



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

TESIS

**ESTUDIO DE LA VARIABILIDAD DEL SISTEMA ANIÓN-
CACIÓN EN EL EFECTO SERS DE ANALITOS BASE
TRIAZINA**

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

QUÍMICA

PRESENTA

CRISTINA CECILIA OCAMPO BRAVO



CIUDAD UNIVERSITARIA, CDMX

2017



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.

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: **Profesor: ANA ADELA SÁNCHEZ MENDOZA**
VOCAL: **Profesor: JOSÉ FEDERICO DEL RÍO PORTILLA**
SECRETARIO: **Profesor: MARÍA DEL ROCÍO REDÓN DE LA FUENTE**
1er. SUPLENTE: **Profesor: JUAN GÓMEZ DUEÑAS**
2° SUPLENTE: **Profesor: LUIS EMILIO ORGÁZ BAQUÉ**

**SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA: CENTRO DE CIENCIAS
APLICADAS Y DESARROLLO TECNOLÓGICO (CCADET-UNAM)**

ASESOR DEL TEMA:

DRA. MARÍA DEL ROCÍO REDÓN DE LA FUENTE

SUSTENTANTE:

CRISTINA CECILIA OCAMPO BRAVO

Agradecimientos

Proyectos PAPIIT IN117514 e IN 114217 y proyecto CONACyT 167356 por el financiamiento otorgado para la realización de la presente investigación.

A el Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico (CCADET) por permitirme trabajar en sus instalaciones, particularmente en el Laboratorio Universitario de Caracterización Espectroscópica (LUCE).

Una parte de los resultados obtenidos en este trabajo fueron presentados en el 2o Congreso Iberoamericano de Instrumentación y Ciencias Aplicadas, SOMI XXXI Congreso de Instrumentación que se celebró en la Cd. de Guatemala, Gua., del 26 al 28 de octubre de 2016.

Índice general

Abreviaturas usadas	1
Objetivo General	2
Objetivos Particulares	2
Hipótesis	2
Justificación	3
Resumen	3
Capítulo 1: Introducción	4
Capítulo 2: Antecedentes	6
2.1 Plata: propiedades físicas y químicas	6
2.2 Sistemas nanoestructurados	8
2.3 Síntesis de nanopartículas	8
2.3.1 Métodos de síntesis físicos	9
2.3.2 Métodos de síntesis químicos	10
2.3.2.1 Reducción química	10
2.3.2.2 Foto-reducción	10
2.3.3 Métodos biológicos	11
2.3.3.1 Síntesis intracelular de nanopartículas empleando células microbianas	11
2.3.3.2 Síntesis extracelular de nanopartículas empleando hongos	11
2.4 Caracterización de nanopartículas metálicas	11
2.4.1 Espectroscopía de absorción electrónica en la región UV-Visible	11
2.4.2 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)	13
2.5 Espectroscopía Raman	14
2.6 Descubrimiento del efecto SERS	16
2.7 Modelo electromagnético	17
2.8 Modelo Químico – Transferencia de Carga	19
2.9 Ventajas de usar SERS	20
2.10 Aplicaciones	20
2.11 Analitos Raman y SERS	22
2.11.1 Polarizabilidad	23
2.12 Sustratos SERS	23
2.12.1 Adición de cloruro de sodio para estudios SERS	25
2.12.1.1 Teoría de Pearson	26
Capítulo 3: Resultados y análisis de resultados	28
3.1 Pruebas de caracterización de los coloides de nanopartículas de Ag(0) sintetizados	28
3.1.1 Coloide White A ⁴⁴⁴	29
3.1.2 Coloide Purple A ⁴⁴⁴	32

3.1.3 Coloide Blue A ⁴⁴⁴	35
3.1.4 Coloide Green A ⁴⁴⁴	38
3.1.5 Coloide A2	41
3.1.6 Coloide A3	44
3.1.7 Diferencias en la morfología de los coloides de Ag(0) caracterizados	47
3.2 Caracterización de Analitos Base Triazina con Espectroscopía Raman	50
3.2.1 Espectro Raman del compuesto tritocianurato trisódico	50
3.2.2 Espectro Raman del compuesto ácido cianúrico	53
3.2.3 Comparación entre los espectros Raman de los dos analitos base triazina por estudiar mediante un análisis SERS	54
3.3 Estudio de la influencia del sistema anión-catión en el efecto SERS de analitos base triazina	57
3.3.1 Estudio del efecto de compuestos anión/catión sobre el incremento de la señal Raman de analitos base triazina empleando los coloides de nanopartículas de Ag(0) Blue A ⁴⁴⁴ y A2	58
3.3.1.1 Analito base triazina: Tritocianurato de sodio	58
3.3.1.2 Analito base triazina: Ácido cianúrico	65
3.3.2 Estudio del efecto de adición de compuestos iónicos a nanopartículas de plata (I) en el estudio SERS de analitos base triazina	72
Capítulo 4: Conclusiones	78
Capítulo 5: Procedimiento experimental	79
5.1 Reactivos	79
5.2 Equipos de caracterización	80
5.2.1 Espectroscopía de absorción electrónica en la región UV-Visible	80
5.2.2 Espectroscopía Raman	80
5.2.3 Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución	81
5.3 Preparación de nanopartículas de plata(0)	82
5.4 Estudio de efecto SERS	86
Referencias	89
Anexo 1: Fichas cristalográficas	95
Anexo 2: Espectros Raman	96

Índice de figuras, gráficas, tablas y esquemas

Figura 2.1 Estructura cristalina cúbica centrada en las caras (FCC) de la plata (Tomado de [3])

Figura 2.2 Planos de una red FCC caracterizados con índices de Miller correspondientes (Tomado de [4])

Figura 2.3 Esquema ilustrativo de los métodos de preparación de nanopartículas (modificado de [10])

Figura 2.4 Esquema de un TEM (tomado de [20])

Figura 2.5 Diagrama de niveles de energía mostrando las dos formas de dispersión inelástica de la radiación electromagnética. (Modificado de [25])

Figura 2.6 Celda electroquímica empleada para experimentos Raman (Modificado de [26])

Figura 2.7 Piridina adsorbida sobre superficie rugosa del electrodo de plata (Tomado de [27])

Figura 2.8 Representación de la excitación de las resonancias de plasmón localizadas para una nanoesfera (Modificado de [33])

Figura 2.9 Diagrama mostrando el efecto SERS generado por la contribución electromagnética (Modificado de [35])

Figura 2.10 Modelo de transferencia de carga desde el metal al estado virtual de la molécula

Figura 2.11 Intervalo de longitud de onda en los cuales Ag, Au y Cu han sido caracterizados y se ha establecido que funcionan como sustratos SERS (Modificado de [49])

Figura 2.12 Nanopartícula de plata estabilizada por efecto del ion citrato

Figura 3.1 ((a) Micrografía de HR-TEM de especies esféricas provenientes de la muestra White A⁴⁴⁴. (b) Histograma que presenta la frecuencia relativa de los distintos tamaños de nanopartículas. Se midieron 250 nanopartículas empleando micrografías del análisis HR-TEM. (c) Micrografía de HR-TEM de nanopartícula en la cual es posible observar los planos cristalográficos claramente. El cuadro rojo indica la zona que se seleccionó para la obtención de la transformada de Fourier. (d) Transformada de Fourier: patrón de difracción de electrones con planos identificados para Ag(0) con geometría cúbica centrada en las caras (FCC) de acuerdo a la tarjeta cristalográfica 893722. para Ag(0) con geometría cúbica centrada en las caras (FCC) de acuerdo a la tarjeta cristalográfica 893722.

Figura 3.2 (a) Micrografía de HR-TEM de especies esféricas, alargadas y amorfas provenientes de la muestra Purple A⁴⁴⁴. (b) Histograma que presenta la frecuencia relativa de los distintos tamaños de nanopartículas. Se midieron 250 nanopartículas empleando micrografías del análisis HR-TEM. (c) Micrografía de HR-TEM de nanopartícula en la cual es posible observar los planos cristalográficos claramente. El cuadro rojo indica la zona que se seleccionó para la obtención de la transformada de Fourier. (d) Transformada de Fourier: patrón de difracción de electrones con planos identificados para Ag(0) con geometría cúbica centrada en las caras (FCC) de acuerdo a la tarjeta cristalográfica 893722.

Figura 3.3 (a) Micrografía de HR-TEM de especies esféricas de distinta dimensión, al igual que algunas especies alargadas, provenientes del coloide Blue A⁴⁴⁴. (b) Histograma que presenta la frecuencia relativa de los distintos tamaños de nanopartículas. Se midieron 250 nanopartículas empleando micrografías del análisis HR-TEM. (c) Micrografía de HR-TEM de nanopartícula en la cual es posible observar los planos cristalográficos claramente. El cuadro rojo indica la zona que se seleccionó para la obtención de la transformada de Fourier. (d) Transformada de Fourier: patrón de difracción de electrones con planos identificados para Ag(0) con geometría cúbica centrada en las caras (FCC) de acuerdo a la tarjeta cristalográfica 893722.

Figura 3.4 (a) Micrografía de HR-TEM de especies esféricas de distinta dimensión, al igual que algunas especies amorfas y alargadas de distintos tamaños, provenientes del coloide Green A⁴⁴⁴. (b) Histograma que presenta la frecuencia relativa de los distintos tamaños de nanopartículas. Se midieron 250 nanopartículas empleando micrografías del análisis HR-TEM. (c) Micrografía de HR-TEM de nanopartícula en la cual es posible observar los planos cristalográficos claramente. El cuadro rojo indica la zona que se seleccionó para la obtención de la transformada de Fourier. (d) Transformada de Fourier: patrón de difracción de electrones con planos identificados para Ag(0) con geometría cúbica centrada en las caras (FCC) de acuerdo a la tarjeta cristalográfica 893722.

Figura 3.5 (a) Micrografía de HR-TEM de especies con geometría triangular al igual que otras de menor tamaño y de formas esférica provenientes del coloide A2. (b) Histograma que presenta la frecuencia relativa de los distintos tamaños de nanopartículas. Se midieron 250 nanopartículas empleando micrografías del análisis HR-TEM. (c) Micrografía de HR-TEM de nanopartícula en la cual es posible observar los planos cristalográficos claramente. El cuadro rojo indica la zona que se seleccionó para la obtención de la transformada de Fourier. (d) Transformada de Fourier: patrón de difracción de electrones con planos identificados para Ag(0) con geometría cúbica centrada en las caras (FCC) de acuerdo a la tarjeta cristalográfica 893722.

Figura 3.6 (a) Micrografía de HR-TEM de especies con geometría triangular al igual que otras de menor tamaño y de formas esférica provenientes del coloide A3. (b) Histograma que presenta la frecuencia relativa de los distintos tamaños de nanopartículas. Se midieron 250 nanopartículas empleando micrografías del análisis HR-TEM. (c) Micrografía de HR-TEM de nanopartícula en la cual es posible observar los planos cristalográficos claramente. El cuadro rojo indica la zona que se seleccionó para la obtención de la transformada de Fourier. (d) Transformada de Fourier: patrón de difracción de electrones con planos identificados para Ag(0) con geometría cúbica centrada en las caras (FCC) de acuerdo a la tarjeta cristalográfica 893722.

Figura 3.7 Formas tautoméricas del tritiocianurato de sodio

Figura 3.8 Formas tautoméricas del ácido cianúrico

Figura 3.9. Superficie de energía potencial de las triazinas empleadas. Generado en Gaussian 09. Método B3LYP, base 6-311++ g(d,p) [58]

Figura 3.10 Estudio de la influencia del sistema anión-cación en el efecto SERS sobre tritiocianurato de sodio empleando las nanopartículas de Ag(0) sintetizadas (a) White A⁴⁴⁴ (b) Purple A⁴⁴⁴ (c) **Blue A⁴⁴⁴** (d) Green A⁴⁴⁴

Figura 3.11 Estudio de la influencia del sistema anión-cación en el efecto SERS sobre tritiocianurato de sodio empleando las nanopartículas de Ag(0) provistas por el equipo de trabajo del Dr. Sato Berrú (a) **A2** (b) A3

Figura 3.12 Estudio de la influencia del sistema anión-cación en el efecto SERS sobre tritiocianurato de sodio empleando las nanopartículas de Ag(0) sintetizadas (a) White A⁴⁴⁴ (b) Purple A⁴⁴⁴ (c) **Blue A⁴⁴⁴** (d) Green A⁴⁴⁴

Figura 3.13 Estudio de la influencia del sistema anión-cación en el efecto SERS sobre tritiocianurato de sodio empleando las nanopartículas de Ag(0) provistas por el equipo de trabajo del Dr. Sato Berrú (a) **A2** (b) A3

Figura 3.14 Estudio de la influencia del sistema anión-cación en el efecto SERS sobre el ácido cianúrico empleando las nanopartículas de Ag(0) sintetizadas (a) White A⁴⁴⁴ (b) Purple A⁴⁴⁴ (c) **Blue A⁴⁴⁴** (d) Green A⁴⁴⁴

Figura 3.15 Estudio de la influencia del sistema anión-cación en el efecto SERS sobre el ácido cianúrico empleando las nanopartículas de Ag(0) provistas por el equipo de trabajo del Dr. Sato Berrú (a) **A2** (b) A3

Figura 3.16 Estudio de la influencia del sistema anión-cación en el efecto SERS sobre el ácido cianúrico empleando las nanopartículas de Ag(0) sintetizadas (a) White A⁴⁴⁴ (b) Purple A⁴⁴⁴ (c) **Blue A⁴⁴⁴** (d) Green A⁴⁴⁴

Figura 3.17 Estudio de la influencia del sistema anión-cación en el efecto SERS sobre el ácido cianúrico empleando las nanopartículas de Ag(0) provistas por el equipo de trabajo del Dr. Sato Berrú (a) **A2** (b) A3

Figura 3.18 Comparación entre el incremento en la intensidad de la señal Raman del tritocianurato de sodio promovido por la adición de los sustratos SERS (nanopartículas de Ag(0)) y el incremento promovido por la adición de NPs de Ag(0) y los compuestos iónicos con los cuales se genera el mayor incremento

Figura 3.19 Comparación entre el incremento en la intensidad de la señal Raman del ácido cianúrico promovido por la adición de los sustratos SERS (nanopartículas de Ag(0)) y el incremento promovido por la adición de NPs de Ag(0) y los compuestos iónicos con los cuales se genera el mayor incremento

Figura 5.1 Espectrofotómetro de absorción electrónica en la región UV-Visible-NIR Ocean Optics

Figura 5.2 Microscopio Witec confocal AF acoplado a espectroscopía Raman

Figura 5.3 HRTEM Jeol-Jem 2010F Field Emission Electron Microscope

Figura 5.4 Imagen puntual Raman, obtenida en el equipo Microscopio Witec confocal AF acoplado a espectroscopía Raman, utilizando un láser de 532 nm con potencia de 3.56 mW. Las zonas más claras representan los sitios en los cuales la señal buscada posee una mayor intensidad, mientras que los más oscuros indican que no está presente o bien que posee una intensidad muy baja

Gráfica 3.1 Espectros de absorción electrónica en la región UV-visible del coloide A⁴⁴⁴ (imagen (a) y espectro rojo) y del coloide obtenido a partir de este tras estar expuesto a luz blanca durante ocho horas, White A⁴⁴⁴ (imagen (b) y espectro negro)

Gráfica 3.2 Espectros de absorción electrónica en la región UV-visible del coloide A⁴⁴⁴ (imagen (a) y espectro rojo) y del coloide obtenido a partir de este tras haber

sido expuesto a luz morada durante ocho horas, Purple A⁴⁴⁴ (imagen (b) y espectro negro)

Gráfica 3.3 Espectros de absorción electrónica en la región UV-visible del coloide A⁴⁴⁴ (imagen (a) y espectro rojo) y del coloide obtenido a partir de este tras haber sido expuesto a luz azul durante ocho horas, Blue A⁴⁴⁴ (imagen (b) y espectro negro)

Gráfica 3.4 Espectros de absorción electrónica en la región UV-visible del coloide A⁴⁴⁴ (imagen (a) y espectro rojo) y del coloide obtenido a partir de este tras haber sido expuesto a luz verde durante ocho horas, Green A⁴⁴⁴ (imagen (b) y espectro negro)

Gráfica 3.5 Espectro de absorción electrónica en la región UV-visible del coloide A2 (imagen (a) y espectro negro). El espectro fue adquirido un año después de su síntesis.

Gráfica 3.6 Espectro de absorción electrónica en la región UV-visible del coloide A3 (imagen (a) y espectro negro). El espectro fue adquirido un año después de su síntesis.

Gráfica 3.7 Espectros de absorción electrónica en la región UV-visible de los coloides White A444, Purple A444, Blue A444, Green A444, A2 y A3

Gráfica 3.8 Espectro Raman del tritocianurato trisódico

Gráfica 3.9 Espectro Raman del ácido cianúrico

Gráfica 3.10 Espectro Raman de las disoluciones del ácido cianúrico (a) y del tritocianurato de sodio (b) con concentración 10^{-4} M

Gráfica 3.11 Comparativo de los espectros Raman de tritocianurato de sodio 0.1 mM (negro) en presencia de nanopartículas de Ag(0) Blue A⁴⁴⁴ (rojo) y A2 (azul), y compuestos iónicos de litio, ambos en concentración 0.1 mM, y a temperatura ambiente

Gráfica 3.12 Comparativo de los espectros Raman de tritocianurato de sodio 0.1 mM (negro) en presencia de nanopartículas de Ag(0) Blue A⁴⁴⁴ (rojo) y A2 (azul), y compuestos iónicos de sodio, ambos en concentración 0.1 mM, y a temperatura ambiente

Gráfica 3.13 Comparativo de los espectros Raman de tritocianurato de sodio 0.1 mM (negro) en presencia de nanopartículas de Ag(0) Blue A⁴⁴⁴ (rojo) y A2 (azul), y compuestos iónicos de potasio, ambos en concentración 0.1 mM, y a temperatura ambiente

Gráfica 3.14 Comparativo de los espectros Raman de ácido cianúrico 0.1 mM (negro) en presencia de nanopartículas de Ag(0) Blue A⁴⁴⁴ (rojo) y A2 (azul), y compuestos iónicos de litio, ambos en concentración 0.1 mM, y a temperatura ambiente

Gráfica 3.15 Comparativo de los espectros Raman de ácido cianúrico 0.1 mM (negro) en presencia de nanopartículas de Ag(0) Blue A⁴⁴⁴ (rojo) y A2 (azul), y compuestos iónicos de sodio, ambos en concentración 0.1 mM, y a temperatura ambiente

Gráfica 3.16 Comparativo de los espectros Raman de ácido cianúrico 0.1 mM (negro) en presencia de nanopartículas de Ag(0) Blue A⁴⁴⁴ (rojo) y A2 (azul), y compuestos iónicos de potasio, ambos en concentración 0.1 mM, y a temperatura ambiente

Tabla 2.1 Ácidos y bases duros y blandos [55]

Tabla 3.1. Comparación de señales en espectros de absorción electrónica en la región UV-visible, tamaños y formas de los coloides de nanopartículas de Ag(0)

Tabla 3.2 Asignación de señales del compuesto tritocianurato trisódico [57]

Tabla 3.3 Asignación de señales del compuesto ácido cianúrico [57]

Tabla 3.4 Incremento en la intensidad de la señal Raman del analito tritocianurato de sodio promovido por el efecto de los sustratos SERS, en ausencia y en presencia de compuestos iónicos MX

Tabla 3.5 Incremento en la intensidad de la señal Raman del analito ácido cianúrico promovido por el efecto de los sustratos SERS, en ausencia y en presencia de compuestos iónicos MX

Tabla 5.1 Coloide A^{444}

Tabla 5.2 Lámparas empleadas y nanopartículas de plata resultantes

Tabla 5.3 Energía libre de Gibbs, $\Delta G^0 = -nFE^0$

Esquema 3.1 Esquema ilustrativo del método de Lee-Meisel para la preparación de nanopartículas con forma triangular

Esquema 3.2 Efecto de la adición de compuestos iónicos MX a nanopartículas de Ag(0) estabilizadas por efecto del ión citrato

Esquema 5.1 Síntesis del coloide de NPs de Ag(0) A^{444}

Esquema 5.2 Preparación de muestras por analizar en equipo Raman

Abreviaturas usadas

Abreviatura	Significado
A	Absorbancia
Å	Angstrom (10^{-10})
Base Triazina	Moléculas de triazina simétricas con grupos funcionales
E^0	Potencial estándar de reducción a 25°C
HR-TEM	Microscopía de transmisión electrónica de alta resolución (High resolution transference electron microscopy)
λ	Longitud de onda
M	Concentración molar ($\frac{mol}{L}$)
Modelo CT	Modelo de transferencia de carga, o modelo químico (Charge Transfer)
Modelo EM	Modelo electromagnético, o modelo físico (Electromagnetic)
nm	Nanómetros ($10^{-9} m$)
NP	Nanopartícula
SERS	Dispersión Raman aumentada en superficie (Surface enhanced raman scattering)
UV-Vis	Ultravioleta-Visible

Objetivo General

Estudiar la influencia de aniones y/o cationes en el efecto SERS promovido por nanopartículas de Ag(0) en el estudio de analitos base triazina por medio de espectroscopía Raman. Lo anterior se realiza mediante la variación del catión con los de la familia de metales alcalinos (Li, Na, K) y el anión con los de la familia de los halogenuros (F, Cl, Br, I). El estudio se lleva a cabo a temperatura ambiente, empleando agua destilada y desionizada como disolvente y manteniendo constante la concentración de las especies y la potencia del láser empleado para la espectroscopía Raman.

