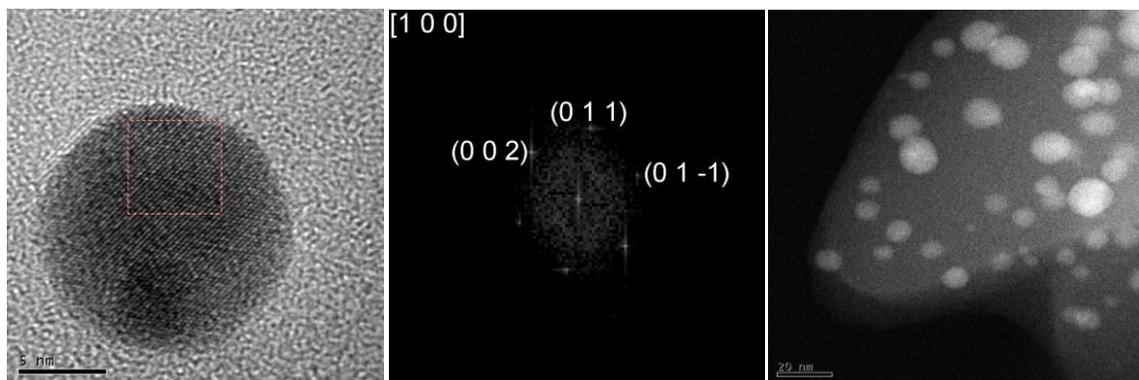


Figura 65. A) Alta resolución, B) FFT, C) Contraste Z. Muestra 13.

De la FFT se puede determinar su estructura cristalina, por lo que se obtuvieron las distancias interplanares $d_1=2.36\text{Å}$, $d_2= 2.20\text{Å}$ y $d_3= 2.48\text{Å}$ con ángulos entre planos de $\theta_{1,2}=54.5^\circ$ y $\theta_{2,3}=58.72^\circ$, las cuales corresponden a una estructura ***Ag₂O hexagonal*** ^[74] con un grupo espacial P3m1 (164), con planos cristalográficos (0 0 2), (0 1 1) y (0 1 -1) y se encuentra orientada en un eje de zona [1 0 0].

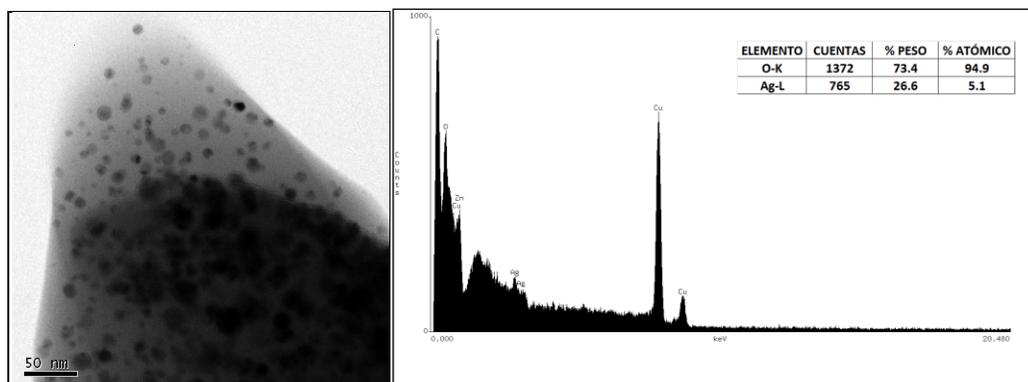
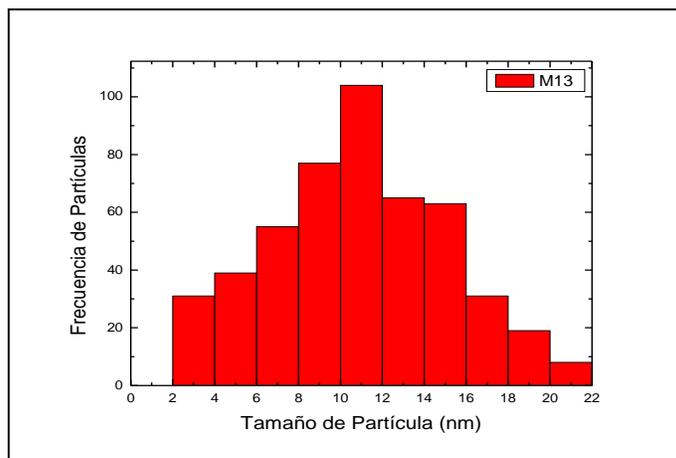


Figura 63. A) Baja resolución, B) Análisis químico. Muestra 13.

Del EDS de la Figura 63 se muestra la presencia de un porcentaje atómico pequeño de Ag=5.1 %, mientras que se detecta un porcentaje alto de oxígeno O=94.9 % por lo que parece que las nanopartículas son de óxido de plata. La señal de cobre que se observa en dicho análisis es debida a la rejilla en donde se coloca la muestra.

De una serie de micrografías a baja amplificación, se realizó el conteo y medición de tamaños de las nanopartículas, en la Gráfica 58 se presenta un histograma realizado a partir del conteo de 492 partículas. En donde se puede observar el tamaño promedio de las partículas de 10.88 nm con una desviación estándar de ± 4.22 nm.



Gráfica 58. Histograma, muestra 13.

4.14 *Muestra 1 con Tratamiento de 1 Lavado.*

Para finalizar los resultados obtenidos en este trabajo de tesis se presenta, la muestra 1 lavada, la cual fue lavada con acetona con la intención de eliminar las fases que se observaron en el análisis por difracción de RX.

En la síntesis de la muestra 1 con tratamiento de 1 lavado se mezclaron las soluciones de ácido tánico (0.45×10^{-3} M), con la solución de AgNO_3 (3×10^{-3} M). La solución resultante (Figura 64), se liofilizó hasta obtener un polvo. Con la finalidad de eliminar impurezas o la segunda fase encontrada en el análisis de difracción de RX, la muestra fue sometida a un proceso de lavado con acetona seguida de un proceso de centrifugado y decantación. Después se dejó evaporar la acetona restante de la muestra a temperatura ambiente. Hasta obtener el polvo con el cual se caracterizó.

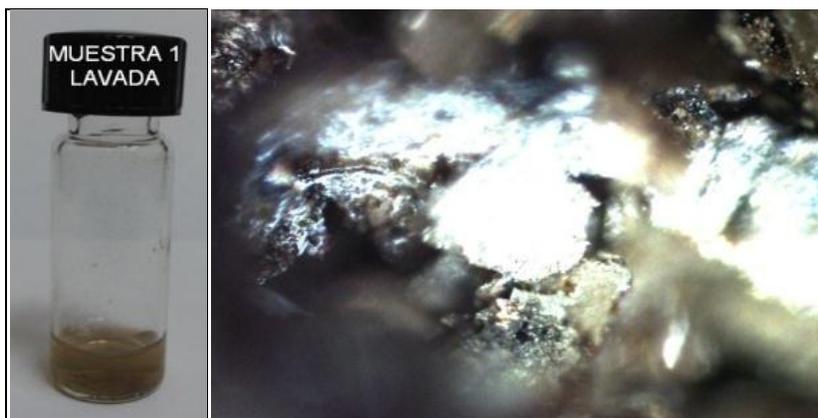
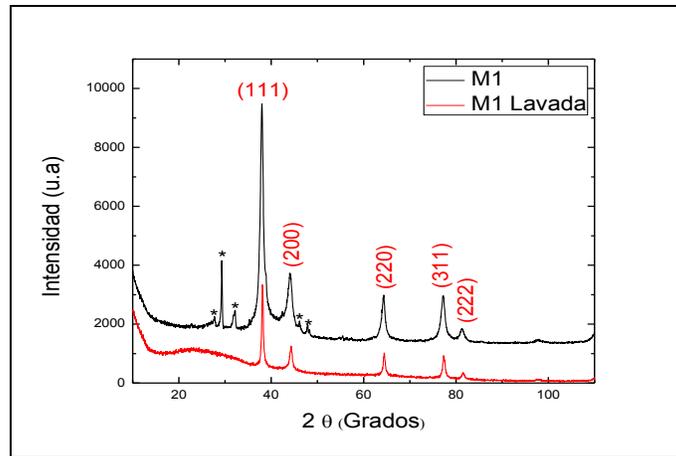


Figura 64.- Muestra 1 Lavada. Izquierda en solución. Derecha en estado sólido.

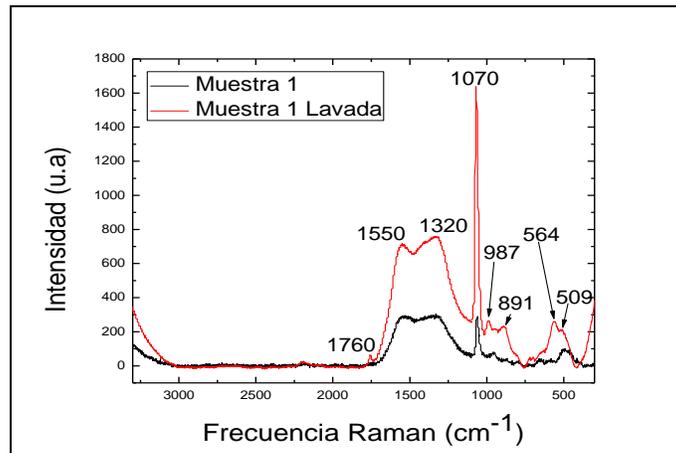
4.14.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Como se puede observar en la Gráfica 59, el proceso de lavado tiene una influencia positiva en la muestra 1, debido a que después de lavar dicha muestra, se detectaron los siguientes picos de difracción en valores 2θ : 38.12° , 44.27° , 64.45° , 77.29° y 81.57° que corresponden a los planos cristalográficos (111), (200), (220), (311), (222) de la fase cúbica FCC de plata^[72] que es la de interés, con un tamaño promedio de cristal de 16 ± 3 nm a partir de $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$, y una $\beta = 0.010$. También se observa que los picos de la nitratina y del óxido de plata que presentaba la muestra antes del lavado, ya no se observan lo que indica que con el proceso de lavado estas fases fueron removidas de la muestra.



Gráfica 59. Difracción de RX, muestra 1 y muestra 1 lavada.

4.14.2 ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL RAMAN



Gráfica 60. Espectro Raman, muestra 1 y muestra 1 Lavada.

En el espectro Raman de la Gráfica 60 se pueden comparar los espectros de la muestra 1 antes y después del proceso de lavado, la muestra 1 lavada fue medida durante 10 segundos con una potencia de laser de 8mW. Los picos medidos después del lavado están en 1760, 1550, 1320, 1070, 987, 891, 564 y 509 [cm^{-1}].