Objetivos Particulares

1. Sintetizar de nanopartículas de plata(0), manteniendo constante la concentración de los reactivos (nitrato de plata, citrato de sodio y borohidruro de sodio) en el sistema, e irradiando con diferentes longitudes de onda.
2. Caracterizar nanopartículas obtenidas con espectroscopía de absorción electrónica en la región UV-visible y HR-TEM.
3. Caracterizar por espectroscopía Raman los analitos base triazina a trabajar (tritiocianurato de sodio y ácido cianúrico).
4. Evaluar la influencia en espectroscopía Raman del anión/catión sobre los analitos con soporte nanopartículas de Ag(0)

Hipótesis

La espectroscopía Raman es una técnica que requiere que el sistema a estudiar sea polarizable. Se espera que ocurra un incremento en la intensidad de la señal Raman de los analitos a estudiar, tritiocianurato de sodio y ácido cianúrico, con la adición de compuestos iónicos polarizables, y teniendo nanopartículas de Ag(0) como soporte, debido a un incremento en la polarizabilidad del sistema.

Justificación

La espectroscopía Raman es una técnica no invasiva, no destructiva y es altamente sensible ante las condiciones adecuadas, es decir, empleando sistemas altamente polarizables, denominados sustratos SERS. Ante dichas condiciones, se puede emplear para la detección temprana de enfermedades que de otra forma, se detectan cuando están en fases terminales. Entonces, se busca encontrar esos sustratos SERS con las mejores capacidades de detección.

Resumen

En el presente trabajo se estudia el efecto SERS sobre analitos base triazina (tritiocianurato de sodio y ácido cianúrico) en función de la variabilidad del sistema anión-catión, empleando seis coloides distintos de nanopartículas de plata(0). Dichos coloides se caracterizan mediante microscopía de transmisión electrónica de alta resolución (HRTEM) y espectroscopía de absorción electrónica en la región UV-visible. Se encuentra que los mejores sustratos SERS son las nanopartículas de Ag(0) de menor tamaño, con poblaciones de distribución y geometrías definidas, y que presentan señales plasmónicas cercanas a la longitud de onda del láser empleado (532 nm).

Tras el análisis de los resultados experimentales, se encuentra que el anión que genera un mayor incremento en la intensidad de la señal Raman para los analitos estudiados es el yoduro y el catión, es K^+ . Lo se explica en función del aumento en la polarizabilidad del sistema NP-anión/catión-analito. De los dos analitos base triazina estudiados por medio de espectroscopía Raman, el tritiocianurato de sodio es el compuesto que presenta un mayor incremento en la intensidad de la señal Raman. Dicho analito es más polarizable y al tener un átomo de azufre, se adsorbe más eficientemente sobre la superficie de la nanopartícula de plata(0). Por otra parte, el ácido cianúrico es un compuesto menos polarizable al poseer dos átomos electronegativos (O y N) que retiran densidad electrónica del anillo aromático de forma simétrica.

Capítulo 1

Introducción

El efecto SERS (Surface Enhanced Raman Scattering), descubierto accidentalmente en 1974 por M. Fleischmann y sus colaboradores, aumenta considerablemente la respuesta en espectroscopía Raman de analitos polarizables o bien, de analitos que se polaricen al estar adsorbidos sobre un sustrato SERS. El efecto consiste en un incremento en la intensidad de la señal del orden de $10^4 - 10^6$ veces e incluso se han llegado a reportar casos en donde la señal incrementa hasta 10^{14} veces del valor original [1]. Lo anterior es de suma importancia considerando la principal desventaja de la espectroscopía Raman común, la cual es que la señal es débil (sólo un fotón dispersado de cada 10,000 es activo en Raman). La técnica SERS tiene múltiples áreas de aplicación, como en biosensores, en la detección e identificación de armas químicas y drogas ilícitas, en arte, entre otras [2].

Entre los múltiples sustratos SERS que han sido estudiados, destacan aquellos elaborados por metales de transición, tales como Cu, Ag, Au, Pt y Rh por su actividad plasmónica en la región UV-Visible [3]. En el presente trabajo, se sintetizaron cuatro coloides de nanopartículas de Ag(0) empleando nitrato de plata ($AgNO_3$) como precursor metálico, borohidruro de sodio ($NaBH_4$) como agente reductor y citrato de sodio ($Na_3C_6H_5O_7$) como agente estabilizante y reductor. Adicionalmente, se utilizaron lámparas que emiten luz en diferentes intervalos de longitud de onda para llevar a cabo una foto-reducción. Otros sustratos SERS empleados fueron dos coloides de NPs de Ag(0) donados por el equipo de trabajo del Dr. Sato Berrú, los cuales están constituidos mayoritariamente por nanopartículas de forma triangular.

En estudios previos, se ha observado que la adición del cloruro de sodio (NaCl) incrementa el efecto SERS promovido por nanopartículas metálicas [4]. En el presente trabajo, se hace un estudio acerca de la influencia del anión y/o el catión en este incremento, mediante la variación del catión, con los de la familia de

metales alcalinos (Li, Na, K) y el anión, con los de la familia de los halogenuros (F, Cl, Br, I).

Los analitos estudiados en el presente trabajo son dos moléculas base triazina: tritiocianurato de sodio y ácido cianúrico. Se eligieron dichas triazinas por la distinta polarizabilidad que poseen al igual que por sus grupos funcionales, los cuales interactúan químicamente de forma distinta con la superficie metálica de las nanopartículas de plata.

Capítulo 2

Antecedentes

2.1 Plata: propiedades físicas y químicas

La plata es un elemento metálico que es fácilmente identificable por su brillo y color característico. Es un metal de transición que posee una elevada maleabilidad, conductividad eléctrica, conductividad térmica y reflexión. A temperatura ambiente es un sólido que posee una temperatura de fusión de 961.8 °C y de evaporación de 2162 °C.

Dicho metal no se encuentra libre en la corteza terrestre sino que se encuentra en minerales y la mayor parte de la plata se obtiene en el refinamiento de otros metales como cobre, oro, plomo y zinc. Algunos ejemplos de minerales en los cuales es posible encontrar a la plata son argentita (Ag_2S), pirargirita (Ag_2SbS_3), clorargirita ($AgCl$), entre otros.

Por su apariencia es empleada en elementos decorativos, joyería y monedas. Por otra parte, sus propiedades físicas y químicas han llevado a que sea empleada en catalizadores, reacciones químicas, paneles solares, conductores, entre otros.

El elemento posee una masa atómica de 107.87 g/mol y un número atómico de 47, lo cual lo sitúa en el grupo 11 y quinto periodo. La configuración de la plata es $[Kr]4d^{10}5s^1$, lo cual implica que posee un solo electrón en la última capa ocupada *s* sobre una capa *d* llena. Lo anterior le confiere a dicho elemento (al igual que a sus vecinos, cobre y oro) propiedades distintas a las del resto de los metales del bloque. [5]

La plata posee dos estados de oxidación comunes (+1 y +2) y una baja reactividad, lo cual se ve reflejado en su potencial estándar, el cual es $E_{Ag^+/Ag}^0 = +0.799$. Debido a que la plata no reacciona con el aire ni a temperaturas elevadas, el elemento fue considerado desde la antigüedad como un metal noble. La plata

puede ser disuelta en ácido sulfúrico (H_2SO_4) y ácido nítrico (HNO_3) calientes y reacciona en presencia de oxidantes fuertes, tales como permanganato de potasio ($KMnO_4$) y dicromato de potasio ($K_2Cr_2O_7$). [6]

La plata cristaliza en la forma de un sistema cúbico centrado en las caras por lo que cada átomo de plata en dicha red tiene como número de coordinación 12. El parámetro de red (a) característico de la plata para dicha estructura es 4.085 Å.

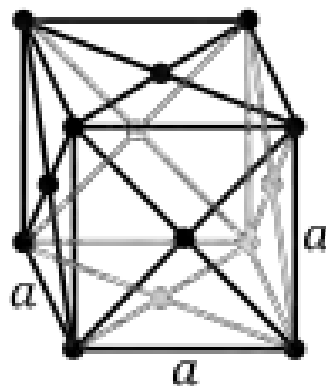


Figura 2.1 Estructura cristalina cúbica centrada en las caras (FCC) de la plata (Tomado de [7])

Los índices de Miller son tres números que permiten identificar un sistema de planos cristalográficos y estos se indican genéricamente con las letras ($h k l$). En el caso de la plata cristalina con una estructura FCC, los índices de Miller reportados son (111), (200), (220), (311) y (222). A continuación se presenta un ejemplo de tres diferentes planos en una estructura cúbica centrada en las caras caracterizada por los índices de Miller correspondientes:

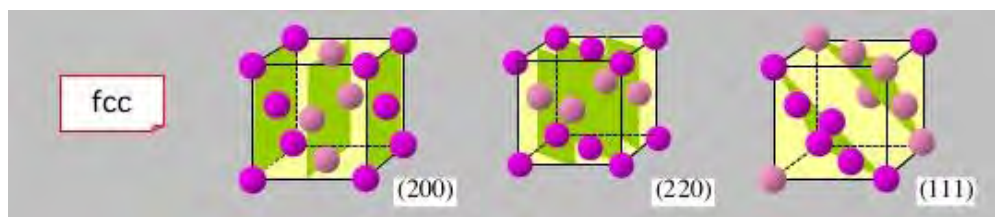


Figura 2.2 Planos de una red FCC caracterizados con índices de Miller correspondientes (Tomado de [8])

Teniendo los índices de Miller al igual que el parámetro de red, es posible calcular el espaciamiento interplanar mediante la ecuación: [9]

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

2.2 Sistemas nanoestructurados

La nanotecnología se define como la ciencia de manipular la materia en escala nanométrica con la finalidad de poder descubrir nuevas propiedades y generar nuevos productos [10]. Las nanopartículas, un ejemplo de los tantos nanomateriales existentes, se clasifican como tal cuando al menos una de sus tres dimensiones posee un tamaño nanométrico, es decir, un valor entre 1 y 100 nm. Como consecuencia de su tamaño tan reducido, éstas pueden poseer características muy interesantes, como lo son una gran área superficial por unidad de volumen, una elevada proporción de átomos sobre o cerca de la superficie, al igual que la habilidad de exhibir efectos cuánticos. [11]

Muchas veces, las propiedades químicas y físicas de las nanoestructuras son distintas de las moléculas y del material en bulto con la misma composición química. Numerosos temas que se relacionan con la importancia de la nanociencia tienen que ver con los efectos confinamiento cuántico y la respuesta a excitaciones eléctricas y ópticas externas para sistemas individuales y acoplados finitos, así como al tamaño y la forma. Y, estos efectos pueden verse reflejados en las propiedades que presentan los nanomateriales, tales como: los cambios de fase, estructura electrónica, reactividad química, las propiedades catalíticas, entre otras. [12]

2.3 Síntesis de nanopartículas

Las nanopartículas metálicas pueden ser preparadas vía un método físico o bien, mediante uno químico. El primero, generalmente, se lleva a cabo mediante la división de una matriz del material hasta llegar a tamaños nanoscópicos. Por su parte el método químico consiste en lograr el crecimiento de partículas a partir de átomos y moléculas con conforman al material, los cuales se obtienen a partir de

precursores moleculares o iónicos. El método químico es menos costoso y más accesible a comparación del método físico. [13]

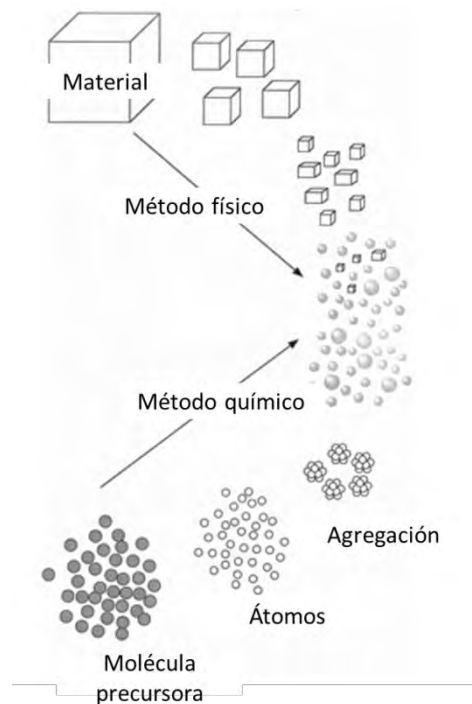


Figura 2.3 Esquema ilustrativo de los métodos de preparación de nanopartículas (modificado de [14])

2.3.1 Métodos de síntesis físicos

Los métodos físicos de síntesis más empleados para la obtención de nanopartículas metálicas son: la ablación láser y la técnica de evaporación-condensación. La técnica de ablación láser consiste en enviar pulsos de ondas provenientes de un láser a una muestra; el tamaño y forma de las nanopartículas dependerá de la longitud de onda empleada, la intensidad y la frecuencia de los pulsos.

Por otra parte, la técnica de evaporación-condensación consiste en meter una muestra en un calentador cerámico o en un horno y calentarla hasta que se evapore todo el disolvente. Las ventajas que tienen éstos métodos físicos sobre

los químicos son que no hay contaminación por parte de disolventes, además de que las nanopartículas quedan distribuidas uniformemente. [15]

2.3.2 Métodos de síntesis químicos

2.3.2.1 Reducción química

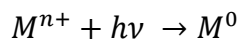
El método más común para la síntesis de nanopartículas metálicas, es por medio de una reducción química empleando agentes reductores orgánicos e inorgánicos, tales como: citrato de sodio, ácido ascórbico, borohidruro de sodio, reactivo de Tollens, DMF, entre otros. Dichos agentes reductores reducen el catión metálico, para obtener el metal en estado de oxidación cero (M^0); posteriormente ocurre una aglomeración a partir de la cual se generan partículas coloidales.



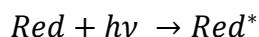
Es importante considerar que se usan agentes protectores para estabilizar a los coloides para evitar una mayor aglomeración y evitar que éstos sean adsorbidos sobre superficies no deseadas. Algunos ejemplos de agentes estabilizantes son tioles, aminas, alcoholes, dendrímeros, polímeros, entre otros. [16]

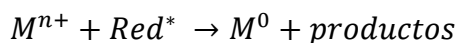
2.3.2.2 Foto-reducción

El proceso de foto-reducción se refiere a las reacciones de reducción inducidas por luz. Una reacción de este tipo puede ser por medio de la adición de uno o más electrones a una especie foto-excitada. Para que ocurra una reacción de este tipo, la luz suministrada al sistema debe ser absorbida y ésta le confiere una energía de activación. [17]



O bien, cuando se hace uso de un reductor químico que se activa con la luz, éste puede inducir la reducción del metal:





2.3.3 Métodos biológicos

Los métodos de síntesis biológicos son alternativas amigables con el medio ambiente en comparación con los métodos químicos y físicos. Para este tipo de síntesis se hace uso de microorganismos, enzimas, hongos, plantas y extractos de plantas y se pueden obtener nanopartículas metálicas de plata, oro, platino, paladio, entre otros. A continuación se presentan dos ejemplos de síntesis biológica: [18]

2.3.3.1 Síntesis intracelular de nanopartículas empleando células microbianas

Este método involucra el transporte de iones hacia células microbianas para formar nanopartículas en presencia de enzimas. El tamaño de las nanopartículas se ve limitado por la cantidad de partículas en proceso de nucleación dentro del organismo.

2.3.3.2 Síntesis extracelular de nanopartículas empleando hongos

Los hongos son capaces de producir nanopartículas puesto que sus células segregan una vasta cantidad de componentes, los cuales están involucrados con la reducción y estabilización de nanopartículas.

2.4 Caracterización de nanopartículas metálicas

2.4.1 Espectroscopía de absorción electrónica en la región UV-Visible

Las mediciones de absorción en la región UV y visible del espectro proporcionan información cualitativa y cuantitativa sobre moléculas orgánicas, inorgánicas y bioquímicas. Este tipo de espectroscopía emplea una radiación electromagnética de las regiones UV (200 - 400 nm), visible (400 - 750 nm) e infrarrojo (750 - 1100 nm). Durante la excitación de un sistema en el cual se emplea una radiación electromagnética UV y visible, se promueve la transferencia de electrones que de

niveles de baja de energía molecular, u orbital atómico, a orbitales de mayor energía. [19]

En el caso de las nanopartículas, las señales que aparecen en un estudio de absorción electrónica en la región UV-vis no corresponden a la transición de estados energéticos sino a un fenómeno denominado resonancia plasmónica superficial. Para que dicho fenómeno surja, se deben presentar ciertas condiciones, tales como que las especies implicadas tengan un tamaño notablemente menor al de la longitud de onda de la onda electromagnética empleada, y electrones libres que puedan entrar en la resonancia producida. [20]

La longitud de onda debe ser considerablemente mayor que el tamaño de las partículas. De lo contrario aparecerán efectos de distorsión en la amplitud y fase del campo electromagnético generado por la oscilación de los electrones. En el caso de nanopartículas más pequeñas, el campo eléctrico dentro de la partícula es constante, por lo que se puede observar una mejor señal plasmónica. Otro efecto observado es que, en nanopartículas de mayor tamaño, la señal del plasmón se ensancha y ocurre un desplazamiento hacia la frecuencia de IR.

El motivo por el cual se requieren electrones libres se debe a que el campo magnético de la luz incidente hará que éstos se desplacen en sentido contrario dejando al resto de los núcleos y electrones internos con una carga positiva, generando así un dipolo. Con el paso constante de la onda se produce un efecto de resonancia, es decir un movimiento periódico que se observa como si la luz estuviese siendo reflejada. [21]

Las nanopartículas de plata tienen propiedades ópticas que varían de acuerdo al tamaño, forma, concentración y estado de aglomeración, por lo cual se hace uso de espectroscopia de absorción electrónica en la región UV/Vis para identificar, caracterizar y estudiar a dicho material. En muchos casos, las dispersiones coloidales de nanopartículas son coloridas y esto se debe a que son sumamente eficientes absorbiendo y dispersando luz y a diferencia de los colorantes y pigmentos, su color depende del tamaño y la forma. [22]

2.4.2 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

La microscopía electrónica de transmisión consiste en la visualización de una muestra ultrafina empleando un haz de electrones. Por medio de la interacción de los electrones con la materia es posible obtener información estructural y caracterización de defectos. El motivo por el cual se emplea un haz de electrones en esta microscopía es para evitar la principal limitación de los microscopios ópticos tradicionales. En ellos, la longitud de onda de la luz es demasiado grande, no se puede obtener una resolución atómica.

En la figura 2.4 se presenta un esquema de un microscopio de transmisión electrónica. En la parte superior se encuentra la fuente de electrones, la cual consiste en un filamento que es calentado al alto vacío. A continuación, los electrones pasan por un ánodo, donde son acelerados con la finalidad de que se muevan con una longitud de onda menor.

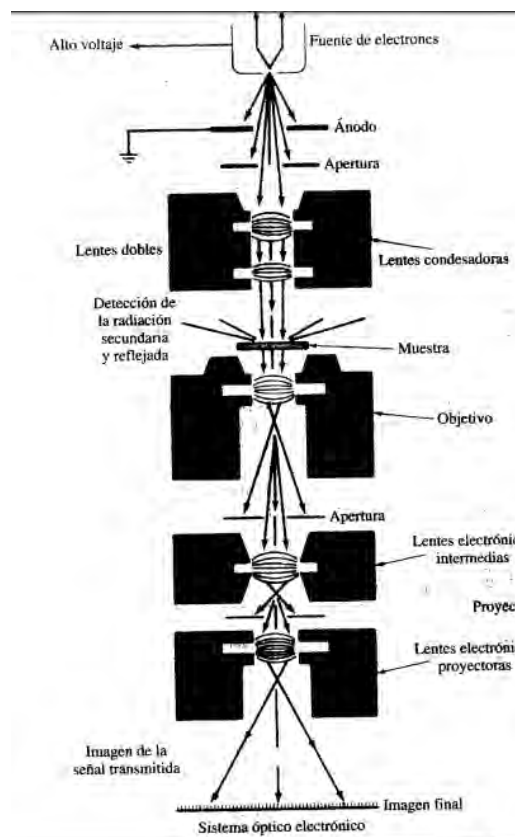


Figura 2.4 Esquema de un TEM (tomado de [24])

Al pasar a través de una muestra, los electrones son difractados y se obtiene un difractograma, el cual es transformado directamente en la imagen que se visualiza en una pantalla por medio de lentes magnéticas. La imagen reconstruida es una proyección de la estructura cristalina a lo largo de la dirección de los electrones. Lo anterior conlleva un problema de interpretación de las imágenes puesto que no hay una forma directa de reconstruir la estructura 3D de un material a partir de una proyección determinada a lo largo de un eje.

Cuando la muestra se trata de un sólido cristalino, como las nanopartículas de plata, los electrones son difractados por los planos de átomos dentro del material. Lo anterior implica que es posible obtener un patrón de difracción de electrones transmitidos a partir de los electrones que pasaron a través de una muestra delgada. [23]

Espectroscopía Raman y efecto SERS

2.5 Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman es una técnica fotónica que se basa en el estudio de la luz dispersada por un material una vez que se hace incidir un haz de luz monocromático sobre su superficie. Dicha técnica, al igual que la espectroscopía IR, se basa en el estudio de las frecuencias rotacionales y vibracionales de las moléculas, a partir de lo cual se puede obtener información sobre la estructura química de un compuesto. Estas dos son complementarias y los fenómenos en los cuales éstas están basadas son distintos, al igual que el método de empleo de la radiación. [25]

En el caso de la espectroscopía infrarroja, se hace incidir sobre la muestra una amplia gama de ondas electromagnéticas de la región IR con distinta frecuencia. La absorción de infrarrojo requiere que haya un cambio en el momento dipolar con la vibración molecular. Por otra parte, en la espectroscopía Raman se utiliza sólo una frecuencia de radiación y lo que se detecta es la radiación dispersada, la cual posee una frecuencia distinta a la inicial. El fenómeno que ocurre es que la nube electrónica se polariza por su interacción con la luz, ante lo

cual se forma un “estado virtual” el cual no es estable, por lo cual el fotón es re-irradiado rápidamente. [26]

Cuando la luz interactúa con la materia, los fotones pueden ser absorbidos, dispersados o pueden simplemente no interactuar con ella. Para que pueda ocurrir el primer caso, la energía del fotón debe corresponder a la brecha energética entre un estado basal de la molécula y uno excitado. En el caso de que el fotón no posea energía suficiente para provocar una excitación a un estado electrónico más elevado, éste puede ser dispersado de tres formas distintas. [27]

La forma de dispersión más común es la dispersión elástica, en la cual el fotón mantiene su energía inicial. Las otras dos formas de dispersión son inelásticas, en las cuales el fotón cede energía a la molécula (dispersión Stokes), o bien toma energía de la misma (dispersión anti-Stokes). La dispersión inelástica se presenta cuando el fotón proveniente del haz monocromático lleva a la molécula, transitoriamente, a un nivel de energía vibracional (o rotacional) superior no permitido, generado por el estado virtual. El fotón que se emite a continuación para que la molécula pueda regresar a un nivel permitido no presentará la misma frecuencia que el incidente. [28]

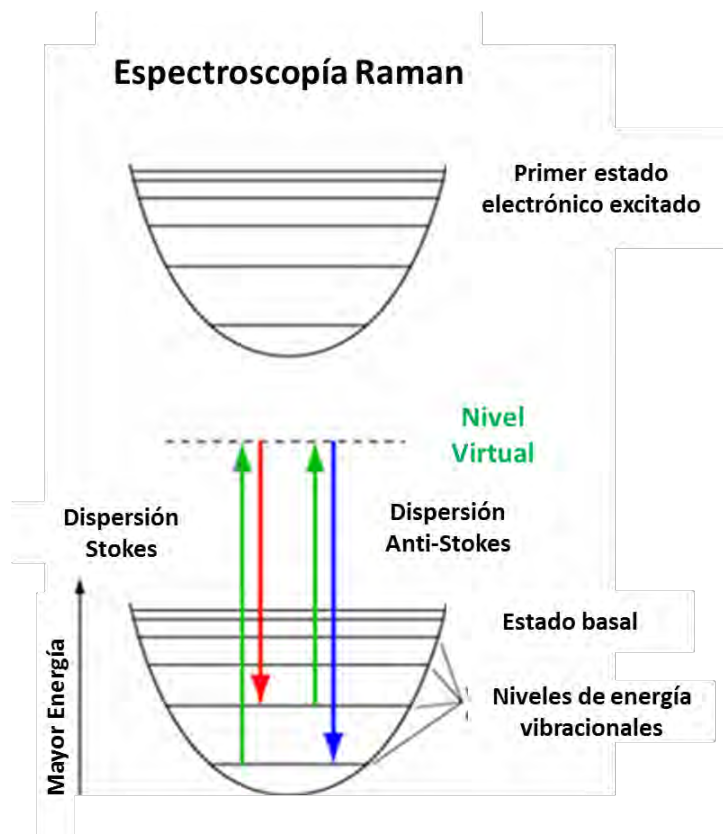


Figura 2.5 Diagrama de niveles de energía mostrando las dos formas de dispersión inelástica de la radiación electromagnética. (Modificado de [29])

2.6 Descubrimiento del efecto SERS

El efecto SERS fue descubierto en 1974 por el doctor M. Fleischmann y sus colaboradores por accidente durante el estudio de piridina adsorbida o en proximidad con la superficie de electrodos de plata. Para poder llevar a cabo dicha investigación se planteó emplear espectroscopía vibracional, es decir espectroscopía infrarroja o Raman, puesto que dicha técnica tiene una naturaleza específica, al igual que por su sensibilidad en ambientes moleculares. El motivo por el cual se optó por emplear la segunda opción se debe principalmente a que el agua presente en los sistemas de trabajo genera una dispersión Raman muy débil.

El electrodo elaborado por el equipo de investigación consistía en una pieza sólida de plata con una gran área superficial, mientras que la molécula elegida para realizar el estudio fue piridina. Se seleccionó dicho metal debido a que se

esperaba que éste adsorbiese fácilmente al compuesto; la piridina se eligió puesto que presenta una fuerte respuesta Raman, además de que ya contaban con estudios Raman previos de la misma.

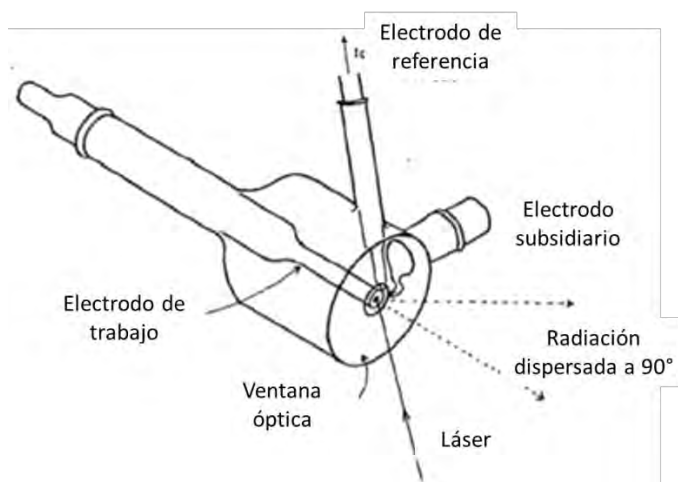


Figura 2.6 Celda electroquímica empleada para experimentos Raman (Modificado de [30])

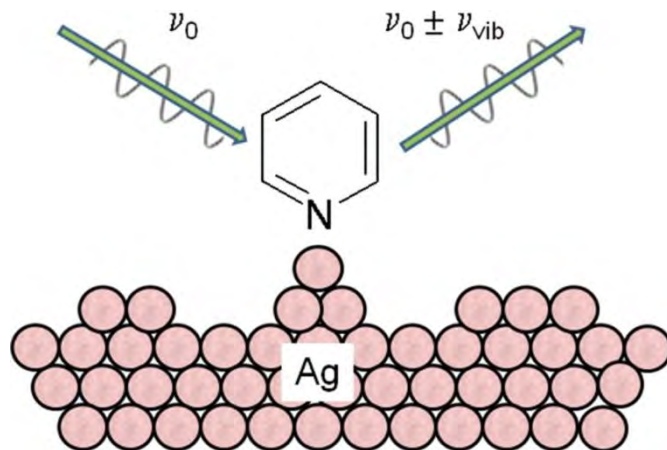


Figura 2.7 Piridina adsorbida sobre superficie rugosa del electrodo de plata (Tomado de [31])

El equipo de investigación observó un incremento significativo en la dispersión Raman emitida por la monocapa de piridina que se encontraba adsorbida sobre la superficie rugosa del electrodo de plata [30]. A continuación, el experimento fue repetido de forma sistemática por Van Duyne et al., quienes explicaron el inesperado incremento como un efecto electromagnético [32], mientras que otros investigadores propusieron que se trataba de un efecto químico. [33]

2.7 Modelo Electromagnético

El efecto del mecanismo electromagnético es el que tiene la mayor contribución a la señal SERS observada, al igual que un mayor alcance. Éste surge a partir de la resonancia por plasmones superficiales junto con la contribución de un efecto “pararrayo” cuando se cuenta con curvaturas superficiales grandes o con bordes afilados. [34]

La resonancia plasmónica surge dentro de nanopartículas metálicas a partir de la oscilación colectiva de electrones libres, los cuales se mueven por la incidencia

de un campo electromagnético [35]. Los electrones libres que están en resonancia producen una onda que se transmite hacia el exterior del metal, lo cual se observa como si la luz estuviese siendo reflejada. La plata en bulto tiene una eficiencia de reflexión del 97%, por lo cual se observa el conocido color plateado. Por otra parte, las nanopartículas de plata tienen bandas de absorción distintas, las cuales surgen cuando los electrones libres de conducción se encuentran en resonancia con la frecuencia del fotón incidente. A esto se le conoce como resonancia plasmónica superficial localizada (SPR, por sus siglas en inglés) y conlleva a un incremento en los campos electromagnéticos en la superficie de la nanopartícula. [36]

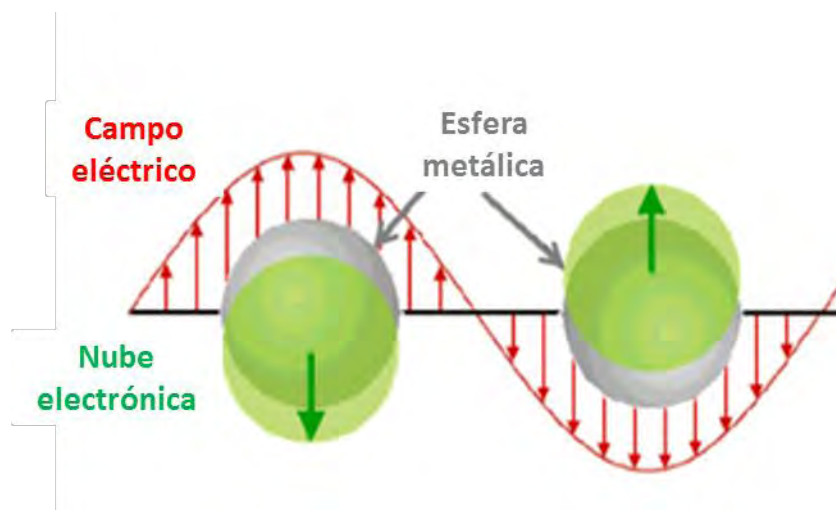


Figura 2.8 Representación de la excitación de las resonancias de plasmón localizadas para una nanoesfera (Modificado de [37])

El efecto “pararrayo”, también conocido como “Lightning Rod Effect”, es un fenómeno puramente geométrico que ocurre tanto en macro como en nanoescala. El nombre surge a partir de que los campos eléctricos son más fuertes en la punta de los pararrayos [38]. En el caso de las nanopartículas de metales como oro o plata, éstas producen campos eléctricos oscilantes cuando son irradiadas con luz con longitudes de onda particulares (resonancia plasmónica). Debido a que los campos son más intensos en los bordes afilados y esquinas de las partículas, ha sido de especial interés sintetizar nanopartículas con dichas características. [39]

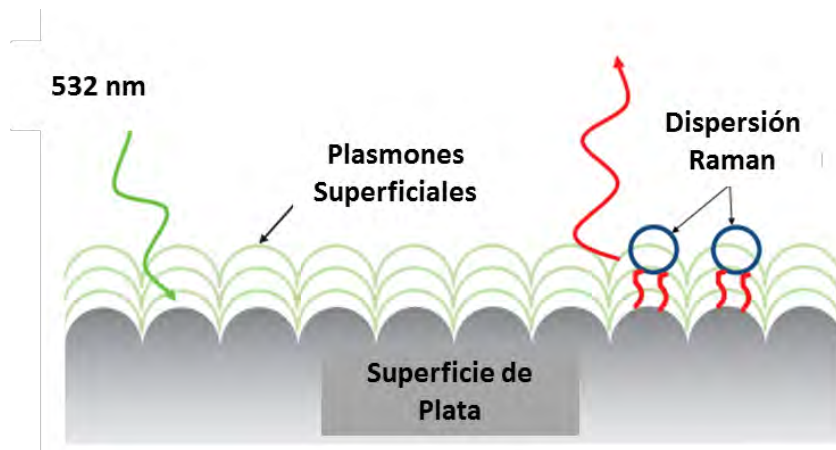


Figura 2.9 Diagrama mostrando el efecto SERS generado por la contribución electromagnética (Modificado de [39])

2.8 Modelo Químico – Transferencia de Carga

A diferencia del mecanismo electromagnético, el mecanismo químico, también conocido como transferencia de carga (CT), depende de la molécula específica y de cómo es el ambiente local de la superficie metálica. Lo anterior se debe a que se superponen las funciones de onda de la molécula y de la nanopartícula metálica, con lo cual se modifican los orbitales moleculares y se introducen estados combinados de transferencia de carga. El modelo señala que se forman complejos de transferencia de carga, los cuales se componen de un grupo donador de electrones (en este caso las nanopartículas de plata), enlazado a un grupo que los acepta (molécula adsorbida). Tras la incidencia de la onda electromagnética en el sistema metal-molécula, un electrón de la banda de conducción de la nanopartícula metálica se excita y llega a un estado desocupado. El estado electrónico, denominado como E_{CT} , es un estado virtual que surge por la unión y la polarización del sistema sustrato-molécula. [40]

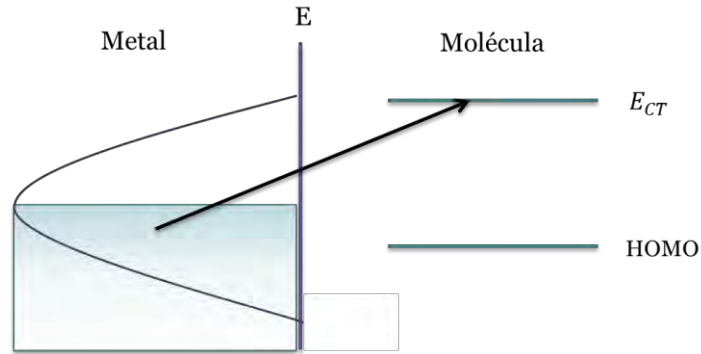


Figura 2.10 Modelo de transferencia de carga desde el metal al estado virtual de la molécula

2.9 Ventajas de usar SERS

- (i) Sensibilidad elevada que permite la detección de analitos en concentraciones sumamente bajas (por ejemplo, detecciones de una sola molécula “SERS Single Molecule Detection”).
- (ii) Las señales SERS dependen de la estructura química de la molécula en cuestión
- (iii) Técnica analítica con la cual se pueden realizar mediciones rápidamente
- (iv) El agua presenta una dispersión Raman débil, por lo que se puede emplear como disolvente en mediciones SERS
- (v) La técnica SERS es de bajo costo y puede ser empleada tanto en detecciones llevadas a cabo en el laboratorio como en el campo. [41]

2.10 Aplicaciones

La técnica SERS permite el estudio de muestras diluidas y el análisis de trazas, por ejemplo la detección de ciertos contaminantes en el agua en una escala de partes por millón. Debido a que se puede realizar un análisis adecuado ante concentraciones bajas, hay múltiples áreas de aplicación: [42]

- Biosensores

Los biosensores SERS son sumamente sensibles y selectivos, por lo que se utilizan para la detección de diversas muestras biológicas y enfermedades, tales como varios tipos de cáncer, Alzheimer y Parkinson.

- Armas químicas

Muchas armas químicas se encuentran en fase gaseosa por lo que, para poder estudiarlas por medio de SERS, se debe en primer lugar solubilizarlas en agua para que las moléculas en cuestión interactúen con los sustratos SERS. Existen equipos Raman que pueden ser llevados al campo con la finalidad de realizar dichos estudios. Algunos ejemplos de moléculas que pueden ser detectadas por este método son gas mostaza y explosivos (TNT y DNT).

- Espectroelectroquímica

La espectroelectroquímica combina la electroquímica con espectroscopía Raman. Para ello, se emplean electrodos con superficies metálicas rugosas que sirven como sustratos SERS. Este estudio se realiza con la finalidad de determinar el comportamiento de moléculas con diferente estado de oxidación y determinar también la presencia de las mismas.

- Arte

La técnica SERS es muy útil en la preservación de arte puesto que sólo se requiere de una cantidad de muestra muy pequeña para poder realizar los estudios de identificación y detección de pigmentos. Se han reportado estudios de pigmentos sobre distintas superficies, tales como obras de madera, textiles y aceite. Al determinar el tipo de pigmento empleado es posible determinar si una obra pertenece a cierta era o bien a un mismo autor.