4.14.3 ESPECTROSCOPIA UV-VISIBLE-NIR DE ABSORCIÓN ELECTRÓNICA.

Debido a la poca cantidad de la muestra en solución (Figura 64), las graficas de absorbancia electrónica de la muestra 1 lavada no se midieron y por lo tanto no se pudo observar el plasmón de resonancia característico de las nanopartículas de plata y sus óxidos.

4.14.4 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN.

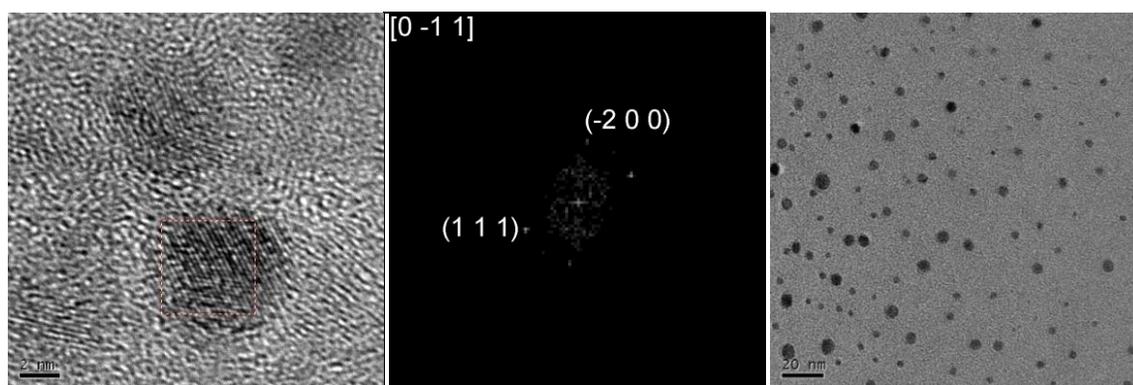
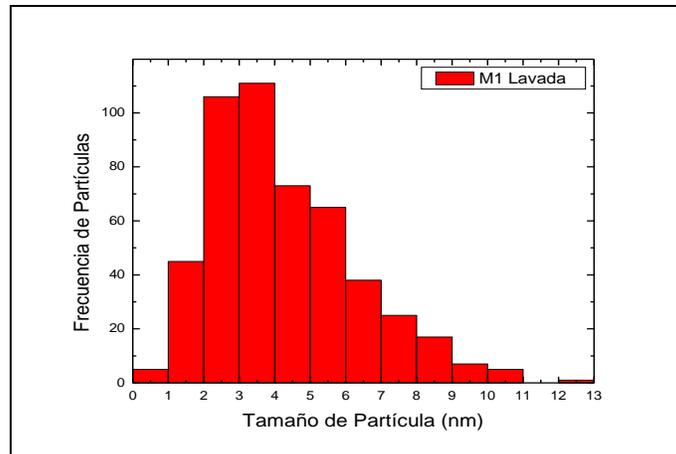


Figura 65. A) Nanopartícula en alta resolución. B) FFT área seleccionada. C) Imágenes en baja amplificación.

En la Figura 65 A) se observa una nanopartícula en alta resolución con su respectiva FFT del área seleccionada 65 B). Mientras que en la Figura 65 C) se observa una micrografía en baja amplificación. Al indexar la FFT se pudo determinar que las distancias interplanares son $d_1=2.29\text{Å}$ y $d_2= 2.17\text{Å}$ con un ángulo entre planos de $\theta_{1,2}=124.7^\circ$, las cuales corresponden a una estructura **Ag cúbica** ^[72] con un grupo espacial Fm3m (225), con planos cristalográficos (1 1 1) y (-2 0 0) respectivamente y que se encuentra orientada en un eje de zona [0 -1 1].

De una serie de micrografías como la observada en 29 C) se realizó un conteo con 498 partículas para observar la influencia que presentaba el lavado en la muestra.



Gráfica 61. Histograma, Muestra 1 Lavada.

Como se puede observar a partir de los histogramas de la muestra 1 (Gráfica 10) y muestra 1 lavada (Gráfica 61), el promedio de la frecuencia de tamaños bajó de 6 nm a 4.25 nm, lo cual nos hace pensar que en el proceso de lavado se eliminaron nanopartículas de mayor tamaño y sólo quedaron en la muestra las nanopartículas más pequeñas. También se observa a partir de las micrografías, que la muestra lavada presenta una mayor dispersión de las partículas que en la muestra sin lavar.

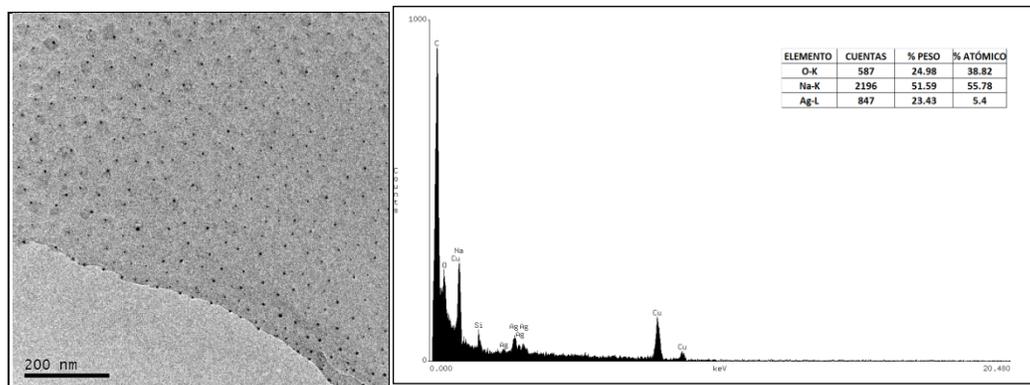
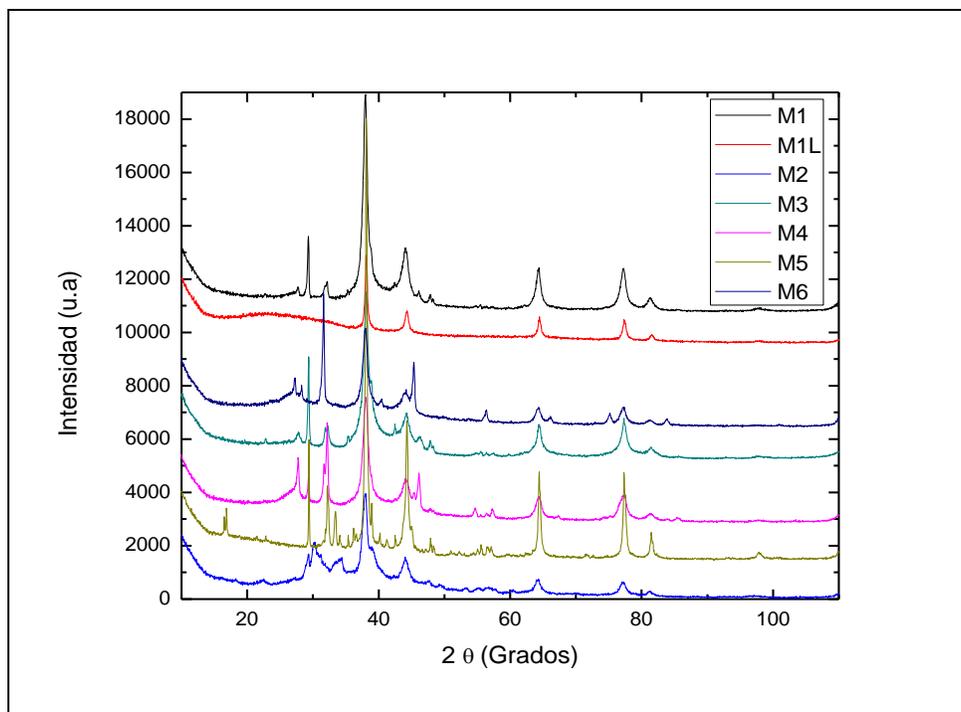


Figura 66. A) Campo claro. B) Análisis químico elemental.

En la Figura 66 se muestra una zona en baja resolución A) de donde se hizo un análisis EDS, del cual se puede observar que mientras en la muestra 1 se encontró un porcentaje atómico de Ag=32.5 % y O=51.45 %, en esta muestra 1 lavada se observa Ag=5.4 % y O=38.82 %, como puede verse se pierde una cantidad importante de plata, sin embargo todo parece indicar que seguimos teniendo nanopartículas de óxido de plata.

CAPÍTULO 5



ANÁLISIS DE RESULTADOS

CONCLUSIONES

5.1 ANÁLISIS DE RESULTADOS

Se discuten los principales resultados obtenidos en este trabajo, los que se presentaron ampliamente en el capítulo anterior. Con la finalidad de realizar un análisis más exacto, se han dividido los resultados en tres conjuntos, dependiendo de las características de la síntesis en cada muestra, por lo que podemos identificarlos como:

- 1) Muestras con tratamiento “SIMPLE” (M_1 - M_7)
- 2) Muestras con “DILUCIÓN” (M_8 - M_{10})
- 3) Muestras con tratamiento “COMBINADO” (M_{11} - M_{13})

5.1.1 Muestras con tratamiento “NORMAL” (M_1 - M_7)

Recordemos que en este tipo de síntesis se realizó una variación de las concentraciones de las soluciones precursoras, ver Tabla VI en el Capítulo 3 anterior.

Frecuencias Características [cm^{-1}]											
Muestra	Ag	Carbonatos en la Superficie de las NPS			Ag=O	Ag-O-Ag	NaNO ₃	Ag ₂ O	No identificados	Ag ₂ O	No identificados
1	2190	1530	1340	1060	953	---	---	663	---	494	---
2	---	1547	1326	1068	961	---	---	666	---	481	---
3	---	1553	1347	1060	934	837	---	671,604	---	490,424	---
4	2181	1550	1340	1070	965	812	794	624,660	---	490,447	---
5	---	1559	1364	---	983	808	747	671,609	---	480,421	---
6	---	1510	1311	1070	962	877,815	---	697	---	480,444	340
7	---	1553	1383	1061	988	863,804	776	640	571,525	445	397,349

TABLA VII. Picos Raman muestras M_1 - M_7 .