- Ciencias forenses

En el caso de las ciencias forenses, la técnica SERS tiene una gran variedad de aplicaciones, entre las cuales se encuentra la examinación de documentos por medio de un estudio de la tinta empleada; identificación de

drogas ilícitas como cocaína y anfetaminas; detección de sangre y otros fluidos como saliva y sudor, entre otros. [43]

2.11 Analitos Raman y SERS

Todas las moléculas polarizables, es decir, todas aquellas cuyas nubes electrónicas puedan ser distorsionadas por el campo eléctrico generado por un láser, generan un espectro Raman. Las moléculas que presentarán las señales más intensas serán aquellas que tengan propiedades Raman intrínsecas, es decir, que posean energías electrónicas cercanas a la energía excitante del láser, como es el caso de ciertos pigmentos. Otra característica que posibilita que haya un elevado incremento en la señal cuando se hace uso de la técnica SERS es que la molécula en cuestión interactúe con el metal por medio de afinidad química. [44]

En teoría, cualquier analito puede ser detectado empleando la técnica SERS si éste es polarizable cuando interacciona con un sustrato SERS. Lo anterior ocurre cuando el campo electromagnético incidente perturba la simetría normal del analito [19]. En general se observa que los grupos no polares y con vibraciones simétricas serán los que presentarán señales Raman más fuertes. Por otra parte, si una molécula se isomeriza o contiene grupos electrodonadores o electroattractores, ocurrirá un desplazamiento en la señal Raman. [45]

El motivo por el cual es tan importante que una molécula sea polarizable para poder ser estudiada por medio de espectroscopía Raman se debe a que es necesaria la formación de un estado virtual, desde el cual el fotón sea dispersado de forma inelástica. El término de “estado virtual” surge a partir del hecho de que éste no es un estado estacionario del sistema, lo cual implica que no es una solución a la ecuación dependiente de tiempo de Schrödinger, por lo tanto, no corresponde a un valor bien definido de energía. El estado virtual de corta vida que surge por la distorsión de la nube electrónica, causada por el campo eléctrico oscilante de la luz [46]. La nube electrónica de una molécula también es perturbada por vibraciones moleculares, con lo cual se torna posible una

interacción entre las oscilaciones ópticas y vibracionales, lo cual conlleva a una dispersión Raman. [47]

2.11.1 Polarizabilidad

En el contexto de la espectroscopía Raman, la polarizabilidad es una propiedad de un sistema químico, la cual describe la tendencia de distorsión de la distribución de carga como respuesta a un campo eléctrico externo [48]. A nivel atómico, la polarizabilidad incrementa cuando hay un mayor volumen ocupado por electrones. Los factores que afectan la polarización se resumen en las reglas de Fajans, las cuales establecen que:

1. Los cationes pequeños y con carga elevada tienen capacidad polarizante.
2. Los aniones grandes y altamente cargados se polarizan fácilmente.
3. Los cationes que no poseen una configuración electrónica de gas noble se polarizan fácilmente. [49]

2.12 Sustratos SERS

Los sustratos SERS se refieren a las estructuras sobre las cuales se adsorben las especies moleculares que se desean estudiar. De forma simplificada, puede decirse que los sustratos pueden clasificarse en dos: aquellos que proporcionan un incremento de resonancia relativamente uniforme en su superficie, y aquellos que lo hacen con grandes variaciones. Los últimos presentan una mayor cantidad de “hot spots”, lo cual quiere decir que hay posiciones localizadas que presentarán significativos incrementos en resonancia, con lo cual la sensibilidad en la detección SERS aumenta. Sin embargo, es preferible hacer uso del primer tipo de sustratos puesto que es más reproducible. [50]

Las principales consideraciones que deben de tomarse en cuenta para la elaboración de un sustrato SERS son las siguientes: [51]

1. Estructuras metálicas: presentan una buena resonancia plasmónica en el intervalo de ~400-1000 nm, generalmente, el intervalo de longitud de onda

comúnmente empleado para espectroscopía Raman. Ej. Oro, plata, cobre, titanio.

2. Tamaño nanométrico: ya sea en la forma de nanopartículas en disoluciones coloidales, arreglos de nanopartículas soportadas sobre un sustrato plano o bien, electrodos metálicos.
3. Área superficial: una mayor área superficial incrementa el número potencial de moléculas que pueden producir SERS.

Las nanopartículas de metales, como es el caso de Au, Ag, Cu, Pt, Ti, entre otras, interactúan eficientemente con la luz incidente lo cual resulta en una buena absorción y dispersión de la misma, al igual que un incremento en los campos eléctricos locales. Estas propiedades se deben a la oscilación coherente de los electrones de conducción. A este fenómeno se le conoce como Resonancia Plasmónica Superficial Localizada (RPSL). [52]

Los sustratos SERS que son empleados con mayor frecuencia son el oro, la plata y el cobre puesto que dichos metales presentan RPSL en el intervalo de la luz visible, al igual que en IR cercano (las longitudes de onda que se emplean para realizar estudios mediante espectroscopía Raman se encuentran en este intervalo). El motivo por el cual se prefiere hacer uso de Ag y Au se debe a que son más estables al ser expuestos al aire, a diferencia del Cu. [3]

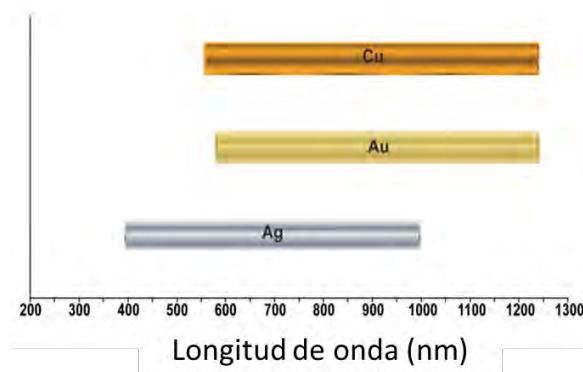


Figura 2.11 Intervalo de longitud de onda en los cuales Ag, Au y Cu han sido caracterizados y se ha establecido que funcionan como sustratos SERS (Modificado de [3])

2.12.1 Adición de cloruro de sodio para estudios SERS

La síntesis de nanopartículas de plata por medio de una reducción química, en la cual se emplea citrato de sodio como agente reductor, da como resultado que los aniones de citrato se acumulen sobre la superficie de dichas nanopartículas. En muchos casos, dichas partículas sintetizadas deben estar acompañadas de algún agente estabilizante, o bien, su superficie debe estar funcionalizada puesto que su tamaño las hace químicamente más reactivas y/o se agregan fácilmente. En el caso del uso del anión citrato como agente estabilizante, la repulsión electrostática presente entre las nanopartículas hace que éstas pueden permanecer estables en disoluciones acuosas. [4]

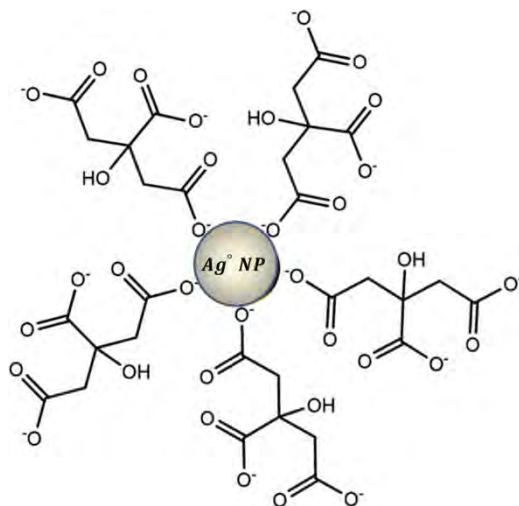


Figura 2.12 Nanopartícula de plata estabilizada por efecto del ion citrato

El cloruro de sodio es un compuesto iónico que ha sido utilizado con la finalidad de generar un incremento en señales Raman. El mecanismo mediante el cual éste actúa es neutralizando la carga negativa en nanopartículas metálicas por medio de una reacción con el catión Na^+ . Ante la neutralización de la carga desaparece la repulsión electrostática entre las nanopartículas y se promueve una mejor adsorción de los analitos en la superficie. [53]

2.12.1.1 Teoría de Pearson

En 1963 R.G. Pearson planteó que las sustancias pueden ser clasificadas como ácidos y bases “duros” y “blandos” en la teoría también conocida como HSAB, por sus siglas en inglés (Hard-Soft Acid-Base principle). Dicha identificación se lleva a cabo de forma empírica por medio de las tendencias en las estabilidades de los complejos que forman. En general se observa que los ácidos duros tienden a unirse a las bases duras mientras que los ácidos blandos tienden a unirse con bases blandas. [54]

La dureza química hace referencia a la resistencia que imponen átomos, iones o moléculas a la deformación o polarización de su nube electrónica. Y, las especies blandas son aquellas que son muy susceptibles a ser polarizadas. La interacción entre ácidos y bases duros es predominantemente electrostática, mientras que la interacción entre especies blandas es predominantemente covalente. [55]

En términos generales, las especies blandas y duras son descritas de la siguiente forma: [56]

- Base blanda: átomo donador, elevada polarizabilidad, baja electronegatividad, fácilmente oxidable y con orbitales vacíos de baja energía.
- Base dura: átomo donador, baja polarizabilidad, elevada electronegatividad, difícil de reducir y presenta orbitales vacíos con elevada energía (difíciles de acceder).
- Ácido blando: átomo aceptor, baja carga positiva, radio grande, polarizable, posee electrones de valencia fáciles de excitar.
- Ácido duro: átomo aceptor, elevada carga positiva, radio pequeño, no polarizable, no tiene electrones de valencia fáciles de excitar.

En la tabla 2.1, se presentan algunos ejemplos de ácidos y bases duros/blandos:

Tabla 2.1 Ácidos y bases duros y blandos [57]

Ácidos Duros	Ácidos Intermedios	Ácidos Blandos
H ⁺ , Li ⁺ , Na ⁺ , K ⁺ Be ²⁺ , Mg ²⁺ , Ca ²⁺ , Sr ²⁺ , Sn ²⁺ Al ³⁺ , Se ³⁺ , Ga ³⁺ , In ³⁺ , La ³⁺ Cr ³⁺ , Co ³⁺ , Fe ³⁺ , As ³⁺ , Ir ³⁺	Fe ²⁺ , Co ²⁺ , Ni ²⁺ , Sn ²⁺ Rh ³⁺ , Ir ³⁺ , SO ₂ R ₃ C ⁺	Cu ⁺ , Ag ⁺ , Au ⁺ , Tl ⁺ , Hg ⁺ , Cs ⁺ Pd ²⁺ , Cd ²⁺ , Pt ²⁺ , Hg ²⁺ CH ₃ Hg ⁺ M ⁰ (átomos metálicos)
Bases Duras	Bases Intermedias	Bases Blandas
H ₂ O, OH ⁻ , F ⁻ CH ₃ CO ²⁻ , PO ₄ ³⁻ , SO ₄ ²⁻ Cl ⁻ , CO ₃ ²⁻ , ClO ₄ ⁻ , NO ₃ ⁻ ROH, RO ⁻ , R ₂ O NH ₃ , RNH ₂ , N ₂ H ₄	C ₆ H ₅ NH ₂ , C ₆ H ₅ N, N ₂ Br ⁻ , NO ²⁻ , SO ₃ ²⁻	R ₂ S, RSH, RS ⁻ I ⁻ , SCN ⁻ , S ₂ O ₃ ²⁻ R ₃ P, R ₃ As, (RO) ₃ P CN ⁻ , RCN, CO

Capítulo 3

Resultados y Análisis de Resultados

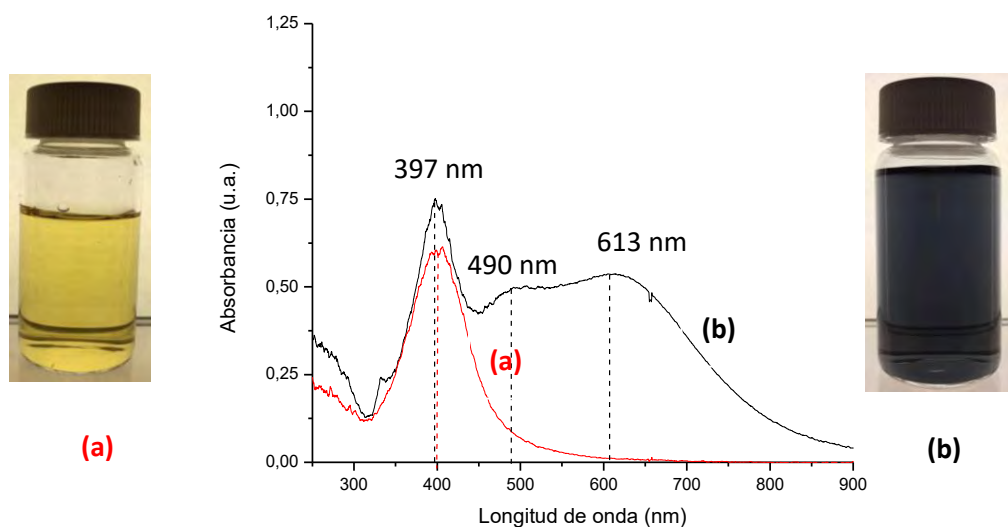
3.1 Caracterización de los coloides de nanopartículas de Ag(0) sintetizados

La caracterización de las cuatro dispersiones coloidales de nanopartículas de plata(0) sintetizadas, al igual que de las donadas por el equipo de trabajo del Dr. Roberto Sato Berrú (A2 y A3), se lleva a cabo mediante un estudio de espectrofotometría de absorción electrónica en la región UV-Visible-NIR y por medio de Microscopía de Transmisión Electrónica de Alta Resolución. Los métodos de síntesis de las nanopartículas generadas y aquellas donadas se encuentran descritos en el capítulo 5 del presente trabajo, al igual que la información de los equipos de caracterización y reactivos empleados. A continuación se presentan los resultados obtenidos para cada sistema coloidal.

Los nombres provistos para los coloides de nanopartículas de Ag(0) sintetizados (White A⁴⁴⁴, Purple A⁴⁴⁴, Blue A⁴⁴⁴ y Green A⁴⁴⁴), están compuestos por los siguientes elementos:

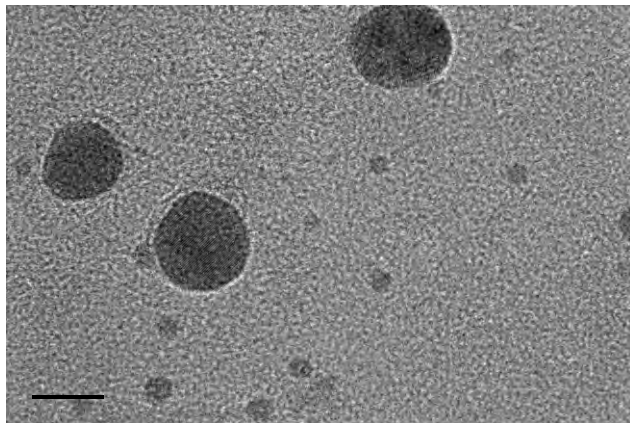
- ❖ Color de la luz emitida por las lámparas empleadas.
- ❖ Ag(0), metal que compone a las nanopartículas metálicas.
- ❖ Concentración de los reactivos ($AgNO_3$, $NaBH_4$ y $Na_3C_6H_5O_7 \cdot 2H_2O$) en el sistema: 10^{-4} M
- ❖ A⁴⁴⁴ es el coloide de nanopartículas de Ag(0) precursor a los cuatro sistemas coloidales estudiados y caracterizados.

3.1.1 Coloide White A⁴⁴⁴



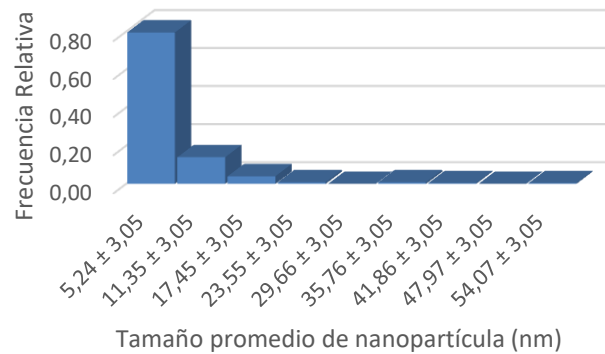
Gráfica 3.1 Espectros de absorción electrónica en la región UV-visible del coloide A⁴⁴⁴ (imagen (a) y espectro rojo) y del coloide obtenido a partir de este tras estar expuesto a luz blanca durante ocho horas, White A⁴⁴⁴ (imagen (b) y espectro negro)

El coloide A⁴⁴⁴, sintetizado por medio de una reducción química, presenta una señal localizada en 397 nm. El coloide A⁴⁴⁴ de color amarillo, se irradia con luz blanca durante 8 horas, obteniéndose un coloide de color azul oscuro. Este coloide irradiado, ahora se denomina White A⁴⁴⁴. El espectro de este coloide presenta la señal inicial en 397 nm y otras dos, centradas en 490 y 613 nm, respectivamente. Estas diferentes señales se pueden deber a poblaciones de diferentes morfologías y/o tamaños. Teniéndose una población antes de irradiar el coloide y tres después de irradiarlo, conservando la población original y, sumando otras dos poblaciones.

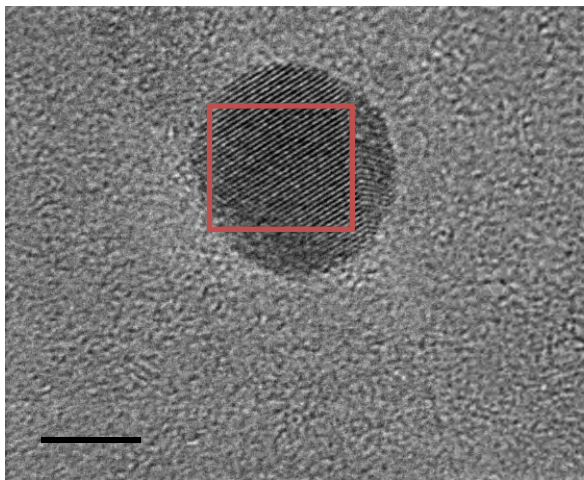


(a)

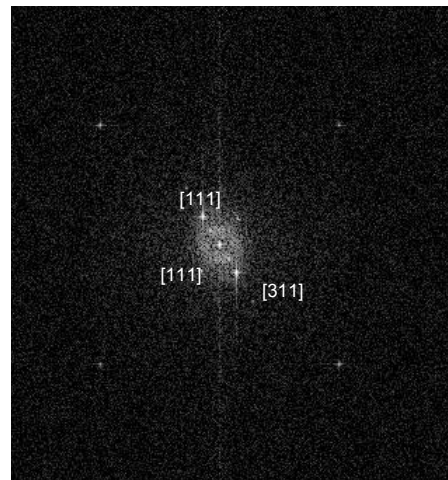
Nanopartículas de Ag(0) White A444



(b)



(c)



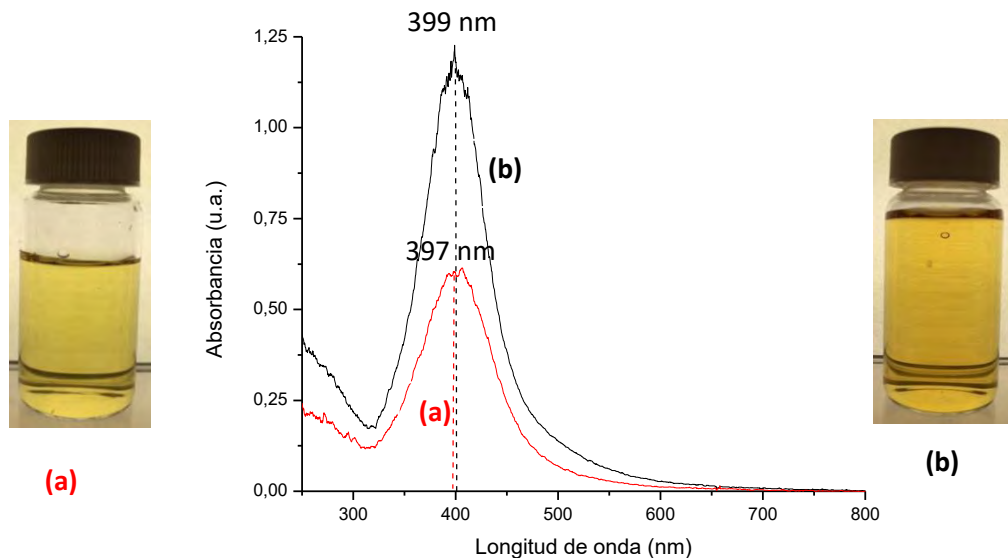
(d)

Figura 3.1 (a) Micrografía de HR-TEM de especies esféricas provenientes de la muestra White A⁴⁴⁴. (b) Histograma que presenta la frecuencia relativa de los distintos tamaños de nanopartículas. Se midieron 250 nanopartículas empleando micrografías del análisis HR-TEM. (c) Micrografía de HR-TEM de nanopartícula en la cual es posible observar los planos cristalográficos claramente. El cuadro rojo indica la zona que se seleccionó para la obtención de la transformada de Fourier. (d) Transformada de Fourier: patrón de difracción de electrones con planos identificados para Ag(0) con geometría cúbica centrada en las caras (FCC) de acuerdo a la tarjeta cristalográfica 893722. para Ag(0) con geometría cúbica centrada en las caras (FCC) de acuerdo a la tarjeta cristalográfica 893722.