En la tabla VII se reportan las frecuencias de las muestras 1 a 7 obtenidas por espectroscopia Raman. Observando las frecuencias altas hacia las bajas vemos por ejemplo que las muestras 1 y 4 son las únicas en que es claramente visible un pico en valores arriba de los 2000 cm^{-1} . Comparando, cuando se obtuvo el espectro Raman de la plata en

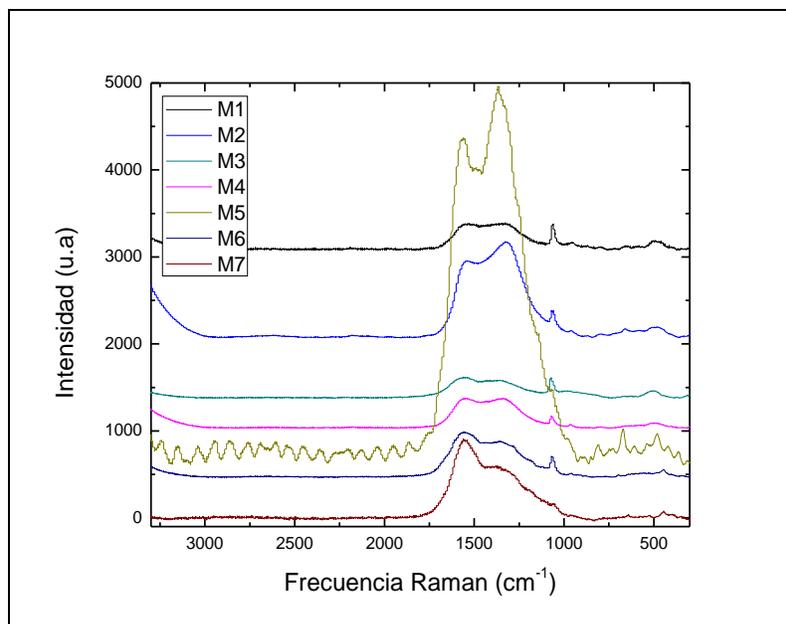
alambres se observó un pico muy parecido en 2212 cm^{-1} ver Gráfica 3, por otro lado, según la base de datos RUFF ^[71] la plata tiene presente un pico en 2080 cm^{-1} . En las otras muestras este pico es sumamente pequeño por lo que es difícil observarlo y puede confundirse con el ruido del equipo.

En los rangos de frecuencias: $(1510-1559)\text{ cm}^{-1}$, $(1311-1383)\text{ cm}^{-1}$ y $(1060-1070)\text{ cm}^{-1}$ se observan 3 picos característicos a carbonatos que se forman en la superficie de las nanopartículas los cuales se observan en prácticamente todas las muestras, debido a la interacción entre la Plata y el CO_2 del medio ambiente. Estudios realizados por Ravi Chandra et. al ^[52] nos indican que dichas frecuencias son característico de los compuestos que contienen carbón ^[53,54].

Se puede observar que en las 7 muestras se observa un pico entre $(934-988)\text{ cm}^{-1}$ el cual es característico de un modo de estiramiento entre el $\text{Ag}=\text{O}$ ^[43], mientras que en la muestra 4 se detectan picos en 794 y 812 cm^{-1} característicos del enlace $\text{Ag}-\text{O}-\text{Ag}$ ^[43]. Podemos observar del la Grafica 60 en donde se comparan los espectros Raman de la muestra 1 y 1 lavada, que los picos de los espectros Raman son prácticamente los mismos, sin embargo por DRX se observa que desapareció la fase de la Nitratina con el proceso de lavado. Al analizar los análisis químicos EDS, se detecta la presencia del oxígeno en la muestra 1 lavada, por lo tanto no es extrañar que el espectro Raman de la muestra 1 lavada presente las interacciones entre la Plata y el oxígeno.

También podemos ver que en todas las muestras se detectaron picos entre $(604-697)\text{ cm}^{-1}$ los cuales son picos no reportados en la literatura, sin embargo al medir el espectro Raman del óxido Ag_2O (Grafica4), dicho pico apareció en ese rango de frecuencias. Por lo tanto se cree que los picos en ese rango de frecuencias se deben al Ag_2O con estructura Hexagonal ya que por análisis de difracción de RX en 5 de éstas 6 muestras se detectó dicho óxido. Por otro lado se observa en el análisis de microscopia electrónica de transmisión que en 5 de éstas 7 muestras presentan nanopartículas de Ag_2O en fase hexagonal.

Otro pico que aparece claramente en todas las muestras es una vibración característica del Ag_2O en las frecuencias de $(421-494)\text{ cm}^{-1}$.



Gráfica 62. Espectros Raman muestras M_1 - M_7 .

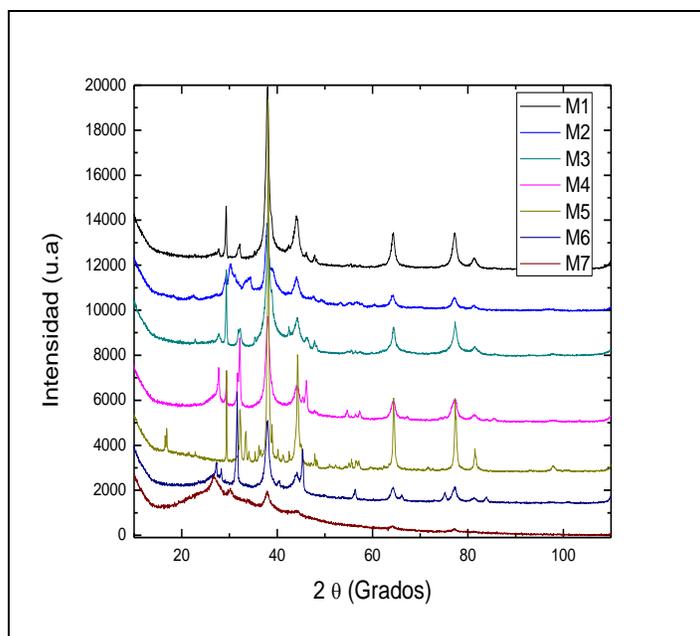
Por otro lado, en la Tabla VIII se presentan los resultados del tamaño promedio de partículas calculado a partir de los RX de las muestras M_1 a la M_7 así como las fases encontradas por difracción de rayos X. También se calculó el parámetro de red de la fase FCC de la plata con ayuda de la ecuación (4) Capítulo 2.

MUESTRA	Tamaño promedio [nm]	Parámetro de Red [Å] FCC	Fases en RX
1	10 ± 2	4.09	Ag, NANO_3 y Ag_2O
2	10 ± 2	4.1	Ag, NANO_3 , Ag_2O y NaHCO_3
3	10 ± 2	4.08	Ag, NANO_3 , Ag_2O y AgCl
4	9 ± 1	4.09	Ag, NANO_3 , Ag_2O y AgCl
5	25 ± 4	4.08	Ag, NANO_3 y Ag_2O
6	9 ± 1	4.09	Ag, NANO_3 , Ag_2O y AgCl
7	11 ± 6	4.1	Ag, Ag_2O_3 y $\text{C}_2\text{H}_2\text{NaO}_2$

TABLA VIII. Difracción de RX. Muestras M_1 - M_7 .

Como puede observarse en esta misma Tabla y en la Gráfica 63, en todos los casos se encontraron picos de plata (FCC) y de óxido de plata, con un parámetro de red del orden de 4.1 Å y tamaño promedio de aproximadamente 10 nm. Finalmente en el caso particular de la muestra 5, debido al tiempo que se tomó antes de introducirla al nitrógeno líquido para liofilizar, la síntesis continuó y las nanopartículas se aglomeraron hasta los 25 nm. Lo

que sí es de llamar la atención es que en la mayoría de los casos los casos se observan picos de nitrato de sodio (1, 2, 3, 4, 5,6), y cloruro de plata (3, 4,6), materiales que no detectamos por los otros métodos de análisis.



Gráfica 63. Difracción de RX. M1 - M7.

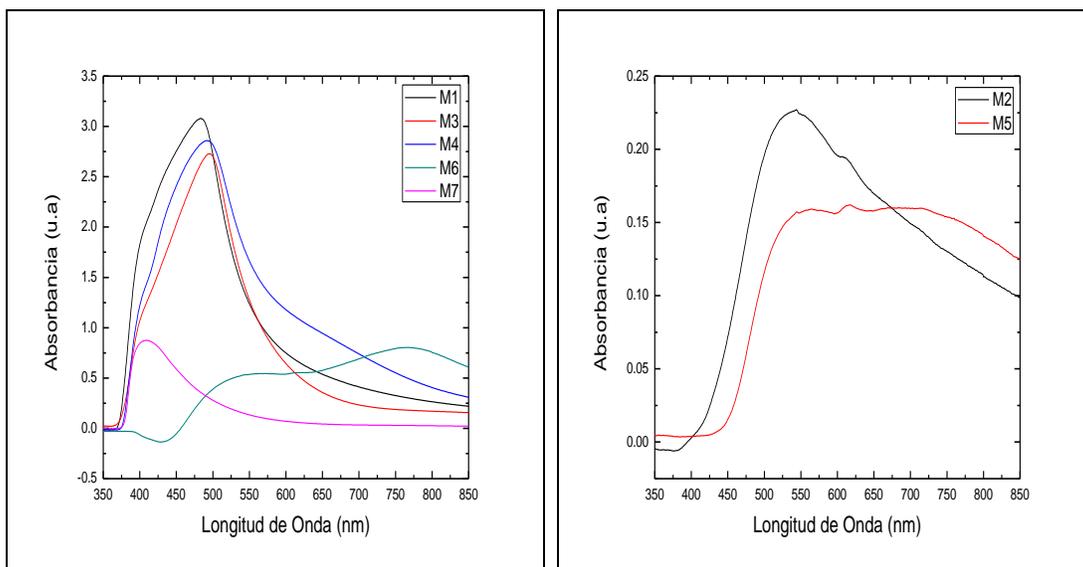
Examinando ahora la Tabla IX en la cual se resumen los resultados referentes a espectroscopia UV-Visible-NIR, se muestran las posiciones de los máximos de los plasmones de resonancia de estas muestras.

Muestra	Plasmón de Superficie (UV-NNIR) [nm]	Ancho Medio [nm]
1	480	100.24
2	544	509.5
3	494	100.52
4	485	152.5
5	617	---
6	747	---
7	408	121.28

TABLA IX. Plasmones de Resonancia. Muestras M₁ - M₇.

Se observa que en las todas las muestras excepto en la muestra 7 existe la presencia del plasmón de resonancia recorrido hacia el infrarrojo con respecto al publicado para nanopartículas de Ag ^[67], se sabe que para que exista un corrimiento en la posición del pico

de absorción se deben tener cambios en tamaño y forma de las partículas como pueden ser partículas esféricas, cúbicas, icosaedros, dodecaedros, decaedros, etc. ^[86,87] El ancho medio de banda de los plasmones nos indican que existe una gran dispersión de tamaños de las partículas, si bien se tienen partículas pequeñas, también se tienen partículas grandes y aglomerados que nos afectan en nuestras mediciones. Como puede verse en las Gráficas 64, en particular las muestras 5 y 6 que presentan partículas de gran tamaño como las mostradas en la Figura 38C) y 42A) respectivamente, tienen un ancho de banda muy grandes los cuales no se pueden definir en estos espectros.



Gráficas 64. Espectros de Absorbancia UV-Visible-NIR. M_1 - M_7

Si se observa la Tabla X, en donde se resumen los resultados obtenidos a partir del análisis por microscopía electrónica de transmisión, vemos que las partículas están cambiando de tamaño.

MUESTRA	Fase al Indexar a partir de la FFT	Tamaño promedio TEM [nm]	Distancias Interplanares [Å]			Ángulos % Planos [°]		Planos Cristalográficos			Eje de Zona
			d ₁	d ₂	d ₃	θ _{1,2}	θ _{2,3}	(hkl)	(hkl)	(hkl)	[hkl]
1	Ag ₂ O Hexagonal P3m1 (164)	6.0 ± 2.5	2.33	2.21	--	86.3	--	(1 0 1)	(0 1 -1)	--	[-1 1 1]
2	Ag ₂ O Cúbica Pn3m (224)	4.8 ± 4.3	2.28	2.38	--	63.43	--	(2 1 1)	(0 0 2)	--	[1 -2 0]
3	Ag ₂ O Hexagonal P3m1 (164)	4.7 ± 1.7	2.34	2.37	--	67.07	--	(0 1 1)	(0 0 -2)	--	[1 0 0]
4	Ag ₂ O Hexagonal P3m1 (164)	10.3 ± 4.6	2.69	2.6	2.4	66.78	124.98	(1 -1 1)	(1 0 1)	(0 1 0)	[1 0 0]
5	Ag ₂ O Hexagonal P3m1 (164)	25.6 ± 11.9	2.39	2.43	--	63.37	--	(0 0 2)	(0 1 1)	--	[1 0 0]
6	Ag ₂ O ₃ Ortorrómbica Fdd2 (43)	12.3 ± 4.4	2.51	2.29	--	107.9	--	(3 3 1)	(-3 1 1)	--	[1 -3 6]
7	Ag ₂ O Hexagonal P3m1 (164)	11.4 ± 5.4	2.56	2.51	--	65.6	--	(1 0 0)	(0 1 1)	--	[0 -1 1]

TABLA X. Microscopia electrónica. Muestras M₁ - M₇

Se recuerda que el interés es estudiar partículas menores a 30 nm por lo cual se confirma que se está trabajando en el rango deseado. Otro resultado importante del análisis por microscopia electrónica de transmisión, es que la fase con mayor frecuencia que se encontró fue la de Ag₂O Hexagonal con grupo espacial P3m1 y numero de grupo 164, la cual está presente en 5 de las 7 muestras sintetizadas con tratamiento normal, la Tabla X muestra los parámetros de distancias interplanares e índices de Miller que nos resultaron de indexar los patrones de difracción obtenidos de las micrografías de alta resolución mostradas en el capítulo anterior y que indican la fase de cada partícula estudiada.

A continuación se presenta en la tabla XI, el resumen de los resultados de los EDS de las muestra M₁ - M₇. Se observa que en la muestra 4 el porcentaje atómico de la plata es mayor que la del oxígeno en una proporción de 4:1.

Muestra	% Ag	% O	% Si	% Na	Proporción (Ag:O)
1	32.5	51.45	3.55	12.51	(1:1.6)
2	31.43	68.57	----	----	(1:2)
3	36.41	43.93	----	19.66	(1:1.2)
4	79.5	20.5	----	----	(4:1)
5	6.92	43.23	----	49.86	(1:6)
6	16.96	83.04	----	----	(1:5)
7	2.13	63.24	----	34.63	(1:30)

TABLA XI. Análisis químico EDS. Muestras M₁ - M₇.

Además como se puede observar en la tabla XI de los análisis de EDS, en las todas las muestras se detecta presencia de oxígeno en mayor o menor porcentaje, lo cual nos confirma la existencia de partículas de óxidos de plata en las muestras, recordando que la resolución del detector de SiLi, para realizar análisis químico elemental es de 4 eV.

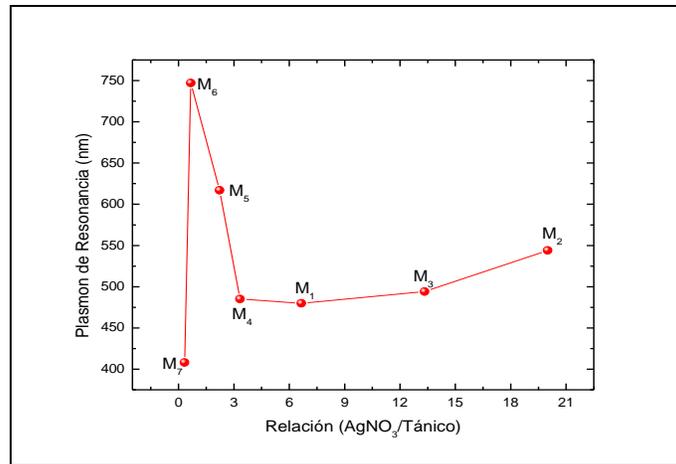
Si se toman algunos datos de éstas últimas tablas y se reordenan con respecto a la razón de ($\text{AgNO}_3/\text{Ácido Tánico}$) utilizada en cada muestra, ver Tabla XII, se encuentra que, a mayor concentración de ácido tánico, la posición del pico máximo del plasmón de absorción sufre un ligero corrimiento al ultravioleta para posteriormente correrse hacia el infrarrojo y abruptamente regresar al ultravioleta, dicho comportamiento se debe a la morfología, ya que en la muestra que presenta mayor corrimiento al infrarrojo (M6), se observa un espectro de absorbancia característico de una nanobarra de Ag, ver Gráfica 65.

MUESTRA	$\text{AgNO}_3/\text{ÁCIDO TÁNICO}$	PLASMÓN (nm)	Tamaño Promedio TEM [nm]	Tamaño Promedio Rayos X [nm]
2	20	544	4.8 ± 4	10 ± 2
3	13.33	494	4.7 ± 2	10 ± 2
1	6.66	480	6.0 ± 2	10 ± 2
4	3.33	485	10.3 ± 5	9 ± 1
5	2.22	617	25.6 ± 12	25 ± 4
6	0.66	747	12.3 ± 4	9 ± 1
7	0.33	408	11.4 ± 5	11 ± 6

TABLA XII. Resumen de Resultados. Muestras $M_1 - M_7$.

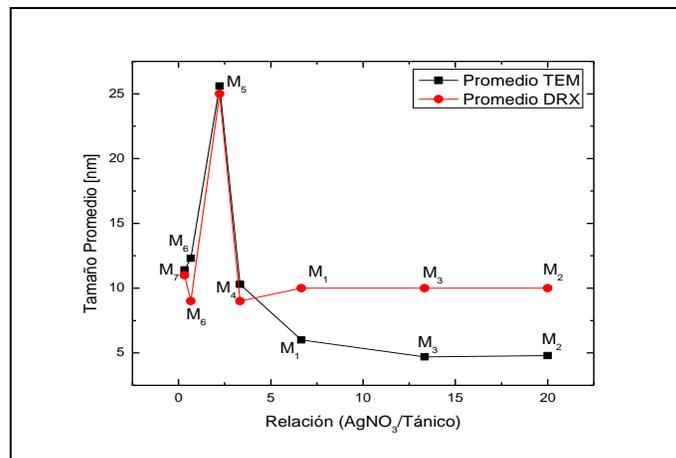
Se observa de la tabla XII, que los tamaños promedio por microscopia electrónica (TEM) y por DRX, presentan una variación, lo cual se debe a que en Microscopia electrónica se realizan análisis puntuales de las muestras, no así en los análisis por Difracción de RX que el análisis es promedio de toda la muestra.

Por su parte y siguiendo la misma lógica, se observa la Gráfica 65, donde a pesar de que se colocó el tamaño de promedio de las partículas encontradas en la muestra 5, la cual como se explicó, sufrió un cambio fuerte al no detener la síntesis en un rango de tiempo similar al de las otras muestras lo cual contribuye al crecimiento de las partículas, se puede ver que al aumentar la concentración de ácido tánico, se tiene un crecimiento en el tamaño la partícula, un resultado importante que coincide con el publicado por Tali Dadosh et al.^[88].



Gráficas 65. Plasmones de Resonancia. UV-Visible-NIR. M₁ - M₇

Las Gráficas 65 y 66 indican claramente cuál es el comportamiento de las partículas sintetizadas por este método con respecto a la concentración de ácido tánico, lo cual sumado a resultados anteriores por nuestro grupo ^[89] en los cuales se mantuvieron fijas las concentraciones de nitrato de plata y ácido tánico, y variando el valor del pH es posible proporcionar un conocimiento más amplio en nanopartículas de óxidos de plata.



Gráfica 66. Tamaños Promedios. M₁ - M₇

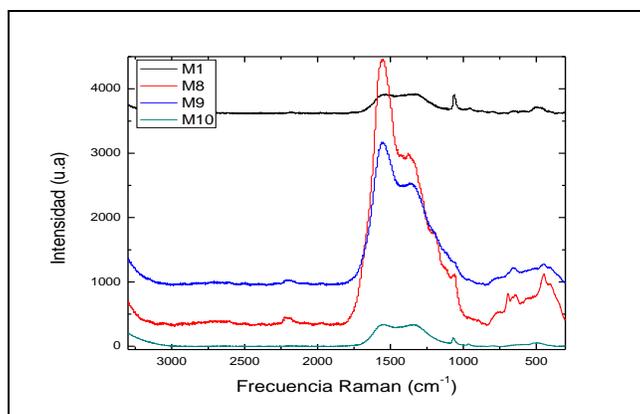
5.1.2 Muestras con tratamiento “DILUCIÓN” (M_8 - M_{10})

Analizando los resultados obtenidos por espectroscopia Raman de las Muestras con tratamiento “DILUCIÓN” (M_8 - M_{10}), y recordando primero que en este tipo de síntesis las concentraciones de agentes precursores permanecieron fijas y las muestras se diluyeron 1,2 y 3 veces respectivamente se tiene:

Frecuencias Características [cm^{-1}]											
Muestra	Ag	Carbonatos en la Superficie de las NPS			Ag=O	Ag-O-Ag	NaNO ₃	Ag ₂ O	No identificados	Ag ₂ O ₂	Ag ₂ O
1	2190	1530	1340	1060	953	---	---	663	---	---	494
8	2220	1553	1371	1060	--	896,805	746	694,643	524	---	447
9	2208	1553	1364	1061	966	868	764,735	660	---	---	446
10	2196	1553	1345	1071	--	892	785, 758	696,664,662	---	483	448

TABLA XIII. Picos Raman muestras M_8 – M_{10}

De la tabla XIII donde se añaden los resultados de la Muestra 1 ya que tiene los mismos parámetros en su preparación, se puede apreciar que las 4 muestras presentan prácticamente los mismos picos en los espectros Raman. El primer pico medido se encuentra en (2196-2208) cm^{-1} dichos picos pueden ser atribuidos a la plata, debido que al medir el espectro Raman de la plata en alambres, se observó un pico en 2212 cm^{-1} . En todas las muestras sin excepción se detectan los 3 picos referentes al carbonato que se forman en la superficie de las nanopartículas debido al CO₂ del ambiente los siguientes rangos de frecuencias: (1553-1530) cm^{-1} , (1340-1371) cm^{-1} y (1060-1071) cm^{-1} debido a la presencia de carbón [56].