El coloide White A⁴⁴⁴ presenta en su mayoría especies de morfología esférica de distintas dimensiones (figura 3.1a) con tamaños promedio en un intervalo de (5.24 ± 3.05) nm hasta (54.07 ± 3.05) nm (figura 3.1b). Tras medir el tamaño de 250 NPs de dicho coloide, se determina que el 80% de ellas tienen un tamaño promedio de (5.24 ± 3.05) nm y que la segunda población más abundante tiene un tamaño promedio de (11.35 ± 3.05) nm, y que representa el 14% de la población total.

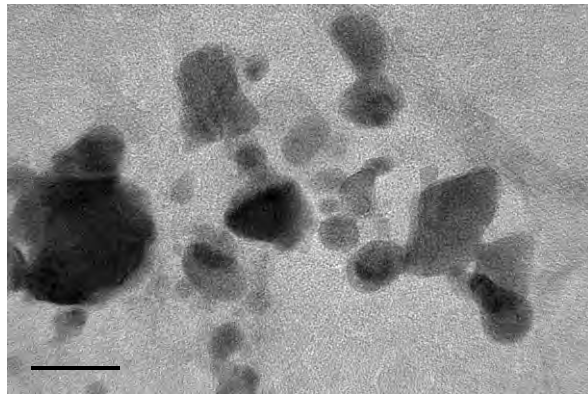
La micrografía seleccionada (figura 3.1c), presenta planos cristalográficos ordenados dentro del recuadro, con lo cual se obtiene una transformada de Fourier más fácil de interpretar. De la Transformada de Fourier de las nanopartículas de la muestra (figura 3.1d) se obtienen tres planos, con un espacio interplanar de 2.331 Å, 2.364 Å y 1.238 Å, correspondientes a los planos [111], [111] y [311] de Ag(0), con geometría cúbica centrada en las caras (FCC) (tarjeta cristalográfica 893722, Anexo 1).

3.1.2 Coloide Purple A⁴⁴⁴



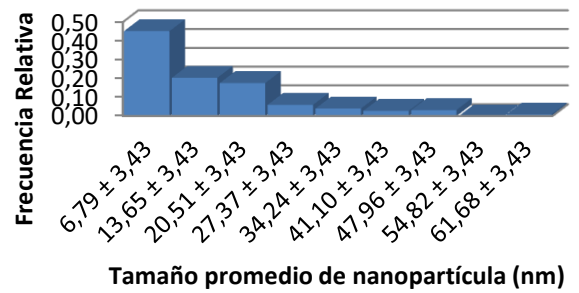
Gráfica 3.2 Espectros de absorción electrónica en la región UV-visible del coloide A⁴⁴⁴ (imagen (a) y espectro rojo) y del coloide obtenido a partir de este tras haber sido expuesto a luz morada durante ocho horas, Purple A⁴⁴⁴ (imagen (b) y espectro negro)

El coloide A⁴⁴⁴ de color amarillo, se irradia con luz morada durante 8 horas, obteniéndose un coloide de color amarillo intenso. Este coloide irradiado, ahora se denomina Purple A⁴⁴⁴. El espectro de este coloide presenta únicamente la señal inicial en 397 nm ligeramente desplazada (399 nm). Lo que sugiere que hay una gran similitud entre la morfología y/o tamaño de las nanopartículas en los dos sistemas.

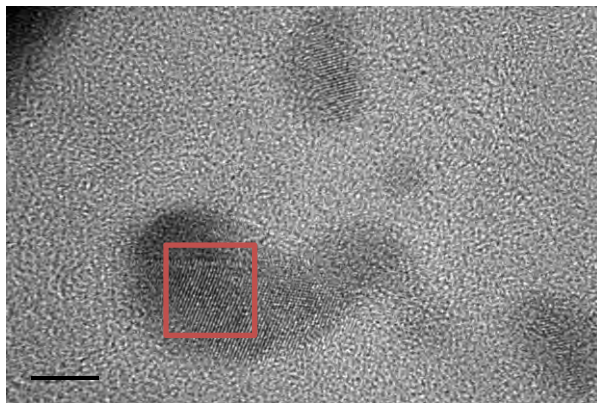


(a)

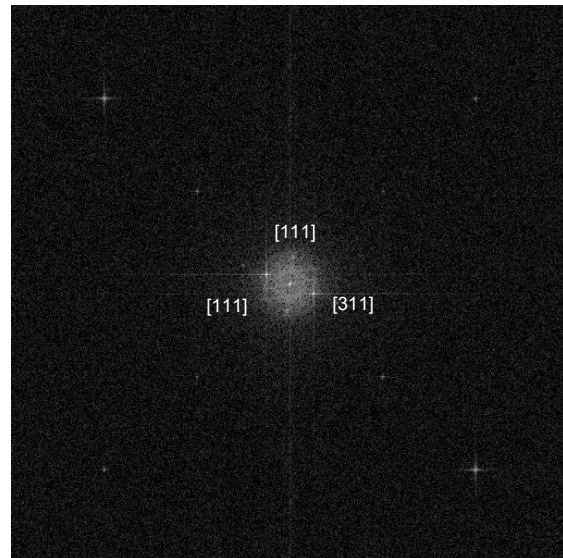
Nanopartículas de Ag(0) Purple A444



(b)



(c)



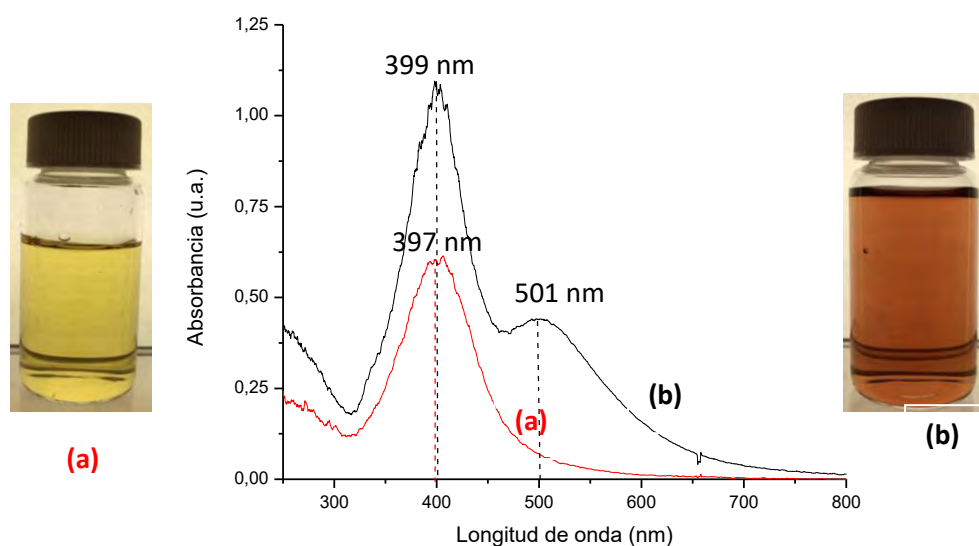
(d)

Figura 3.2 (a) Micrografía de HR-TEM de especies esféricas, alargadas y amorfas provenientes de la muestra Purple A⁴⁴⁴. (b) Histograma que presenta la frecuencia relativa de los distintos tamaños de nanopartículas. Se midieron 250 nanopartículas empleando micrografías del análisis HR-TEM. (c) Micrografía de HR-TEM de nanopartícula en la cual es posible observar los planos cristalográficos claramente. El cuadro rojo indica la zona que se seleccionó para la obtención de la transformada de Fourier. (d) Transformada de Fourier: patrón de difracción de electrones con planos identificados para Ag(0) con geometría cúbica centrada en las caras (FCC) de acuerdo a la tarjeta cristalográfica 893722.

A diferencia del caso del coloide White A⁴⁴⁴, en el coloide Purple A⁴⁴⁴ no se cuenta con nanopartículas con formas y tamaños bien definidos (figura 3.2a). Las nanopartículas del coloide tienen distintas morfologías esféricas, alargadas y amorfas, con tamaños promedio de las nanopartículas muestreadas en un intervalo de (6.79 ± 3.43) nm a (61.68 ± 3.43) nm (figura 3.2b). De las 250 especies medidas, se determina que el tamaño promedio más abundante es de (6.79 ± 3.43) nm y constituye el 45% del muestreo realizado. Adicionalmente se cuenta con otras dos poblaciones considerables de nanopartículas de (12.65 ± 3.43) nm y (20.51 ± 3.43) nm, las cuales representan el 20% y 18%, respectivamente, del muestreo total.

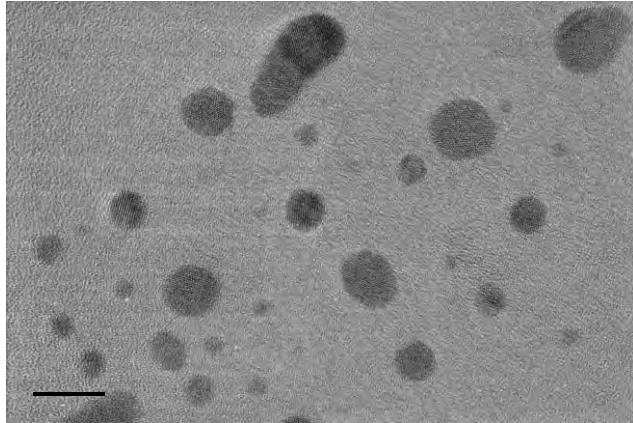
De la Transformada de Fourier de las nanopartículas de la muestra (figura 3.2d) se obtienen tres planos, con un espacio interplanar de 2.383 Å, 2.375 Å y 1.236 Å, correspondientes a los planos [111], $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ y [311] de Ag(0), con geometría cúbica centrada en las caras (FCC) (tarjeta cristalográfica 893722, Anexo 1).

3.1.3 Coloide Blue A⁴⁴⁴



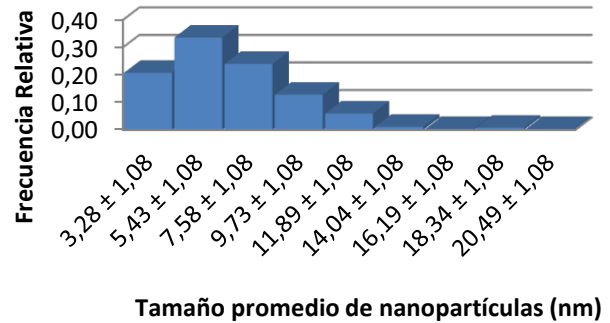
Gráfica 3.3 Espectros de absorción electrónica en la región UV-visible del coloide A⁴⁴⁴ (imagen (a) y espectro rojo) y del coloide obtenido a partir de este tras haber sido expuesto a luz azul durante ocho horas, Blue A⁴⁴⁴ (imagen (b) y espectro negro)

El coloide A⁴⁴⁴ de color amarillo, se irradia con luz azul durante 8 horas, obteniéndose un coloide de color rojo ladrillo. Este coloide irradiado, ahora se denomina Blue A⁴⁴⁴ y el espectro de este coloide presenta la señal inicial en 397 nm y otra en 501 nm. Estas diferentes señales se pueden deber a poblaciones de diferentes morfologías y/o tamaños. Teniéndose una población antes de irradiar el coloide y dos después de irradiarlo, conservando la población original y sumando una más.

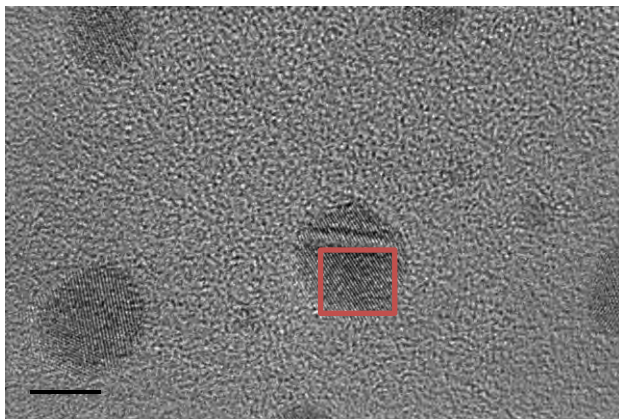


(a)

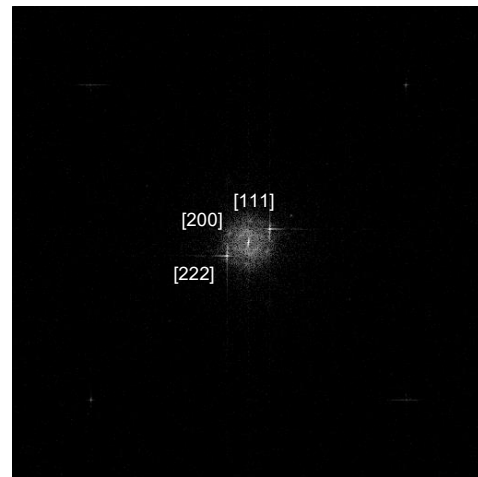
Nanopartículas de Ag(0) A444 Blue



(b)



(c)



(d)

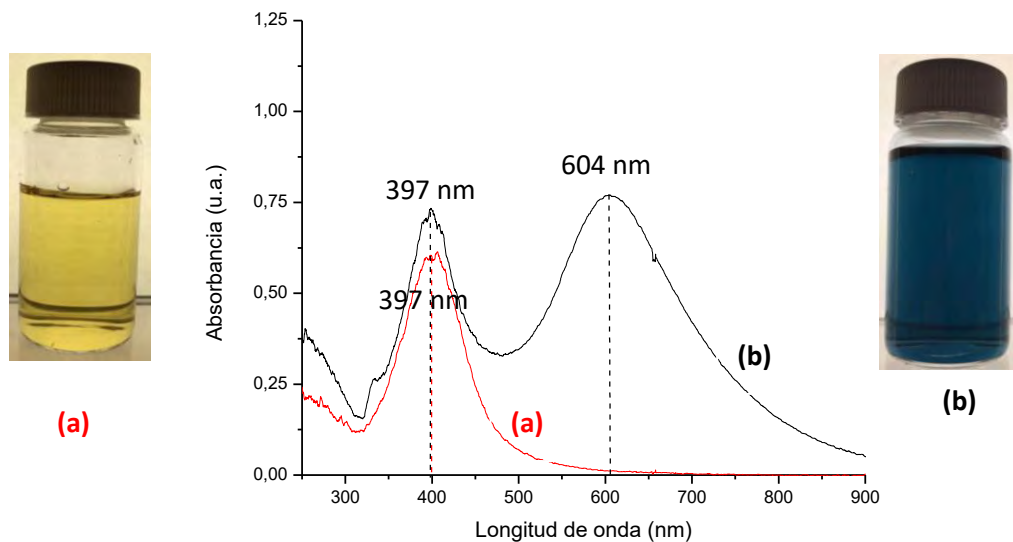
Figura 3.3 (a) Micrografía de HR-TEM de especies esféricas de distinta dimensión, al igual que algunas especies alargadas, provenientes del coloide Blue A⁴⁴⁴. (b) Histograma que presenta la frecuencia relativa de los distintos tamaños de nanopartículas. Se midieron 250 nanopartículas empleando micrografías del análisis HR-TEM. (c) Micrografía de HR-TEM de nanopartícula en la cual es posible observar los planos cristalográficos claramente. El cuadro rojo indica la zona que se seleccionó para la obtención de la transformada de Fourier. (d)

Transformada de Fourier: patrón de difracción de electrones con planos identificados para Ag(0) con geometría cúbica centrada en las caras (FCC) de acuerdo a la tarjeta cristalográfica 893722.

El coloide Blue A⁴⁴⁴ (figura 3.3a) presenta en su mayoría nanopartículas de forma esférica de distintas dimensiones al igual que algunas esferas alargadas, con tamaños promedio en un intervalo de (3.28 ± 1.08) nm a (20.49 ± 1.08) nm (figura 3.3b). De las 250 especies medidas, se determina que el tamaño promedio más abundante es de (5.43 ± 1.08) nm y constituye el 34% del muestreo realizado. Adicionalmente se tienen tres poblaciones con una abundancia considerable. Éstas tienen un tamaño promedio de (3.28 ± 1.08) nm, (7.58 ± 1.08) nm y (9.73 ± 1.08) nm y representan el 21%, 24% y 13%, respectivamente, de la muestra medida. Como se puede observar, la muestra en general tuvo un tamaño muy reducido y está constituido principalmente por nanopartículas que tienen un tamaño promedio entre 3.28 nm y 9.73 nm.

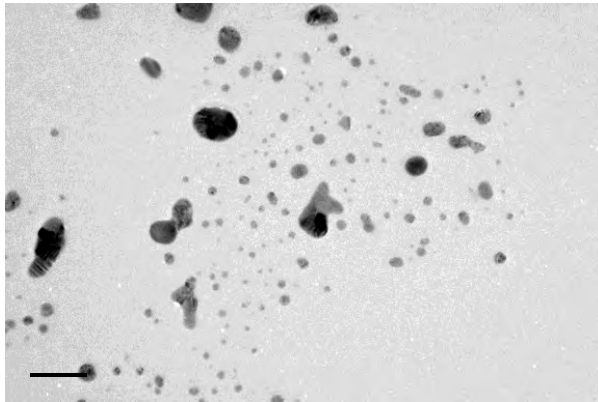
De la Transformada de Fourier de las nanopartículas de la muestra (figura 3.3d) se obtienen tres planos, con un espacio interplanar de 2.043 Å, 1.188 Å y 2.373 Å, correspondientes a los planos [200], [222] y [111] de Ag(0), con geometría cúbica centrada en las caras (FCC) (tarjeta cristalográfica 893722, Anexo 1).