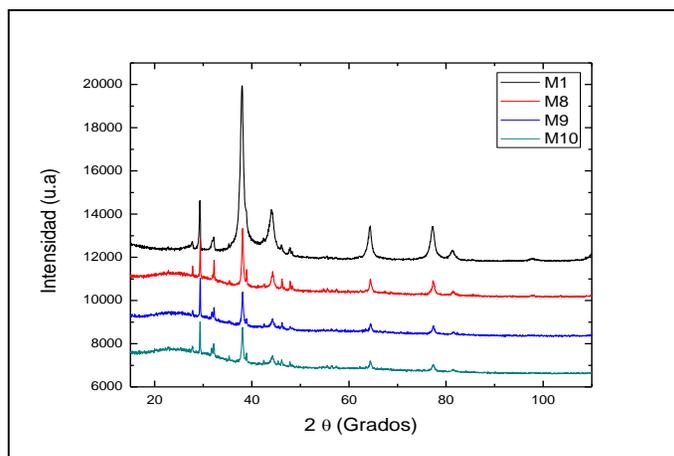
Gráfica 67. Espectros Raman muestras M_8 – M_{10} .

Al igual que en las muestras sintetizadas por tratamiento SIMPLE, se detectaron picos entre $(643-696) \text{ cm}^{-1}$ los cuales no se encuentran reportados en la literatura. Cabe señalar por último que en estas muestras también se detecta una vibración característica del Ag_2O ^[53] en las frecuencias entre $(446-494) \text{ cm}^{-1}$. Por último el pico detectado en 483 cm^{-1} de la muestra 10 es un pico característico al óxido Ag_2O_2 reportado por Geoffrey ^[54]. Resaltando el hecho que la muestra que se diluyó más veces (3) fue la única en la que se detectó el pico característico a Ag_2O_2 .

Del análisis por DRX se detecta una fase correspondiente a las nanopartículas de plata con estructura FCC con tamaños en un rango de (10-23) nm. Calculando el parámetro de red de la fase cúbica de plata para cada una de las muestras se observa que permanece constante. También se puede observar que en este tipo de síntesis, que requiere mayor tiempo antes de liofilizar debido a los procesos de dilución, siendo la muestra 10 con Dilución de 3 veces la que requiere mayor tiempo y que fueron las nanopartículas resultaron ser de mayor tamaño en comparación a las muestras con tratamiento NORMAL.

MUESTRA	Tamaño promedio [nm]	Parámetro de Red [Å] FCC	Fases en RX
1	10 ± 2	4.09	Ag, NANO_3 y Ag_2O
8	19 ± 3	4.08	Ag, NANO_3 y AgCl
9	23 ± 4	4.08	Ag(FCC), NANO_3 , AgCl y Ag(4H)
10	23 ± 6	4.08	Ag(FCC), NANO_3 , AgCl y Ag(4H)

TABLA XIV. Difracción de RX. $M_8 - M_{10}$



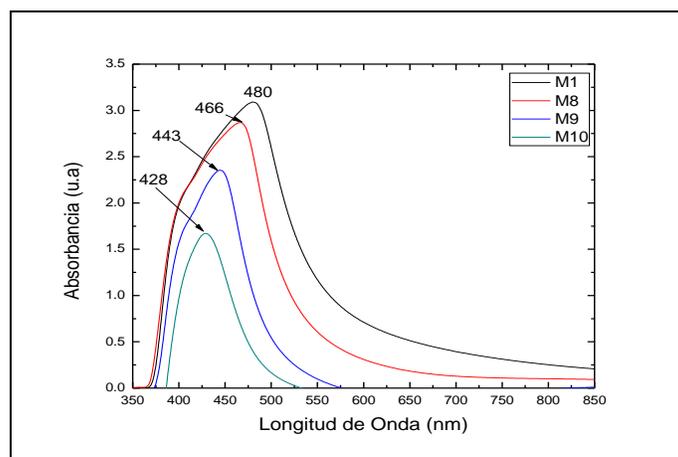
Gráfica 68. Difracción de RX. $M_8 - M_{10}$.

En la Tabla XV se resumen los resultados referentes a espectroscopia UV-Visible-NIR, los cuales se comparan con la Muestra 1 la cual no fue diluida. Como puede observarse, la posición del pico máximo se desplaza claramente hacia el ultravioleta, lo cual significa que con el proceso aplicado, se deformaron las nanopartículas, pasando de partículas más regulares (casi esféricas), Figura 26 a menos regulares (esferoides), Figura 53.

Muestra	Plasmón de Superficie (UV-Visible-NIR) [nm]	Ancho Medio [nm]
1	480	100.24
8	466	75.38
9	443	62.4
10	428	64.98

TABLA XV. Plasmones de Resonancia. Muestras $M_8 - M_{10}$.

Por su parte de la Gráfica 69 puede verse que en estos casos se tiene poca dispersión de tamaños como puede constatarse en las Gráficas 37, 41 y 45 respectivamente. También podemos observar que el ancho de banda disminuye, lo cual indica que las partículas se están deformando ó se están formando mas bordes como puede verse en las Figuras 26A), 47A), 50C) y 53A) respectivamente.



Gráfica 69. Espectros de Absorbancia UV-Visible-NIR. $M_8 - M_{10}$

Del análisis por microscopia electrónica de transmisión, se encuentra que la fase con mayor frecuencia fue la de Ag_2O Hexagonal con grupo espacial $P3m1$ y numero de grupo 164, ya que se ésta fue la fase que se encontró en 3 de las 4 muestras sintetizadas con

tratamiento “ DILUCIÓN”. También puede observarse que el tamaño promedio de las disminuye con el número de tratamientos, lo cual nos indica que de alguna manera se está interfiriendo en la síntesis.

MUESTRA	Fase al Indexar a partir de la FFT	Tamaño promedio TEM [nm]	Distancias Interplanares [Å]			Ángulos % Planos [°]		Planos Cristalográficos			Eje de Zona
			d ₁	d ₂	d ₃	θ _{1,2}	θ _{2,3}	(hkl)	(hkl)	(hkl)	[hkl]
1	Ag ₂ O Hexagonal P3m1 (164)	6.0 ± 2.5	2.33	2.21	--	86.3	--	(1 0 1)	(0 1 -1)	--	[-1 1 1]
8	Ag ₂ O Hexagonal P3m1 (164)	12.8 ± 3.8	2.02	2.27	--	77.26	--	(0 1 1)	(-1 0 1)	--	[1 -1 1]
9	Ag ₂ O ₂ Monoclínica P2 ₁ /C (14)	10.8 ± 5.0	2.09	2.32	2.02	61.94	62.88	(0 1 2)	(-2 0 2)	(-2 -1 0)	[1 -2 1]
10	Ag ₂ O Hexagonal P3m1 (164)	8.0 ± 3.8	2.86	2.5	2.69	56.43	118.8	(1 0 0)	(0 1 0)	(1 -1 0)	[0 0 1]

TABLA XVI. Microscopia electrónica. Muestras M₈–M₁₀.

Se puede observar en la Tabla XVII, que en las 4 muestras se detecta presencia de oxígeno y plata en diferentes proporciones, lo cual nos ratifica la existencia de partículas de óxidos de plata, recordando que el análisis químico elemental EDS, se refiere a un análisis cualitativo.

MUESTRA	% Ag	% O	% Si	% Na	% Cl	% S	Proporción Ag/O
1	32.5	51.45	3.55	12.51	----	----	(1:1.6)
8	36.28	46.26	----	----	2.45	14.99	~ (1:1)
9	36.66	38.76	1.68	22.9	----	----	~ (1:1)
10	41.87	56.44	----	----	0.8	0.89	~ (1:1)

TABLA

XVII.

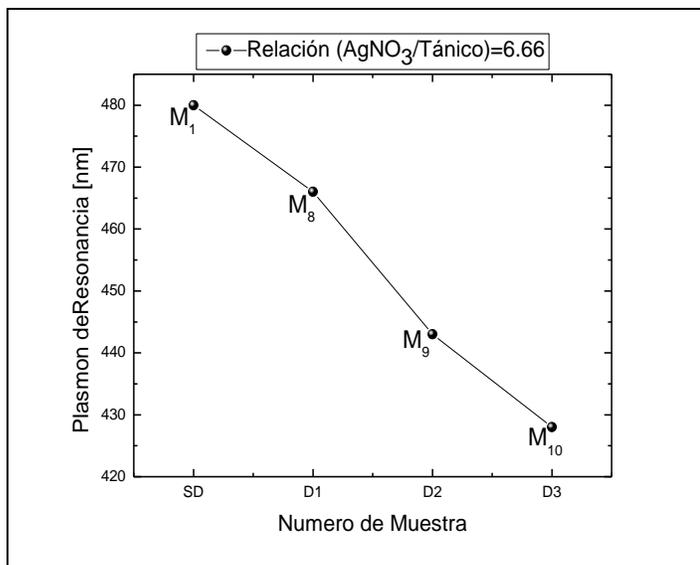
Análisis químico EDS. Muestras M₈–M₁₀.

Finalmente en la tabla XVIII se presentan los resultados del tamaño promedio de partículas calculado a partir de los RX y microscopia electrónica de las muestras M₈-M₁₀. También se presentan los picos de los plasmones de resonancia de las muestras.

MUESTRA	AgNO ₃ /ÁCIDO TÁNICO	PLASMÓN (nm)	Tamaño Promedio TEM [nm]	Tamaño Promedio Rayos X [nm]
1	6.66	480	6 ± 2	10 ± 2
8	6.66	466	12.8 ± 4	19 ± 3
9	6.66	443	10.8 ± 5	23 ± 4
10	6.66	428	8 ± 4	23 ± 6

TABLA XVIII. Resumen de Resultados. Muestras M₈–M₁₀.

De la tabla XVIII y la Gráfica 70 puede apreciarse cómo con la posición del máximo del plasmón presenta un claro corrimiento hacia el ultravioleta en función de las diluciones de la muestra, lo cual confirma el cambio de tamaño en las partículas.



Gráfica 70. Plasmón de Resonancia. M₈–M₁₀

5.1.3 Muestras con tratamiento “COMBINADO” (M₁₁-M₁₃)

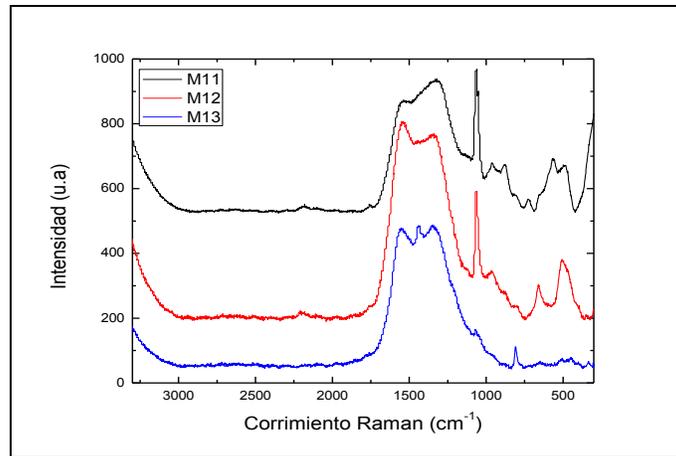
Para finalizar el análisis de resultados se muestra un resumen por espectroscopia Raman de muestras con tratamiento “COMBINADO” (M₁₁-M₁₃), recordando que en este tipo de síntesis se variaron las concentraciones de agentes precursores, además de variar el proceso de síntesis al diluir y mezclar las soluciones precursoras, también se mezclaron por goteo para detectar su influencia en el proceso de nucleación y crecimiento:

Frecuencias Características [cm ⁻¹]											
Muestra	Ag	Carbonatos en la Superficie de las NPS				Ag=O	Ag-O-Ag	NaNO ₃	Ag ₂ O	No identificados	Ag ₂ O
11	2183	1547	--	1320	1064	961	876	726	--	566	497
12	2210	1540	--	1340	1070	962, 932	876	792	662	506	482
13	--	1540	1430	1350	1070	944	809	712	668, 649	555	447

TABLA XIX. Picos Raman muestras M₁₁–M₁₃

De la tabla XIX se aprecia que las muestras 11 y 12 presentan picos en 2183 cm⁻¹ y 2210 cm⁻¹ dichos picos pueden ser atribuidos a la plata, debido que al medir el espectro Raman de la plata en alambres, se observó un pico en 2212 cm⁻¹. En todas las muestras sin excepción se detectan los 3 picos referentes al carbonato que se forman en la superficie de las nanopartículas debido al CO₂ del ambiente los siguientes rangos de frecuencias: (1540-1547) cm⁻¹, (1350-1320) cm⁻¹, también se observa un pico en (1064-1070) cm⁻¹ debido a la presencia de carbón. El pico que se observa en la muestra 13 en la frecuencia 1430 cm⁻¹ nos dice Geoffrey que es debido de igualmente a los carbonatos que se forman en la superficie de las nanopartículas ^[38].

En las tres muestras se observa un pico entre (932-962) cm⁻¹ dicho pico es característico de un modo de estiramiento entre el Ag=O ^[43]. Los picos en (809-876) cm⁻¹ se deben al enlace O-Ag-O, mientras que los picos en el rango (712-792) cm⁻¹ se piensa que son debidos al NaNO₃. Así mismo la muestra 12 presenta un pico en 662 cm⁻¹ el cual no se encuentra reportado en la literatura y puede ser característico de Ag₂O. Cabe señalar que los picos en 566 y 506 cm⁻¹ correspondientes a las muestras 11 y 12 fueron picos no identificados. Por último se detecta la presencia Ag₂O en la frecuencia de (447) cm⁻¹, así como el óxido Ag₂O₂ reportado por Geoffrey en la frecuencia de 482 cm⁻¹.

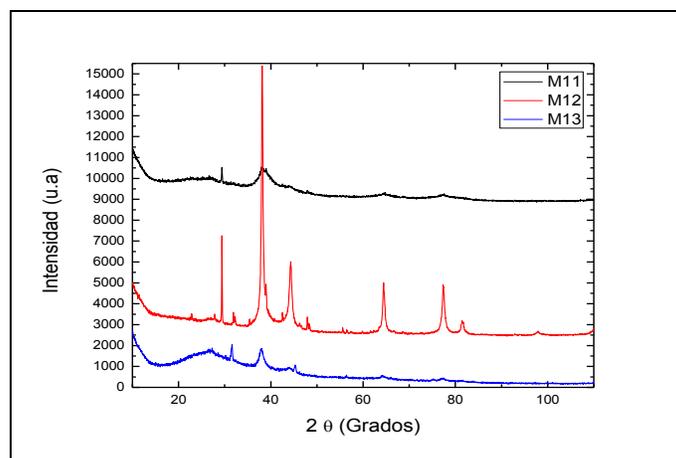


Gráfica 71. Espectros Raman muestras M_{11} – M_{13} .

En la tabla XX se presentan los resultados del tamaño promedio de partículas calculado a partir de los RX de las muestras M_{11} - M_{13} así como las fases encontradas por difracción de rayos X. También se calculó el parámetro de red de la fase FCC de la plata.

MUESTRA	Tamaño promedio [nm]	Parámetro de Red [Å]	Fases en RX
11	10 ± 3	3.68	Ag, NaNO_3 y Ag_2O
12	18 ± 2	4.08	Ag, NaNO_3 y AgCl
13	10 ± 2	4.09	Ag y NaNO_3

TABLA XX. Difracción de RX. Muestras M_{11} – M_{13} .



Gráfica 72. Difracción de RX. M_{11} – M_{13} .

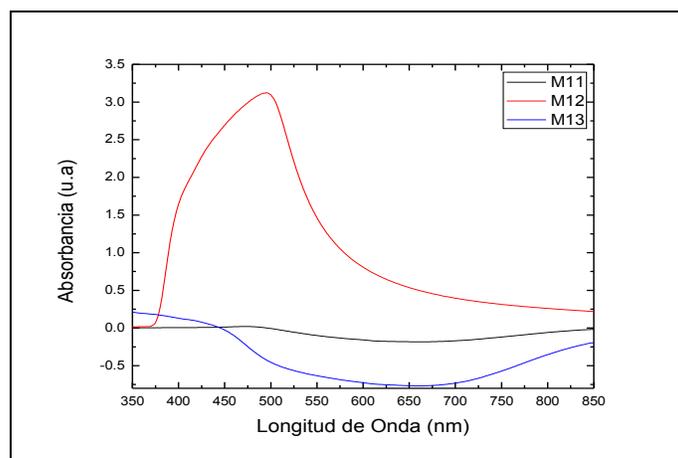
En todas las muestras se detectó una fase correspondiente a las nanopartículas de plata con estructura FCC con tamaños en un rango de (10-18) nm. Calculando el parámetro

de red de la fase cúbica de la plata podemos observar que permanece casi constante. Es importante señalar que la muestra 12 que fue la que se mezcló por “goteo” presentó el tamaño de partícula mayor (18 nm), lo cual indica que el proceso de “goteo” no es el óptimo para la obtención de nanopartículas pequeñas.

Como puede verse en la Tabla XXI donde se resume los resultados referentes a espectroscopia UV-Visible-NIR, existe un cambio en la posición del plasmón y en su ancho de banda de acuerdo al tratamiento empleado pero que es difícil asociar los resultados entre ellos, ya que las variables en la síntesis cambiaron.

Muestra	Plasmón de Superficie (UV- Visible-NIR) [nm]	Ancho Medio [nm]
11	476	31.2
12	494	100.5
13	411	76.26

TABLA XXI. Plasmones de Resonancia. Muestras M_{11} – M_{13} .



Gráficas 73. Espectros de Absorbancia UV-Visible-NIR. M_{11} – M_{13} .

A continuación se presenta la sección de microscopía electrónica de transmisión, en donde la fase con mayor frecuencia encontrada fue Ag_2O Hexagonal con grupo espacial P3m1 y número de grupo 164, ya que ésta fue la fase que se encontró en las 3 muestras sintetizadas con tratamiento “COMBINADO”. También se observa en dicha tabla que el tamaño promedio de las muestras medido a partir de las micrografías de TEM es entre (10.8-12.4) nm.

Muestra	Fase al Indexar a partir de la FFT	Tamaño promedio TEM [nm]	Distancias Interplanares [Å]			Ángulos % Planos [°]		Planos Cristalográficos			Eje de Zona
			d ₁	d ₂	d ₃	θ _{1,2}	θ _{2,3}	(hkl)	(hkl)	(hkl)	[hkl]
12	Ag ₂ O Hexagonal P3m1 (164)	10.9 ± 3.9	2.26	2.63	--	77.71	--	(0 1 1)	(1 0 -1)	--	[1 -1 1]
11	Ag ₂ O Hexagonal P3m1 (164)	12.4 ± 4.0	2.29	2.57	2.68	122.2	62.11	(0 0 2)	(0 1 1)	(0 1 -1)	[-1 1 1]
13	Ag ₂ O Hexagonal P3m1 (164)	10.8 ± 4.2	2.36	2.2	2.48	54.5	58.72	(0 0 2)	(0 1 1)	(0 1 -1)	[-1 1 1]

TABLA XXII. Microscopia electrónica. Muestras M₁₁–M₁₃.

Se puede observar en la tabla XXIII correspondiente al análisis químico elemental, que todas las muestras sin excepción alguna revelan la presencia de oxígeno en diferentes proporciones.

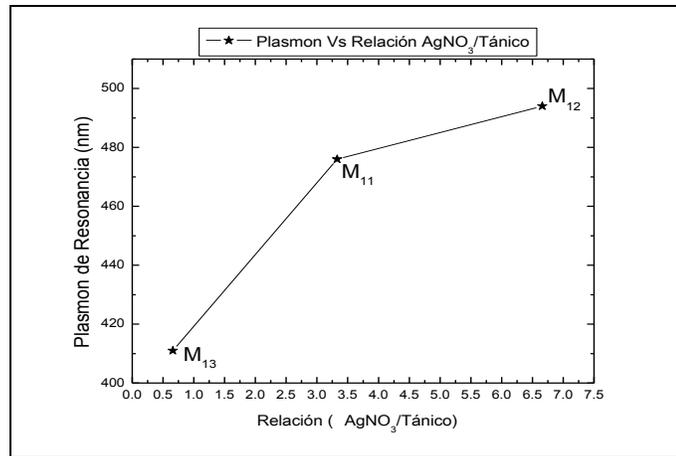
MUESTRA	% Ag	% O	% Na	% Cl	Proporción (Ag:O)
11	13.35	48.64	38.01	----	(1:3.5)
12	95.92	2.62	1.03	0.42	(37:1)
13	5.1	94.9	----	----	(1:17)

TABLA XXIII. Análisis químico EDS. Muestras M₁₁–M₁₃.