3.1.4 Coloide Green A⁴⁴⁴



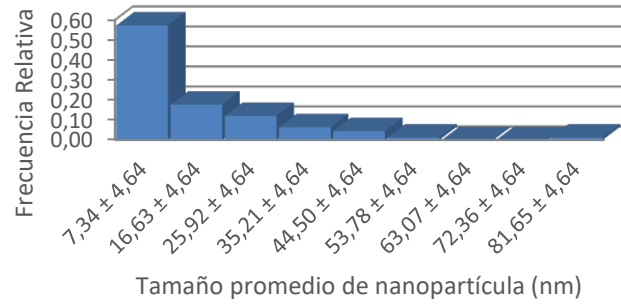
Gráfica 3.4 Espectros de absorción electrónica en la región UV-visible del coloide A⁴⁴⁴ (imagen (a) y espectro rojo) y del coloide obtenido a partir de este tras haber sido expuesto a luz verde durante ocho horas, Green A⁴⁴⁴ (imagen (b) y espectro negro)

El coloide A⁴⁴⁴, se irradia con luz verde durante 8 horas, obteniéndose un coloide de color azul. Este coloide irradiado, ahora se denomina Green A⁴⁴⁴ y el espectro de este coloide presenta la señal inicial en 397 nm y otra en 604 nm. Estas diferentes señales se pueden deber a poblaciones de diferentes morfologías y/o tamaños. Teniéndose una población antes de irradiar el coloide y dos después de irradiarlo, conservando la población origina y sumando otra.

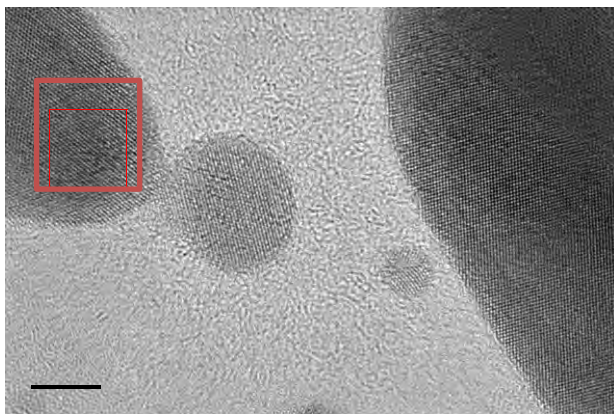


(a)

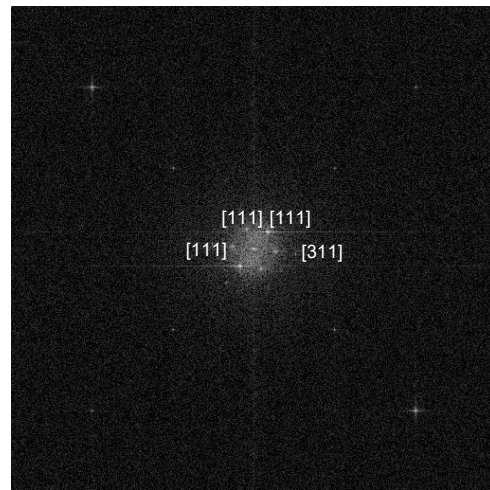
Nanopartículas de Ag(0) Green A444



(b)



(c)



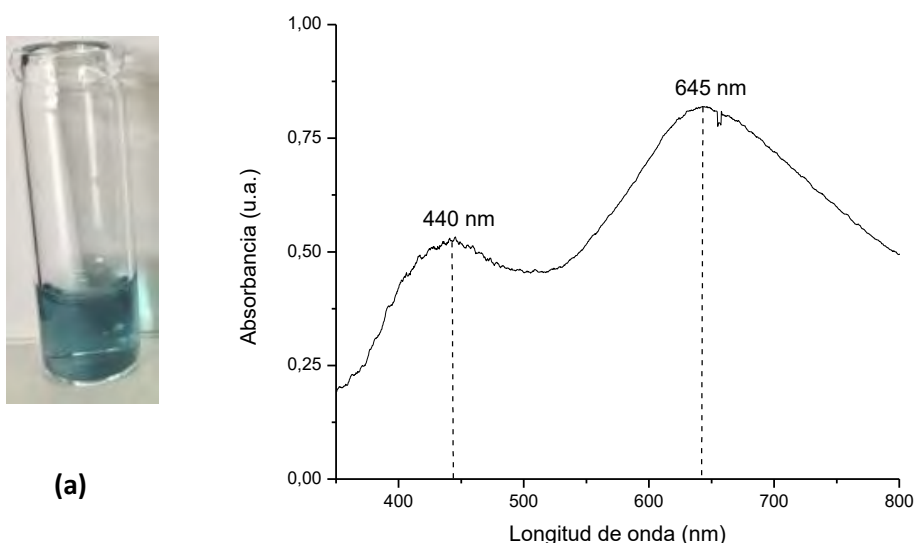
(d)

Figura 3.4 (a) Micrografía de HR-TEM de especies esféricas de distinta dimensión, al igual que algunas especies amorfas y alargadas de distintos tamaños, provenientes del coloide Green A⁴⁴⁴. (b) Histograma que presenta la frecuencia relativa de los distintos tamaños de nanopartículas. Se midieron 250 nanopartículas empleando micrografías del análisis HR-TEM. (c) Micrografía de HR-TEM de nanopartícula en la cual es posible observar los planos cristalográficos claramente. El cuadro rojo indica la zona que se seleccionó para la obtención de la transformada de Fourier. (d) Transformada de Fourier: patrón de difracción de electrones con planos identificados para Ag(0) con geometría cúbica centrada en las caras (FCC) de acuerdo a la tarjeta cristalográfica 893722.

El coloide Green A⁴⁴⁴ (figura 3.4a) presenta en nanopartículas de forma esférica alargadas y amorgas, con tamaños promedio en un intervalo de (7.34 ± 4.64) nm a (81.65 ± 4.64) nm (figura 3.4b). De las 250 especies medidas, se determina que el tamaño promedio más abundante es de (7.34 ± 4.64) nm y constituye el 57% del muestreo realizado. Adicionalmente se tienen dos poblaciones con una abundancia considerable. Éstas tienen un tamaño promedio de (16.63 ± 4.64) nm, (25.92 ± 4.64) nm y representan el 18% y 12% respectivamente, de la muestra medida.

De la Transformada de Fourier de las nanopartículas de la muestra (figura 3.4d) se obtienen cuatro planos, con un espacio interplanar de 2.351 Å, 2.372 Å, 2.369 Å y 1.237 Å, correspondientes a los planos [111], [111], [111] y [311] de Ag(0), con geometría cúbica centrada en las caras (FCC) (tarjeta cristalográfica 893722, Anexo 1).

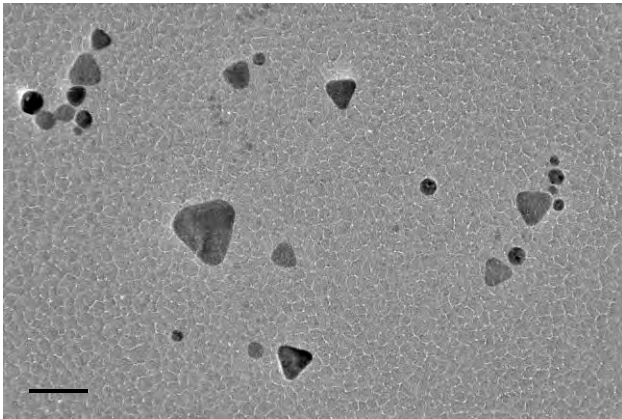
3.1.5 Coloide A2



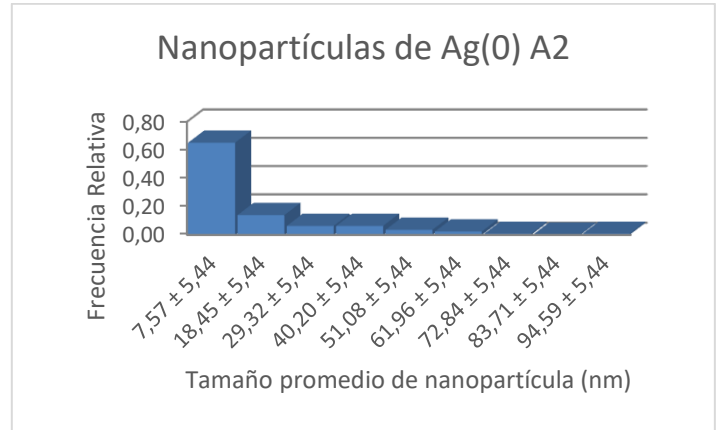
Gráfica 3.5 Espectro de absorción electrónica en la región UV-visible del coloide A2 (imagen (a) y espectro negro). El espectro fue adquirido un año después de su síntesis.

Los coloides de nanopartículas de plata(0) nombrados A2 y A3, fueron donados por el equipo de trabajo del Dr. Sato Berrú con la finalidad de hacer una comparación de su funcionamiento como sustrato SERS con los coloides de nanopartículas de Ag(0) sintetizados. Dichos coloides fueron sintetizados con el método de Lee-Meisel [58] para obtener NPs de forma triangular, el cual se discute en la sección 3.1.7. El proceso de síntesis involucra los mismos reactivos, mas se tiene citrato de sodio en exceso, y adicionalmente, se exponen a luz blanca durante 24 horas.

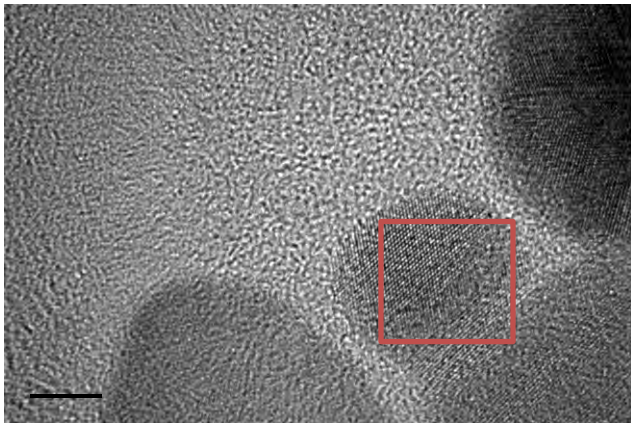
El coloide de NPs de Ag(0) A2 es color azul y su espectro correspondiente presenta dos señales en 440nm y 645 nm. Las señales son anchas puesto que hay una distribución más grande de poblaciones de diferentes tamaños y/o geometrías. La aglomeración de las NPs se ve reflejada en la absorbancia, la cual nunca llega a 0 u.a.



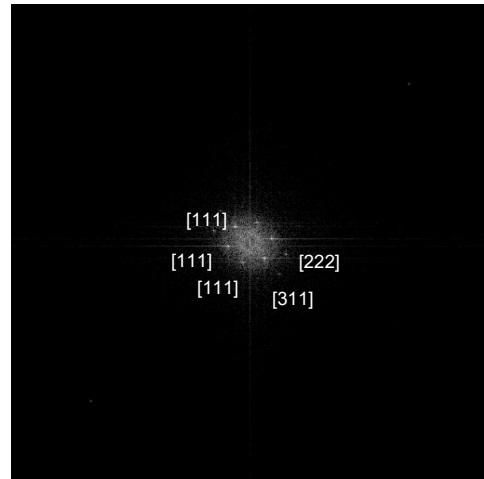
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 3.5 (a) Micrografía de HR-TEM de especies con geometría triangular al igual que otras de menor tamaño y de formas esférica provenientes del coloide A2.

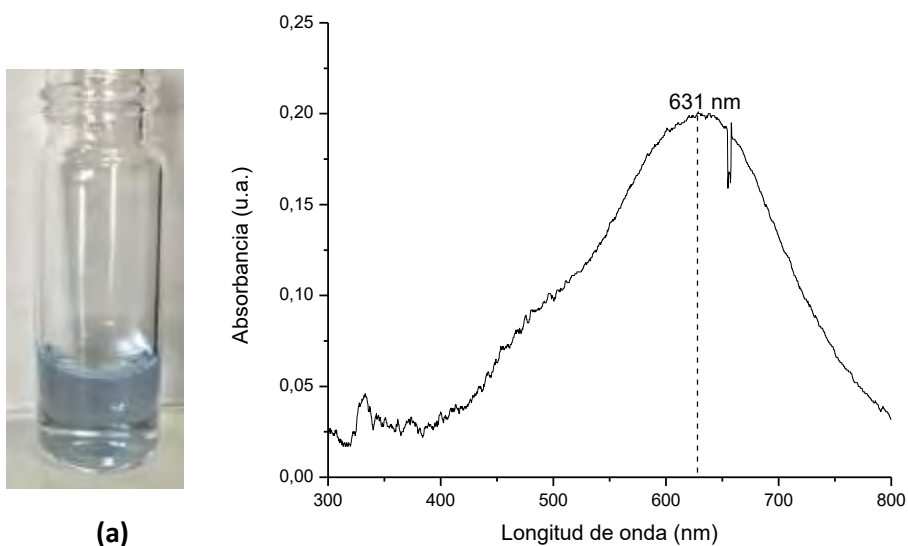
(b) Histograma que presenta la frecuencia relativa de los distintos tamaños de nanopartículas. Se midieron 250 nanopartículas empleando micrografías del análisis HR-TEM. (c) Micrografía de HR-TEM de nanopartícula en la cual es posible observar los planos cristalográficos claramente. El cuadro rojo indica la zona que se seleccionó para la obtención de la transformada de Fourier. (d)

Transformada de Fourier: patrón de difracción de electrones con planos identificados para Ag(0) con geometría cúbica centrada en las caras (FCC) de acuerdo a la tarjeta cristalográfica 893722.

El coloide A2 (figura 3.5a) presenta en nanopartículas de forma triangular y esféricas, con tamaños promedio en un intervalo de (7.57 ± 5.44) nm a (94.59 ± 5.44) nm (figura 3.5b). Como se mencionó previamente, este coloide tiene un año de preparación antes de realizar el estudio HR-TEM y UV-Vis, por lo que no es posible afirmar que las especies siempre tengan dicha morfología y dimensiones desde el inicio de su preparación. De las 250 especies medidas, se determina que los tamaños promedio más abundantes son (7.57 ± 5.44) nm y (18.45 ± 5.44) nm y constituyen el 65% y 14% de la población total medida.

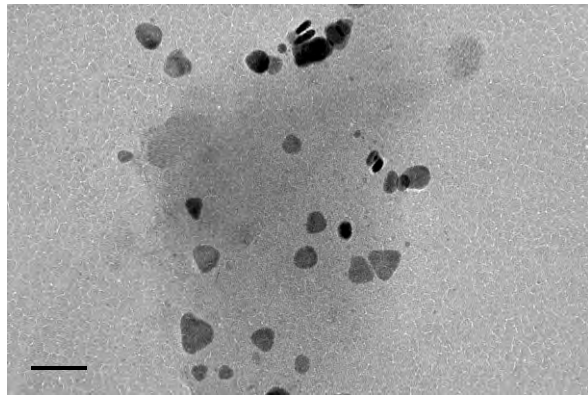
De la Transformada de Fourier de las nanopartículas de la muestra (figura 3.5d) se obtienen cinco planos, con un espacio interplanar de 2.331 Å, 2.331 Å, 2.378 Å, 1.229 Å y 1.434 Å, correspondientes a los planos [111], [111], [111], [311] y [222] de Ag(0), con geometría cúbica centrada en las caras (FCC) (tarjeta cristalográfica 893722, Anexo 1).

3.1.6 Coloide A3



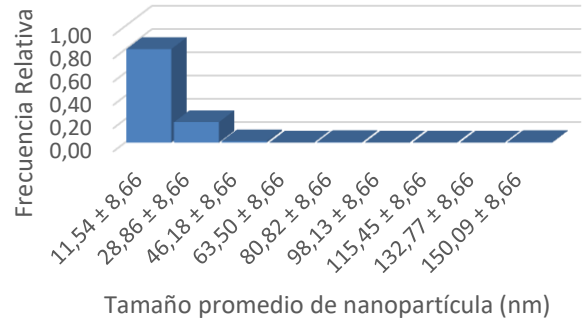
Gráfica 3.6 Espectro de absorción electrónica en la región UV-visible del coloide A3 (imagen (a) y espectro negro). El espectro fue adquirido un año después de su síntesis.

El coloide de NPs de Ag(0) A3, es color azul cielo y su espectro presenta una señal en 631 nm. La señal es ancha puesto que hay una distribución más grande de poblaciones de diferentes tamaños y/o geometrías. La aglomeración de las NPs se ve reflejada en la absorbancia, la cual nunca llega a 0 u.a.

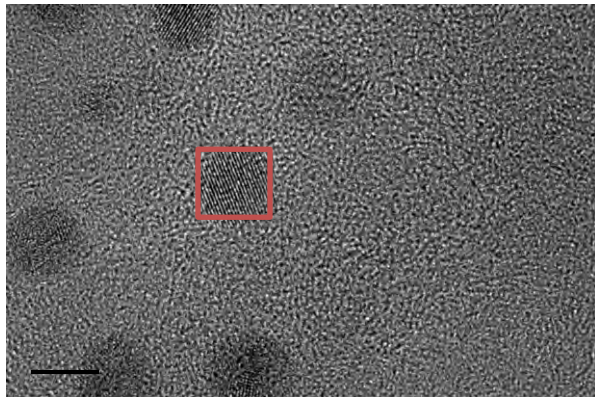


(a)

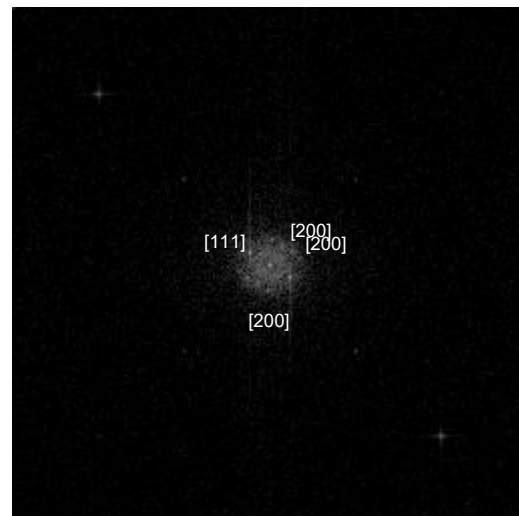
Nanopartículas de Ag(0) A3



(b)



(c)



(d)

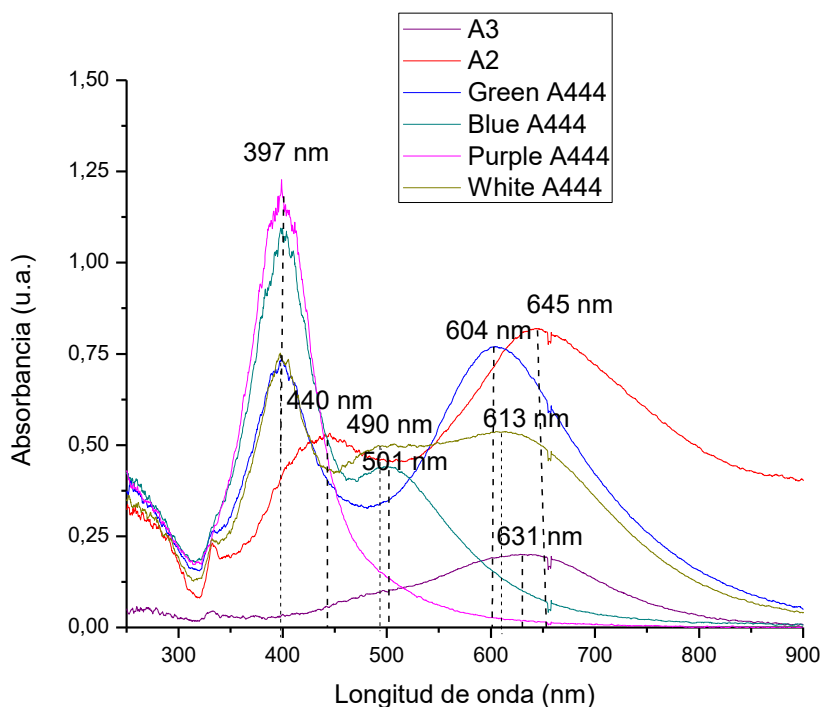
Figura 3.6 (a) Micrografía de HR-TEM de especies con geometría triangular al igual que otras de menor tamaño y de formas esférica provenientes del coloide A3. (b) Histograma que presenta la frecuencia relativa de los distintos tamaños de nanopartículas. Se midieron 250 nanopartículas empleando micrografías del análisis HR-TEM. (c) Micrografía de HR-TEM de nanopartícula en la cual es posible observar los planos cristalográficos claramente. El cuadro rojo indica la zona que se seleccionó para la obtención de la transformada de Fourier. (d) Transformada de Fourier: patrón de difracción de electrones con planos identificados para Ag(0) con geometría cúbica centrada en las caras (FCC) de acuerdo a la tarjeta cristalográfica 893722.