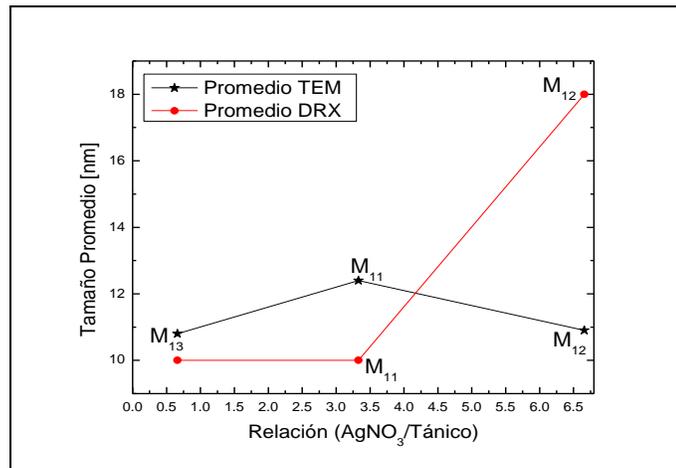
A continuación se presenta una tabla en la que se encuentran resumidos los resultados de los tamaños promedio de las nanopartículas medidas a partir de DRX, así como microscopia electrónica de transmisión. También se presenta el plasmón correspondiente a cada una de las muestras.

MUESTRA	AgNO ₃ /ÁCIDO TÁNICO	PLASMON (nm)	Tamaño Promedio TEM [nm]	Tamaño Promedio Rayos X [nm]
11	3.33	476	12.4 ± 4	10 ± 3
12	6.66	494	10.9 ± 4	18 ± 2
13	0.66	411	10.8 ± 4	10 ± 2

TABLA XXIV. Resumen de Resultados. Muestras M₁₁–M₁₃.



Gráficas 74. Plasmones de Resonancia. UV-Visible-NNIR. M_{11} – M_{13} .



Gráficas 75. Tamaños Promedios. M_{11} – M_{13}

Cuando la síntesis se realizaba en un periodo de tiempo mayor (muestra 5, por falta de nitrógeno líquido para congelar las muestras), ya sea por causas del proceso de “dilución 1, 2, 3” (muestras 8, 9, 10) o por el proceso de mezclado de las soluciones por “goteo” (muestra 12), la consecuencia fue que las nanopartículas mostraron un tamaño promedio mayor, lo cual significa que el proceso de liofilización juega un papel de vital importancia en la síntesis, debido a que dicho proceso frena el crecimiento de las nanopartículas y las estabiliza.

CONCLUSIONES

De los resultados obtenidos en este trabajo y del análisis realizado se puede concluir los siguientes puntos:

- ▶ Se sintetizaron y estabilizaron 13 muestras de nanopartículas de plata y óxidos de plata por el método de bioreducción para un pH=11 fijo y temperatura ambiente, encontrando partículas en un rango de entre (4.7-25.6) nm. La variación de la concentración de ácido tánico como agente reductor y estabilizador, así como el tratamiento empleado durante la síntesis juegan un papel muy importante en las características de las nanopartículas, ya que se encontró que a mayor cantidad de ácido tánico, las nanopartículas fueron de mayor tamaño.
- ▶ En el análisis de difracción de RX se confirmó la presencia de una fase FCC de la plata, así como la presencia de fases tales como: NaNO_3 , Ag_2O , NaHCO_3 , $\text{C}_2\text{H}_2\text{NaO}_2$, AgCl , Ag (4H) y Ag_2O_3 en las diferentes muestras.
- ▶ Los tamaños promedio de las muestras encontrados por DRX se encuentran en un rango de (9-25) nm. Mientras que por Microscopia electrónica se encuentran en un rango de (4.7-25.6) nm. Dicha diferencia se debe a que en DRX se realiza un promedio de la muestra y en Microscopia se realizan análisis puntuales.
- ▶ En los espectros Raman de las 13 muestras se observan 3 picos que son los de mayor intensidad en las siguientes frecuencias (1510-1559) cm^{-1} , (1311-1383) cm^{-1} y (1060-1071) cm^{-1} , que son relacionados con carbonatos que se forman en la superficie de las nanopartículas.
- ▶ Se detectaron picos en un rango de frecuencias de (604-697) cm^{-1} , que no se encuentran publicados en la literatura y se piensa que son debidos a Ag_2O con estructura hexagonal, relacionando los resultados de Microscopia electrónica con los resultados de Raman. Así también se detectaron picos entre (421-497) cm^{-1} , referentes al óxido Ag_2O .
- ▶ De los estudios de microscopia electrónica de transmisión podemos decir que la mayoría de las nanopartículas analizadas mostraron una estructura Ag_2O hexagonal con un grupo espacial $P3m1$ (164).
- ▶ Del análisis por espectrofotometría se concluye que en 12 de las 13 muestras el pico correspondiente al plasmón de resonancia de las nanopartículas mostró un

corrimiento al ultravioleta con respecto a una mayor concentración de ácido tánico, lo cual nos lleva a obtener nanopartículas con diferentes formas y tamaños.

- ▶ Por lo anterior se puede decir que el objetivo general y metas planteados en el Capítulo 1 de éste trabajo, se han cumplido amplia y satisfactoriamente. El método de síntesis por Biorreducción, es un método que muestra resultados importantes en la formación de nanopartículas de plata y sus óxidos.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Michael F. Ashlay, Paulo J. Ferrerra, Daniel L. Schodek. «Nanomaterials, Nanotechnologies and Desing. An Introduction for Engineers and architects».
- [2] Maher S. Amer. «Raman Spectroscopy, Fullerenes and Nanotechnology». Russ Engineering Center, Wright State University, Dayton, USA. 2010.
- [3] Andrea R. Tao et al. «Shape Control of Colloidal Metal Nanocrystals», *small* 2008, 4, No. 3, 310 – 325.
- [4] David D. Evanoff y George Chumanov, «Synthesis and Optical Properties of Silver Nanoparticles and Arrays», *ChemPhysChem* 6, n°. 7 (2005): 1221-1231.
- [5] B. Viswanathan. «Nano Materials». Alpha Science International Ltd. Oxford U.K.
- [6] Concepción Arenas, Domingo Rangel, Victor M. Castaño. «Sensores Piezoeléctricos de fluoruro de Polivilideno modificado con nanopartículas de sílice para aplicaciones en MEMS». *Superficies y vacío* 23 (3) 20-25 2010. Sociedad Mexicana de ciencia y tecnología de superficies y de materiales.
- [7] Y Hou et al., «Size-controlled synthesis of nickel nanoparticles», *Applied Surface Science* 241 (2005): 218-222.
- [8] Gareth A. Hughes, «Nanostructure-mediated drug delivery», *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine* 1 (2005): 22-30.
- [9] Didier Astruc. «Nanoparticles and Catalysis. Transition - metal Nanoparticles in Catalysis: From Historical Background to the State - of - the Art.» WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.
- [10] Morales, Jose Moran, Maria Quintana, Walter Estrada. «Síntesis y caracterización de nanopartículas de plata por la ruta Sol-gel a partir de nitrato de plata». *Rev Soc Quim Peru.* 75 (2) 2009.

- [11] Haeng-Deog Koh «Preparation of Ag-Embedded Polystyrene Nanospheres and Nanocapsules by Miniemulsion Polymerization», *Macromolecular Rapid Communications* 30 (2009): 1583-1588.
- [12] M Temgire, «Optical and structural studies of silver nanoparticles», *Radiation Physics and Chemistry* 71 (2004): 1039-1044.
- [13] Sridhar Komarneni et al., «Microwave–Polyol Process for Pt and Ag Nanoparticles», *Langmuir* 18 (2002): 5959-5962.
- [14] X Shi et al., «Synthesis of nano Ag powder by template and spray pyrolysis technology», *Materials Chemistry and Physics* 112 (2008): 1110-1113.
- [15] Prashant Mohanpuria, Nisha K. Rana y Sudesh Kumar Yadav. «Biosynthesis of nanoparticles: technological concepts and future applications» *Journal of Nanoparticle Research*, Volume 10, Number 3 (2008) 507-517.
- [16] Raul Herrera-Becerra, Cristina Zorrilla, and Jorge A. Ascencio. «Production of Iron Oxide Nanoparticles by a Biosynthesis Method: An Environmentally Friendly Route». *J. Phys. Chem. C* 111, 16147-16153.
- [17] Anamika Dutta y Swapan K. Dolui, «Tannic acid assisted one step synthesis route for stable colloidal dispersion of nickel nanostructures», *Applied Surface Science* 257, n°. 15 (2011): 6889-6896.
- [18] Wenxing Wang a, Qifan Chena, Cha Jiang a, Dongzhi Yang a, Xingmin Liu b, ShukunXua. «One-step synthesis of biocompatible gold nanoparticles using gallic acid in the presence of poly-(N-vinyl-2-pyrrolidone) ».
- [19] Jorge A. Ascencio, Ana C. Rincon, and Gerardo Canizal. «Synthesis and Theoretical Analysis of Samarium Nanoparticles: Perspectives in Nuclear Medicine».
- [20] Raúl Herrera-Becerra, Cristina Zorrilla, José Luis Rius «Tannin biosynthesis of Iron oxide nanoparticles». *ApplPhys A* (2010) 100: 453–459.

- [21] Majid Darroudi et al., «Effect of Accelerator in Green Synthesis of Silver Nanoparticles», *International Journal of Molecular Sciences* 11, n°. 10 (2010): 3898-3905.
- [22] Ilaria Fratoddi¹, Iole Venditti¹, Chiara Battocchio, Giovanni Polzonetti, Cesare Cametti, Maria Vittoria Russo¹ «Core shell hybrids based on noble metal nanoparticles and conjugated polymers: synthesis and characterization». *Nanoscale Research Letters* 2011.
- [23] Jose Ruben Morones et al., «The bactericidal effect of silver nanoparticles», *Nanotechnology* 16, n°. 10 (2005): 2346-2353.
- [24] Xin Wang, Hui-Fang Wu, Qin Kuang, Rong-Bin Huang, Zhao-Xiong Xie, and Lan-Sun Zheng, «Shape-Dependent Antibacterial Activities of Ag₂O Polyhedral Particles State» 361005, China Received July 31, 2009.
- [25] Jose Luis Elechiguerra, et al., «Interaction of silver nanoparticles with HIV-1», *Journal of Nanobiotechnology*, (2005)
- [26] Kalimuthu Kalishwaralal et al., «Silver nano. A trove for retinal therapies», *Journal of Controlled Release* 145 (2010): 76-90.
- [27] Amy M. Michaels, M. Nirmal, y L. E. Brus, «Surface Enhanced Raman Spectroscopy of Individual Rhodamine 6G Molecules on Large Ag Nanocrystals», *Journal of the American Chemical Society* 121, n°. 43 (1999): 9932-9939.
- [28] Stephen D. Hudson y George Chumanov, «Surface Enhanced Raman Scattering and Resonance Elastic Scattering from Capped Single Ag Nanoparticles», *The Journal of Physical Chemistry C* 112, n°. 50 (2008): 19866-19871.
- [29] Jiang et al., «Single Molecule Raman Spectroscopy at the Junctions of Large Ag Nanocrystals», *The Journal of Physical Chemistry B* 107, n°. 37 (2003): 9964-9972.
- [30] Xu, Run, Dingsheng Wang, Jiatao Zhang, y Yadong Li. «Shape-Dependent Catalytic Activity of Silver Nanoparticles for the Oxidation of Styrene». *Chemistry – An Asian Journal* 1, n°. 6 (2006): 888–893.

- [31] Liang, Changhao, Kazuya Terabe, Tsuyoshi Hasegawa, y Masakazu Aono. «Formation of Metastable Silver Nanowires of Hexagonal Structure and Their Structural Transformation under Electron Beam Irradiation». *Japanese Journal of Applied Physics* 45, n°. 7 (2006): 6046–6048.
- [32] K. Yvon, A. Beziinge, P. Tissot, P. Fischer, « Structure and magnetic properties of tetragonal silver(I,III) oxide, AgO» revista y fecha
- [33] J.A. McMillan «Magnetic properties and crystalline structure of AgO».
- [34] L. H. Tjeng, M. B.J. Meinders, J. van Elp, J. Ghijsen, and G. A. Sawatzky «Electronic structure of Ag₂O» *PHYSICAL REVIEW B. VOLUME 41, NUMBER 5* 15 1990-I.
- [35] Fei Xiao, Hong-Guo Liu, and Yong-Ill Lee « Formation and Characterization of Two-Dimensional Arrays of Silver Oxide Nanoparticles under Langmuir Monolayers of n-Hexadecyl Dihydrogen Phosphate»
- [36] David Tudela, «Silver(II) Oxide or Silver(I,III) Oxide?» *JCE.DivCHED.org Vol. 85* (2008).
- [37] Behrens, Peter, Stefanie Assmann, Uta Bilow, Christoph Linke, y Martin Jansen. «ChemInform Abstract: Electronic Structure of Silver Oxides Investigated by Ag L XANES Spectroscopy.» *ChemInform* 30, n°. 12 (2010).
- [38] Waterhouse, Geoffrey I.N., James B. Metson, y Graham A. Bowmaker. «Synthesis, vibrational spectra and thermal stability of Ag₃O₄ and related Ag₇O₈X salts (X=NO₃⁻, ClO₄⁻, HSO₄⁻)». *Polyhedron* 26 (2007): 3310–3322.
- [39] Kaspar, Tiffany C., Tim Droubay, Scott A. Chambers, y Paul S. Bagus. Spectroscopic Evidence for Ag(III) in Highly Oxidized Silver Films by X-ray Photoelectron spectroscopy». *The Journal of Physical Chemistry C* 114, n°. 49 (2010): 21562–21571.

- [40] Fang, Cheng, Amanda Vera Ellis, y Nicolas Hans Voelcker. «Electrochemical synthesis of silver oxide nanowires, microplatelets and application as SERS substrate precursors». *Electrochimica Acta* 59 (2012): 346–353.
- [41] Iwanabe, Yasuhiko, Makoto Fujimaki, Koichi Awazu, Toshiyuki Horiuchi, y Junji Tominaga. «Substrate and laser power dependence of surface-enhanced Raman scattering from a silver oxide film». *Nanotechnology* 17, n^o. 6 (2006): 1717–1721.
- [42] Fei Yan, David L. Stokes, Musundi B. Wabuye, Guy D. Griffin, Arpad A. Vass, Tuan Vo-Dinh- «Surface-enhanced Raman scattering (SERS) detection for chemical and biological agents».
- [43] Chuan-Bao Wang, Goutam Deo, and Israel E. Wachs « Interaction of Polycrystalline Silver with Oxygen, Water, Carbon Dioxide, Ethylene, and Methanol: In Situ Raman and Catalytic Studies », *J. Phys. Chem. B* **1999**, 103, 5645-5656.
- [44] Prabhakaran, K.; Rao, C. N. R. *Surf. Sci.* 1987, 186, L575.
- [45] Wang, X. D.; Greenler, R. G. *Phys. Rev. B* 1991, 43, 6808
- [46] Deng, J.; Xu, X.; Wang, J. *Catal. Lett.* 1995, 32, 159
- [47] Millar, G. J.; Metson, J. B.; Bowmaker, G. A.; Cooney, R. P. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 1995, 91, 4149
- [48] Pettinger, B.; Bao, X.; Wilcock, I.; Muhler, M.; Schlögl, R.; Ertl, G. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 1994, 33, 85.
- [49] Waterhouse, Geoffrey I. N., Graham A. Bowmaker, y James B. Metson. «The thermal decomposition of silver (I, III) oxide: A combined XRD, FT-NIR and Raman spectroscopic study». *Physical Chemistry Chemical Physics* 3, n^o. 17 (2001): 3838–3845.
- [50] Waterhouse, Geoffrey I.N., James B. Metson, y Graham A. Bowmaker «Oxidation of a polycrystalline silver foil by reaction with ozone» *SURFACE AND INTERFACE ANALYSIS Surf. Interface Anal.* 2002; 33: 401–409.

- [51] Dellasega, D, A Facibeni, F Di Fonzo, M Bogana, A Polissi, C Conti, C Ducati, C S Casari, A Li Bassi, y C E Bottani. «Nanostructured Ag_4O_4 films with enhanced antibacterial activity». *Nanotechnology* 19, n°. 47 (2008): 475602.
- [52] Ravi Chandra Raju, N., y K. Jagadeesh Kumar. «Photodissociation effects on pulsed laser deposited silver oxide thin films: surface-enhanced resonance Raman scattering». *Journal of Raman Spectroscopy* 42, n°. 7 (2011): 1505–1509.
- [53] J. Schwan, S. Ulrich, V. Batori, and H. Ehrhardt «Raman spectroscopy on amorphous carbon films», *J. Appl. Phys.* 80 (1), 1996
- [54] É. A. Smorgonskaya and V. I. Ivanov-Omski «Raman Spectroscopy Study of the Carbon Structure of a-C:(H, Cu) and a-C:(H, Co) Composite Films»
- [55] A.S Edelstein. «Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications» Institute of physics publishing Bristol and Philadelphia.
- [56] Kenneth J. Klabunde, Ryam M. Richards. «Nanoscale Materials in chemistry». A John Wiley and sonsinc. Publications.
- [57] Karamali K. et al.,«Tannins: Classification and Definition» NPR (2001).
- [58] Sankar Kalidas Sivaraman., «A green protocol for room temperature synthesis of silver nanoparticles in seconds», *CURRENT SCIENCE*, VOL.97, No 7, (2009).
- [59] Theodore W. R. «Phase Separation of Excipients during Lyophilization: Effects on Protein Stability» 1997, from the Department of Chemical Engineering, Engineering Center, ECCH 111, University of Colorado, Boulder.
- [60] John R. Ferrar. «Introductory Raman Spectroscopy». Second edition. Elsevier. 2003.
- [61] L.M. Carrera García, J.A. Esparza García y F.J Rentería Casas. «Monografía de difracción de Rayos X». Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares.
- [62] B.D Cullity. «Elements of X-Ray Diffraction». Edición Revolucionaria.

[63] Donald R. Askeland. «Ciencia e Ingeniería de Materiales». International Thomson Editores.

[64] Kazuo Nakamoto. «Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Part A: Theory and Applications in Inorganic Chemistry». Sixth Edition A JOHN WILEY & SONS, INC., PUBLICATION 2009.

[65] Miguel José Yacamán, José Reyes Gasga. «Microscopía Electrónica, Una visión del microcosmos».

[66] Bulut, Emrah, y Mahmut Özacar. «Rapid, Facile Synthesis of Silver Nanostructure Using Hydrolyzable Tannin». *Industrial & Engineering Chemistry Research* 48, n.º. 12 (2009): 5686–5690.

[67] Tian, Xuelin, Weihua Wang, y Gengyu Cao. «A facile aqueous-phase route for the synthesis of silver nanoplates». *Materials Letters* 61, no. 1 (2007): 130–133.

[68] L. Tavera-Davila et al. «Analysis of Ag Nanoparticles Synthesized by Bioreduction». *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 9. (2009): 1785-1791.

[69] Marina Bicchieri et al, «Inside the Parchment» 9th International Conference on NDT of art, Jerusalem Israel 2008.

[70] Marina Bicchieri et al., «Non-destructive spectroscopic characterization of parchment documents», *Vibrational Spectroscopy* 55, n.º. 2 (2011): 267-272.

[71] Base de datos disponible en <http://rruff.info>, página consultada el 11-07-2011.

[72] Powder Diffraction File PDF: 00-004-0783.

[73] Powder Diffraction File PDF: 00-036-1474.

[74] Powder Diffraction File PDF: 00-019-1155.

[75] Rafael Galicia Ramírez; « Programa para indexar patrones de Difracción obtenidas a partir de una FFT » Tesis que para obtener el grado de Físico. 2011

[76] Powder Diffraction File PDF: 00-015-0700.

[77] Valverde-Aguilar, Guadalupe, Victor Renteria, y Jorge A. Garcia-Macedo. «Modeling of core-shell silver nanoparticles in nanostructured sol-gel thin films». SPIE, 2007.

[78] Powder Diffraction File PDF: 00-041-1104.

[79] Powder Diffraction File PDF: 00-031-1238.

[80] He, Baolin, Juei Juei Tan, Kong Yong Liew, y Hanfan Liu. «Synthesis of size controlled Ag nanoparticles». *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 221, n^o. 1–2 (2004): 121–126.

[81] Stephan, y Mostafa A. El-Sayed. «Optical Properties And Ultrafast Dynamics Of Metallic In Nanocrystals». *Annual Review of Physical Chemistry* 54, no. 1 (2003): 331–366.

[82] Powder Diffraction File PDF: 00-040-0909

[83] Powder Diffraction File PDF: 00-028-1029

[84] Powder Diffraction File PDF: 00-041-1402

[85] Powder Diffraction File PDF: 00-040-0909

[86] A.L Gonzalez, Cecilia Noguez, G.P Ortiz, and Rodriguez Gattorno. « Optical Absorbance of Colloidal Suspensions of Silver Polyhedral Nanoparticles» *American Chemical Society*, 2005,109. 17512-117517.

[87] K. Chatterjee, s. Banerjee, and D. Chakravorty « Plasmon resonance shifts in oxide-coated silver nanoparticles» *PHYSICAL REVIEW B* 66, 085421 (2002).

[88] Dadosh, Tali. «Synthesis of uniform silver nanoparticles with a controllable size». *Materials Letters* 63, n^o. 26 (2009): 2236–2238.

[89] Lourdes Soledad Bazán Díaz; «Determinación y estudio del efecto de pH en la síntesis de nanopartículas de Ag_xO_y » Tesis que para obtener el grado Maestra en Ciencia e Ingeniería de Materiales. 2011.