El coloide A3 (figura 3.6a) presenta en nanopartículas de forma triangular y esféricas, con tamaños promedio en un intervalo de (11.54 ± 8.66) nm a (150.09 ± 8.66) nm (figura 3.6b). Como se mencionó previamente, este coloide tiene un año de preparación antes de realizar el estudio HR-TEM y UV-Vis, por lo que no es posible afirmar que las especies siempre tengan dicha morfología y dimensiones desde el inicio de su preparación. De las 250 especies medidas, se determina que los tamaños promedio más abundantes son (11.54 ± 8.66) nm y (28.86 ± 8.66) nm y constituyen el 80% y 18% de la población total medida.

De la Transformada de Fourier de las nanopartículas de la muestra (figura 3.6d) se obtienen cuatro planos, con un espacio interplanar de 2.364 Å, 2.070 Å, 2.057 Å y 2.070 Å, correspondientes a los planos [111], [200], [200] y [200] de Ag(0), con geometría cúbica centrada en las caras (FCC) (tarjeta cristalográfica 893722, Anexo 1).

3.1.7 Diferencias en la morfología de los coloides de Ag(0) caracterizados

En las secciones 3.1.1 a 3.1.4 se presentan los estudios de caracterización de las nanopartículas de Ag(0) sintetizadas, detectando morfologías esféricas, alargadas, amorfas y ovaladas, por otra parte, los coloides A2 y A3 presentan una mezcla de nanopartículas esféricas y triangulares. Estas diferencias en la morfología se pueden deber a las concentraciones iniciales de los reactivos, a la longitud de onda de la luz con la cual se irradiaron y al tiempo de nucleación de los coloides.

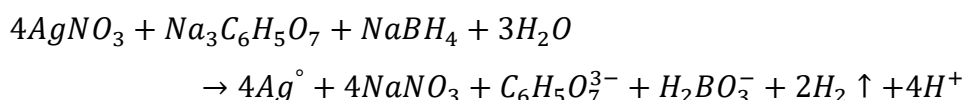


Gráfica 3.7 Espectros de absorción electrónica en la región UV-visible de los coloides White A⁴⁴⁴, Purple A⁴⁴⁴, Blue A⁴⁴⁴, Green A⁴⁴⁴, A2 y A3

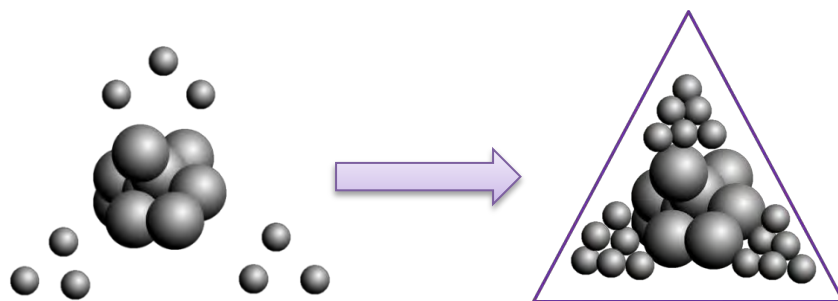
Tabla 3.1 Comparación de señales en espectros de absorción electrónica en la región UV-visible, tamaños y formas de los coloides de nanopartículas de Ag(0)

Coloide de NPs de Ag(0)	Energía de irradiación ($\times 10^{-19}$ J)	λ_1 (nm)	λ_2 (nm)	λ_3 (nm)	Tamaño 1 (Å)	Tamaño 2 (Å)	Tamaño 3 (Å)	Forma
White A ⁴⁴⁴	2.84 - 4.62	397	490	613	5,24 ± 3,05	11,35 ± 3,05	20,51 ± 3,43	Esféricas
Purple A ⁴⁴⁴	2.72 - 3.08	399	----	----	6,79 ± 3,43	13,65 ± 3,43	20,51 ± 3,43	Esféricas, alargadas y amorfas
Blue A ⁴⁴⁴	4.30 - 4.77	399	501	----	3,28 ± 1,08	5,43 ± 1,08	7,58 ± 1,08	Esféricas y alargadas
Green A ⁴⁴⁴	3.34 - 4.08	397	604	----	7,34 ± 4,64	16,63 ± 4,64	25,92 ± 4,64	Esféricas, alargadas y amorfas
A2	2.84 - 4.62	440	645	----	7,57 ± 5,44	18,45 ± 5,44	29,32 ± 5,44	Triangulares y esféricas
A3	2.84 - 4.62	631	----	----	11,54 ± 8,66	28,86 ± 8,66	46,18 ± 8,66	Triangulares y esféricas

Los seis coloides fueron elaborados partiendo de nitrato de plata como fuente de plata, borohidruro de sodio como reductor y citrato de sodio como agente estabilizante. De acuerdo con la ecuación de la reacción química, la relación molar entre el nitrato de plata y los otros dos compuestos es 4:1:1, lo cual implica que en los coloides A⁴⁴⁴ sintetizados, la plata es el reactivo limitante.



En el caso de los coloides A2 y A3, el citrato de sodio empleado para la síntesis tenía una concentración diez veces mayor al nitrato de plata y diez o cien veces mayor al borohidruro de sodio, respectivamente. De acuerdo con el método de Lee-Meisel [58], en el que el ión citrato se encuentra en exceso, éste puede intervenir durante el primero momento de síntesis, actuando como reductor y agente estabilizante. Se ha propuesto que el ion citrato reduce al catión de plata puesto que éste se oxida tras activarse con energía proveniente de la luz, formando acetoacetato y dióxido de carbono. Se ha propuesto que tras el proceso de reducción, se generan tanto cúmulos de $\text{Ag}(0)$ como átomos de $\text{Ag}(0)$ (los cuales se ha propuesto que se adicionan uno a uno sobre los cúmulos formando esquinas).



Esquema 3.1 Esquema ilustrativo del método de Lee-Meisel para la preparación de nanopartículas con forma triangular

En el caso de los coloides sintetizados a partir del coloide precursor A^{444} no se cuenta con dicho exceso, por lo que principalmente se generan cúmulos por medio de la reducción con borohidruro de sodio que tiene una cinética de reacción más rápida que el citrato de sodio. Sin embargo, no se descarta la reducción simultánea con el ión citrato, seguida de la estabilización principalmente por el citrato de sodio. Los coloides sintetizados en este trabajo son expuestos a una fuente de luz durante ocho horas en lugar de veinticuatro horas, por lo cual la activación del ión citrato tuvo que ser menor. Para el caso de A2 y A3 los coloides fueron irradiados con luz blanca durante 24 horas.

Se sabe que la irradiación con diferentes longitudes de onda en coloides de plata (0) ó en reacciones para obtener coloides de $\text{Ag}(0)$ a partir de $\text{Ag}(1)$,

empleando citrato de sodio, activa la reducción de plata(1) por el citrato [59]; por lo que la diferencia en tiempo de irradiación de luz debe modificar dicha activación. Lo que se puede decir con los resultados obtenidos es que:

- ❖ El método de irradiación con luz blanca con longitud de onda en el intervalo de 430-700 nm durante 8 h, genera principalmente nanopartículas de tamaños (5.24 ± 3.05) nm, (11.35 ± 3.05) nm y (20.51 ± 3.05) nm. Al irradiar durante 8 h con luz morada con longitud de onda en el intervalo de 645-730 nm, se generan principalmente nanopartículas con dimensiones de (6.79 ± 3.43) nm, (13.65 ± 3.43) nm y (20.51 ± 3.43) nm. La irradiación con luz azul con longitud de onda en el intervalo de 444-462 nm durante 8 h, genera mayoritariamente nanopartículas con tamaños de (3.28 ± 1.08) nm, (5.43 ± 1.08) nm y (7.58 ± 1.08) nm. Por último, al irradiar con luz verde con longitud de onda en el intervalo de 487-595 nm durante 8 h, genera principalmente nanopartículas con tamaños de (7.34 ± 4.64) nm, (16.63 ± 4.64) nm y (25.92 ± 4.64) nm.
- ❖ La energía de la luz blanca, $(2.84-4.62) \times 10^{-19} J$, lleva a la obtención de nanopartículas esféricas. La energía de la luz morada, $(2.72-3.08) \times 10^{-19} J$, lleva a la formación de nanopartículas esféricas, alargadas y amorfas. La energía de la luz azul, $(4.30-4.77) \times 10^{-19} J$, lleva a la formación de nanopartículas esféricas y alargadas. Por último, la energía de la luz verde, $(3.34-4.08) \times 10^{-19} J$, lleva a la formación de nanopartículas esféricas, alargadas y amorfas.
- ❖ El método de síntesis de Lee-Meisel [58], para las nanopartículas de Ag(0) A2 y A3, se lleva a cabo sin modificar la irradiación. Los coloides A2 y A3 son irradiados durante 24 horas con luz blanca con longitud de onda en el intervalo de 430-700 nm. Las diferencias entre los coloides se deben a las concentraciones de los reactivos (ver capítulo 5 para más detalles). En A2, se emplea una mayor concentración de reductor que en A3 y principalmente se generan nanopartículas de Ag(0) de (7.57 ± 5.44) nm, (18.45 ± 5.44) nm y (29.32 ± 5.44) nm, las cuales poseen geometrías triangulares y esféricas. En A3, se sintetizan principalmente nanopartículas de Ag(0) de (11.54 ± 8.66) nm, (28.86 ± 8.66) nm y (46.18 ± 8.66) nm, las cuales también poseen geometrías triangulares y esféricas.

3.2 Caracterización de Analitos Base Triazina con Espectroscopía Raman

En esta sección se discutirán los resultados obtenidos de los espectros Raman de dos analitos base triazina (tritiocianurato de sodio y ácido cianúrico) en estado sólido. Lo anterior se realiza con la finalidad de observar las señales que presenta cada compuesto cuando la magnitud y posición de las mismas no están siendo afectadas por la concentración o bien, por el ambiente químico o iónico que más adelante se modificada con la adición de compuestos iónicos y nanopartículas de plata(0). Las señales se asignaron a grupos funcionales cuya región de aparición en espectroscopía Raman ya es conocida. Los equipos empleados, al igual que las condiciones de trabajo se encuentran descritos en el capítulo 5 del presente trabajo.

3.2.1 Espectro Raman del compuesto, tritiocianurato de sodio

Tabla 3.2. Asignación de señales del compuesto tritiocianurato de sodio [60]

Grupo funcional	Región (cm ⁻¹)	Intensidad	Comentarios
Sym-triazinas	1450-1350 860-775	media débil	Estiramiento del anillo, al menos una banda
Sym-triazinas	1000-980	fuerte	Estiramiento del anillo, con C-N fuera de fase
Sym-triazinas	1520-1465	media	Vibraciones de estiramiento C=N
Tioamida secundaria	700-550 500-400	muy fuerte fuerte	Vibración por deformación de NCS
Triazina tiolada	~1200	fuerte	Estiramiento C=S
Triazina tiolada	720-570	débil	Estiramiento C-S

Las dos entradas señales asignadas al enlace carbono-azufre en triazinas simétricas tioladas de la tabla 3.2, se deben al tautomerismo que presenta la molécula. El tautomerismo involucra a dos isómeros funcionales que existen en equilibrio; se intercambian el uno por el otro con la migración de electrones desde el azufre hasta el nitrógeno y viceversa (figura 3.7).

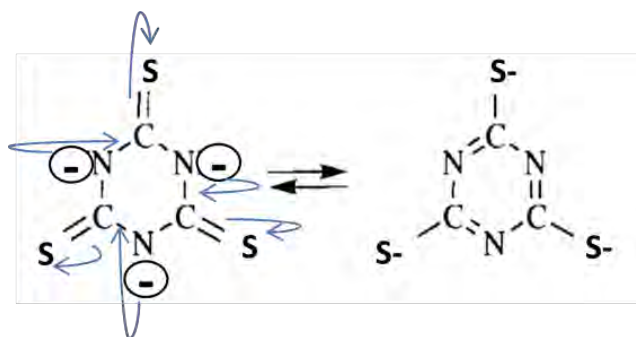
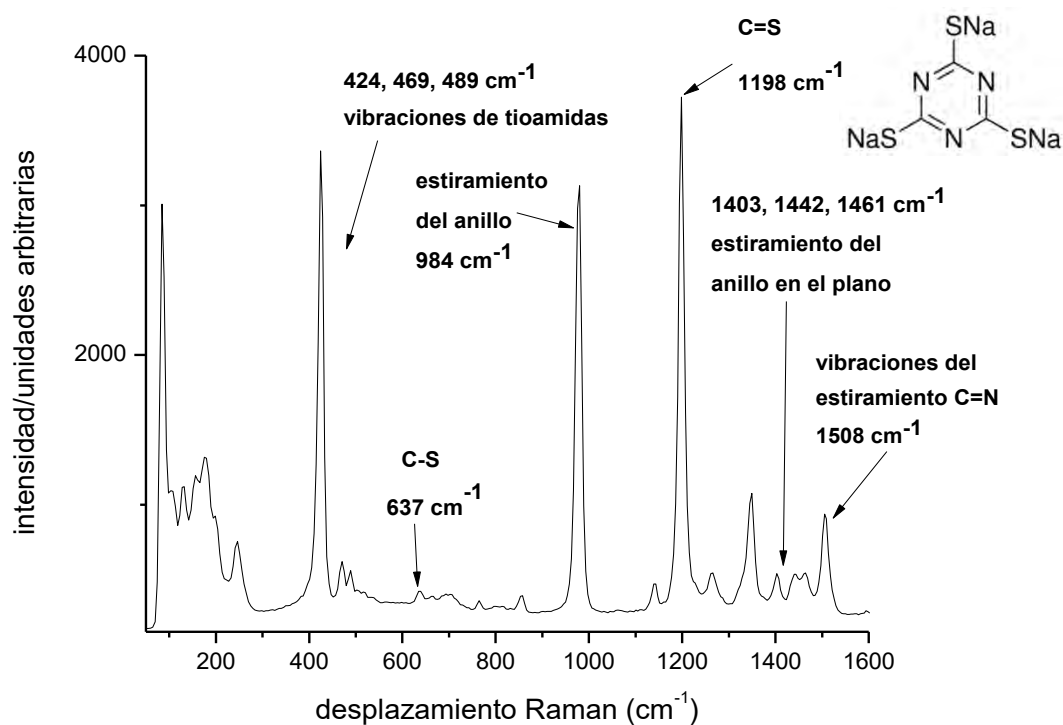


Figura 3.7 Formas tautoméricas del tritiocianurato de sodio



Gráfica 3.8 Espectro Raman del tritiocianurato de sodio

3.2.2 Espectro Raman del compuesto, ácido cianúrico

Tabla 3.3. Asignación de señales del compuesto ácido cianúrico [60]

Grupo funcional	Región cm^{-1}	Intensidad	Comentarios
Sym-triazinas	1450-1350 860-775	media débil	Estiramiento del anillo, al menos una banda
Sym-triazinas	1000-980	fuerte	Estiramiento del anillo, con C-N fuera de fase
Sym-triazinas	1520-1465	media	Vibraciones de estiramiento C=N
Forma iso de ácido cianúrico	795-750	fuerte	Vibraciones de estiramiento C-OH
Forma ceto de ácido cianúrico	1775-1674	media	Vibraciones de estiramiento C=O

El ácido cianúrico es una molécula base triazina que presenta una forma tautomérica. En este caso, el cambio viene dado entre las formas *ceto* e *iso* de la molécula, lo cual ocurre con la migración de un par electrónico y el átomo de hidrógeno (figura 3.8).

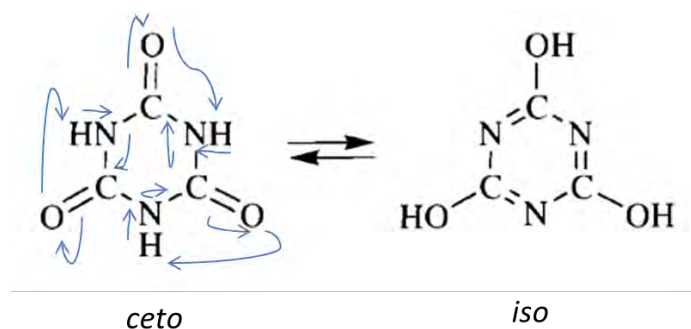
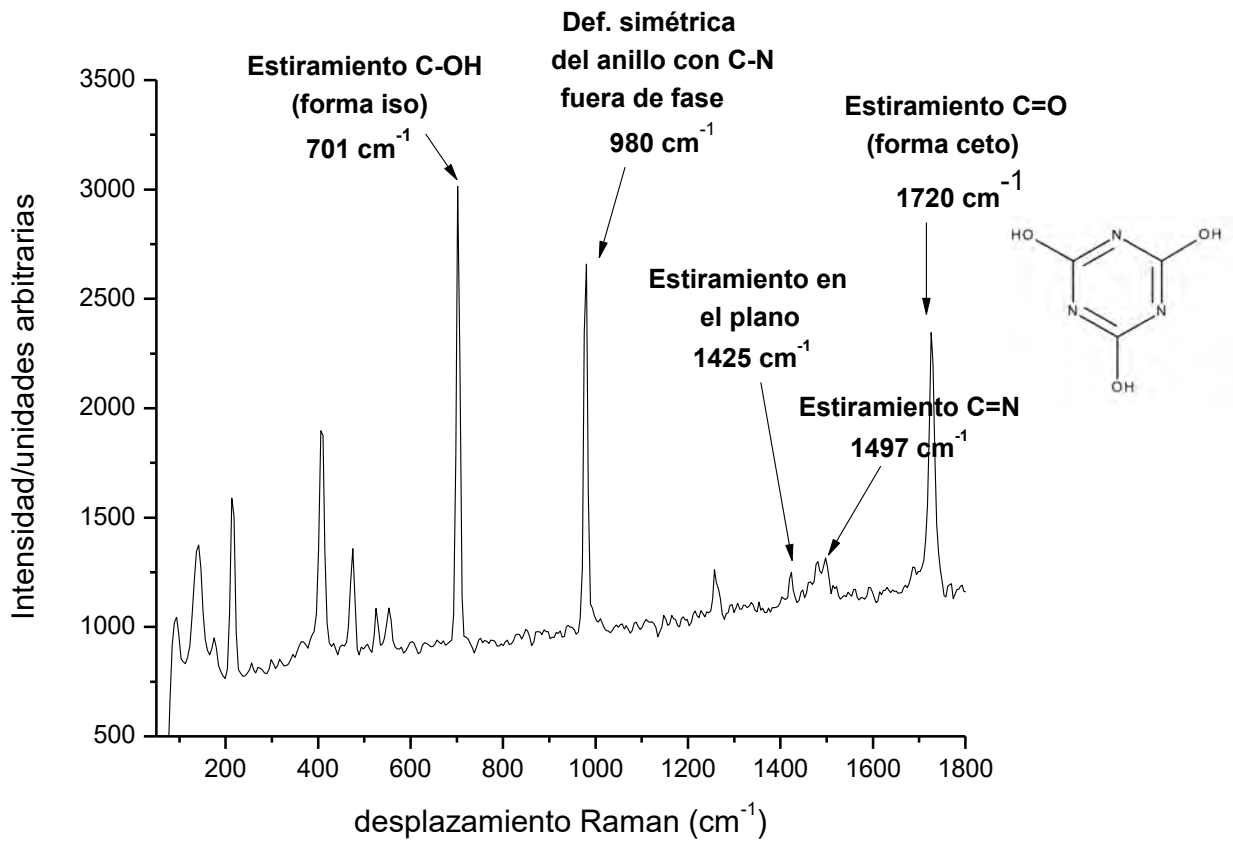


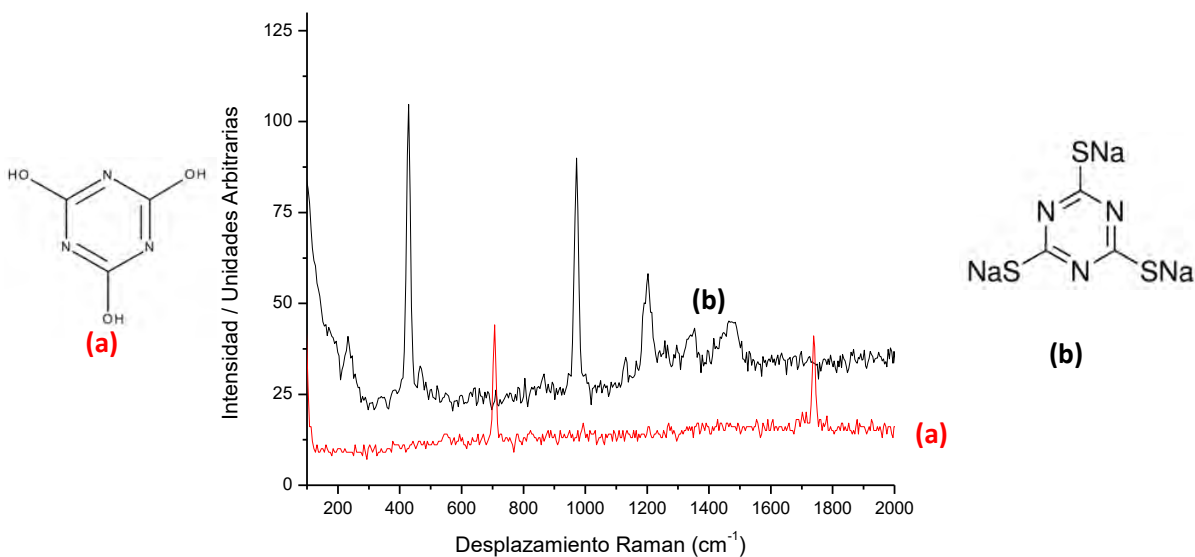
Figura 3.8 Formas tautoméricas del ácido cianúrico



Gráfica 3.9 Espectro Raman del ácido cianúrico

3.2.3 Comparación entre los espectros Raman de los dos analitos base triazina en concentración 10⁻⁴ M

En la Gráfica 3.10 se muestran los espectros obtenidos para las dos moléculas base triazina con concentración 10⁻⁴ M y sin la adición de nanopartículas ni compuestos iónicos. Dicha comparación se realiza con la finalidad de observar la intensidad de la señal Raman en las condiciones de dilución.



Gráfica 3.10 Espectro Raman de las disoluciones del ácido cianúrico (a) y del tritocianurato de sodio (b) con concentración 10^{-4} M

En la Gráfica 3.10 se puede apreciar que la intensidad de la señal del tritocianurato de sodio es notablemente mayor que la correspondiente al ácido cianúrico, comportamiento que también se observa más adelante en los estudios de la variabilidad del efecto SERS con distintos compuestos iónicos y nanopartículas de $\text{Ag}(0)$. Como se menciona en la sección 2.11, para que un analito Raman presente una señal intensa en este tipo de espectroscopía, se requiere que éste se polarice con la incidencia del haz de luz.

En la Figura 3.9 se muestran los cálculos obtenidos de la superficie de energía potencial de las triazinas empleadas, lo cual se obtuvo en el programa Gaussian 09, empleando como método B3LYP y como base 6-311 ++ g(d,p). El color rojo es indicativo de una alta densidad electrónica, el verde una intermedia y el azul una baja densidad electrónica.

Tritiocianurato de sodio

Ácido cianúrico

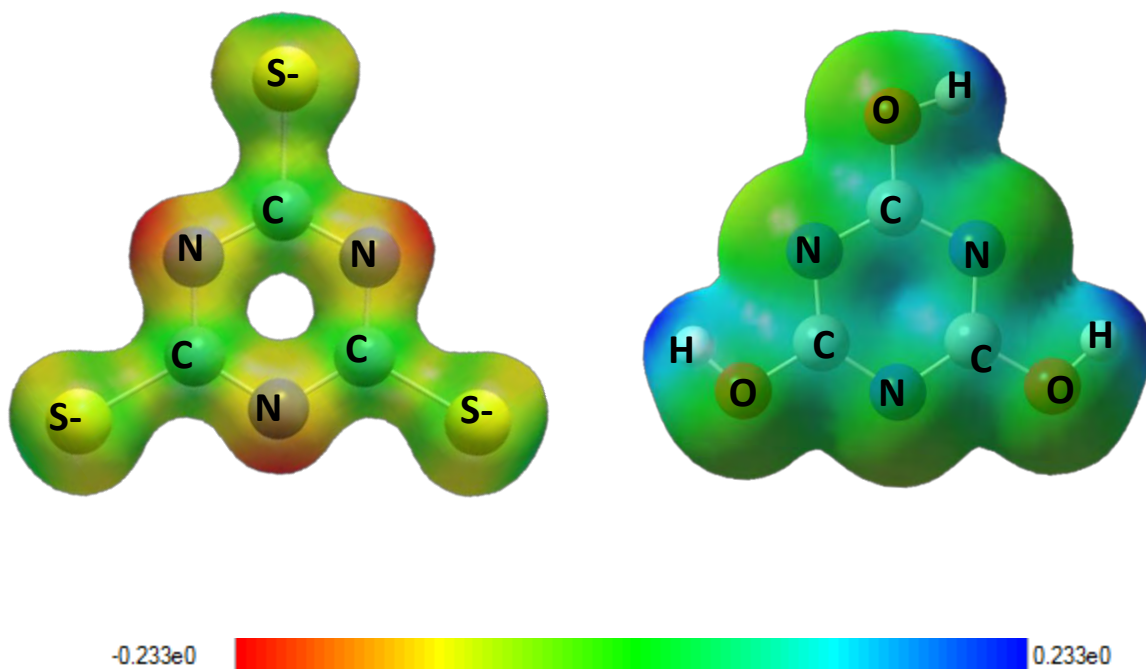


Figura 3.9. Superficie de energía potencial de las triazinas empleadas.

Generado en Gaussian 09. Método MP2, base 6-311++ g(d,p) [60]

De acuerdo con este cálculo, el tritiocianurato de sodio presenta una mayor polarizabilidad. Como se observa, la densidad electrónica se encuentra localizada en cada uno de los átomos de la molécula, mientras que para el ácido cianúrico se encuentra distribuida equitativamente entre los átomos de N y O.

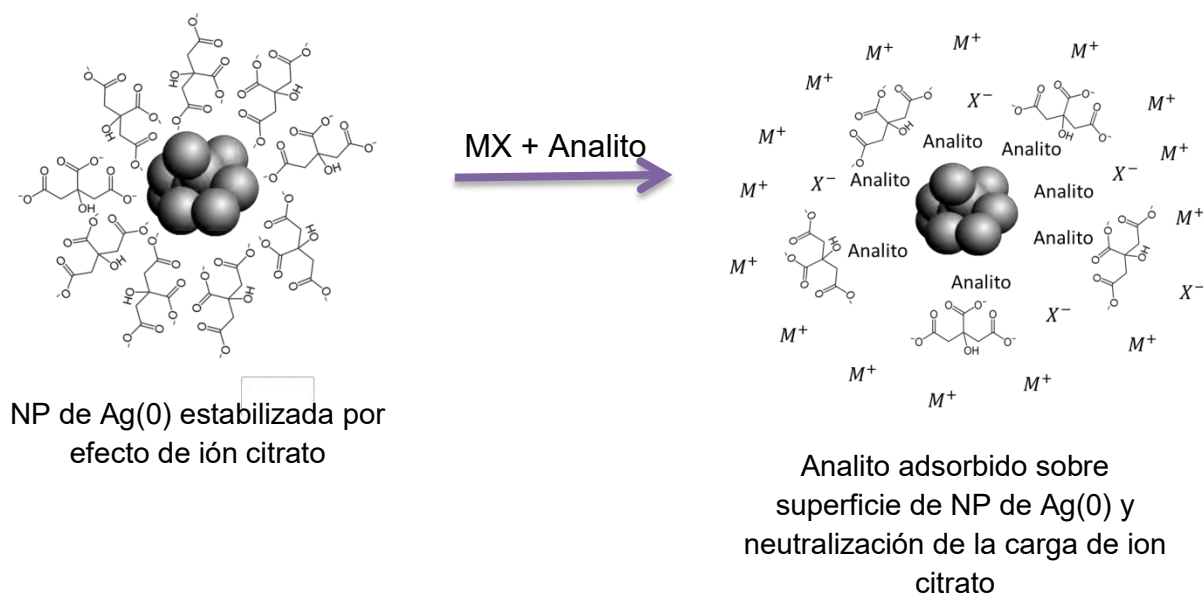
En el ácido cianúrico se observa que la carga está distribuida equitativamente, lo cual se debe a que se tienen dos átomos que atraen la densidad electrónica del anillo aromático (O y N). La distribución electrónica resultante conlleva a que sea una molécula menos polarizable y por lo tanto, tendrá una menor respuesta en espectroscopía Raman. Como se puede observar, los átomos de hidrógeno de esta molécula presentan baja densidad electrónica (color azul), lo que les proporciona un carácter ácido.

Para el caso del tritiocianurato de sodio, se observa que la señal más afectada por la técnica SERS corresponde a la vibración de tioamidas, ubicada en

424 cm^{-1} . En el caso del ácido cianúrico, se observa que la señal más afectada corresponde al estiramiento C-OH, localizada en 701 cm^{-1} .

3.3 Estudio de la influencia del sistema anión-catión en el efecto SERS de analitos base triazina

Las nanopartículas de Ag(0) caracterizadas en la sección 3.1 se emplean como sustratos SERS en el estudio por medio de espectroscopía Raman de los dos analitos base triazina, tritiocianurato de sodio y ácido cianúrico, mencionados en la sección 3.2. Como se menciona en los antecedentes (sección 2.12.1), se ha informado que la adición de cloruro de sodio tiene un efecto positivo sobre el efecto SERS promovido por nanopartículas de Ag(0). Lo anterior como consecuencia de que se consigue retirar los iones citrato de la superficie de la nanopartícula puesto que la carga negativa del ion citrato se neutraliza con la carga positiva del catión y el analito, en este caso las triazinas, se adsorbe mejor sobre la nanopartícula de Ag(0), con lo cual se magnifica el efecto SERS sobre el analito.

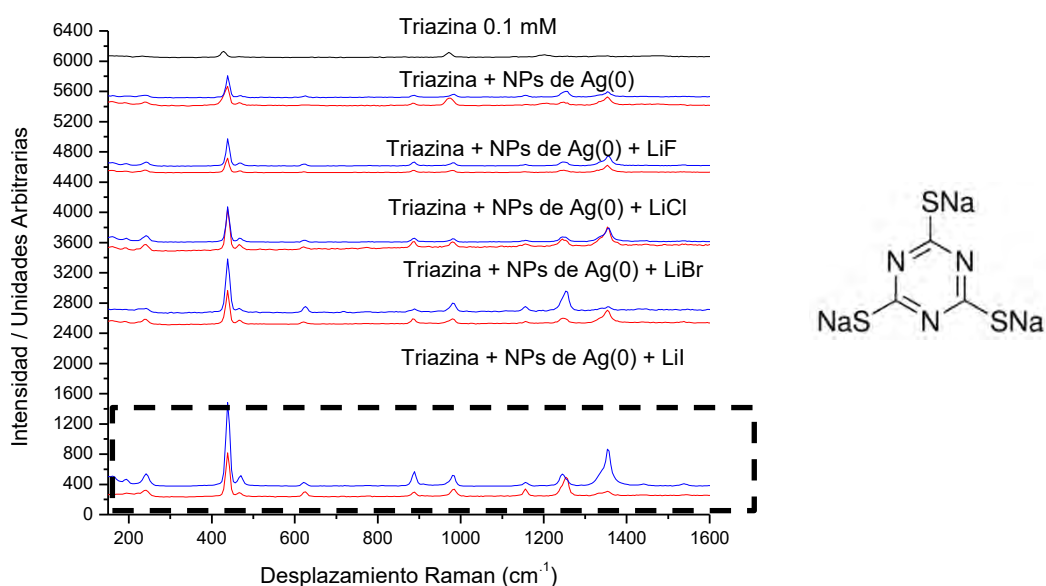


Esquema 3.2 Efecto de la adición de compuestos iónicos MX a nanopartículas de Ag(0) estabilizadas por efecto del ión citrato

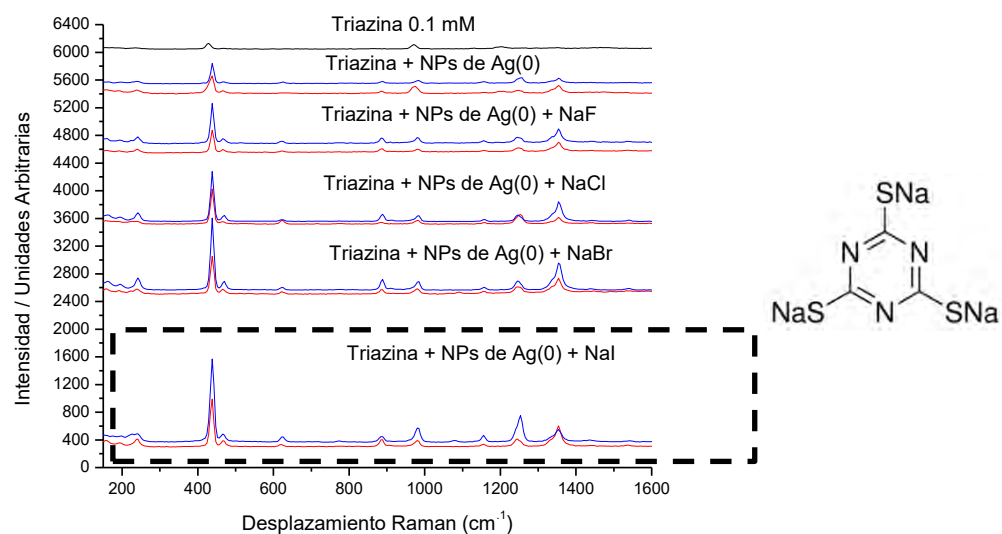
A continuación se presentan los espectros Raman de los analitos con los diferentes aniones, cationes y nanopartículas de plata(0) para determinar cuál es su influencia en el incremento de la señal Raman, utilizando la variación del catión con los de la familia de metales alcalinos (Li, Na, K) y el anión con los de la familia de los halogenuros (F, Cl, Br, I). Se elige presentar en esta sección los resultados Raman obtenidos con los coloides de NPs de Ag(0) Blue A⁴⁴⁴ y A2 puesto que en ellos se exhibe el mayor incremento en la señal; el resto de los resultados Raman se encuentran ubicados en el Anexo 2.

3.3.1 Estudio del efecto de compuestos anión/catión sobre el incremento de la señal Raman de analitos base triazina empleando los coloides de nanopartículas de Ag(0) Blue A⁴⁴⁴ y A2

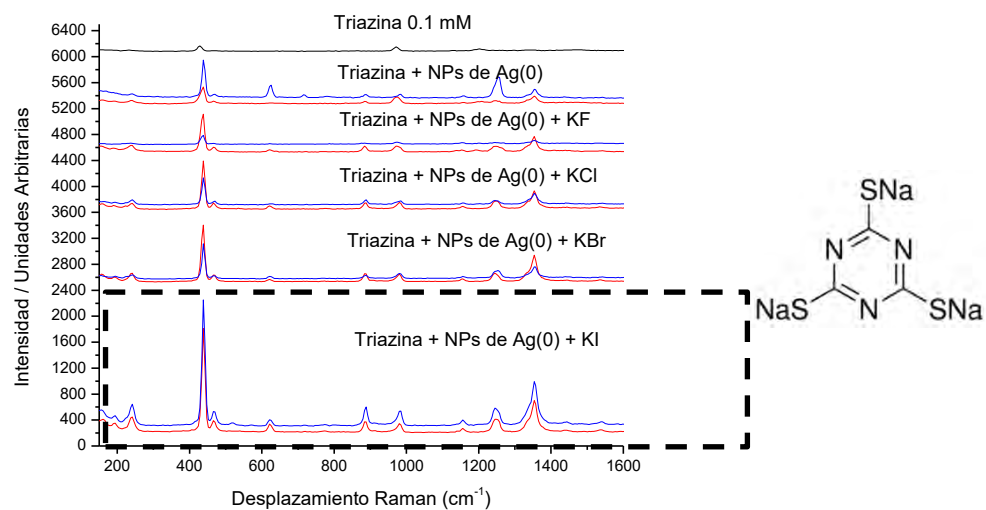
3.3.1.1 Analito base triazina: Tritiocianurato de sodio



Gráfica 3.11 Comparativo de los espectros Raman de tritiocianurato de sodio 0.1 mM (negro) en presencia de nanopartículas de Ag(0) Blue A⁴⁴⁴ (rojo) y A2 (azul), y compuestos iónicos de litio, ambos en concentración 0.1 mM, y a temperatura ambiente



Gráfica 3.12 Comparativo de los espectros Raman de tritocianurato de sodio 0.1 mM (negro) en presencia de nanopartículas de Ag(0) Blue A⁴⁴⁴ (rojo) y A2 (azul), y compuestos iónicos de sodio, ambos en concentración 0.1 mM, y a temperatura ambiente



Gráfica 3.13 Comparativo de los espectros Raman de tritocianurato de sodio 0.1 mM (negro) en presencia de nanopartículas de Ag(0) Blue A⁴⁴⁴ (rojo) y A2 (azul), y compuestos iónicos de potasio, ambos en concentración 0.1 mM, y a temperatura ambiente

En la gráfica 3.11 se observa que la señal Raman del tritocianurato de sodio (espectro negro) es muy débil. En los espectros en los que se adicionan las nanopartículas de Ag(0) Blue A⁴⁴⁴ (espectro rojo) y A2 (espectro azul), se observa un incremento en la respuesta Raman. La concentración de la triazina se mantiene constante en todas las pruebas Raman realizadas, por lo tanto los incrementos en las intensidades de la señal se relacionan directamente con un efecto SERS promovido por la presencia de las nanopartículas metálicas de Ag(0). En los gráficos resultados de la adición de la sal iónica, se observa que la intensidad de la señal observada aumenta en el orden $LiI > LiBr > LiCl, LiF$; que está relacionado con la polarizabilidad del anión adicionado. Cuando se emplean sodio y potasio como catión de la sal adicionada, se observan los mismos resultados (gráficas 3.12 y 3.13).

Como se mencionó previamente, los mejores resultados se obtuvieron con las nanopartículas blue A⁴⁴⁴ y A2. De las nanopartículas de Ag(0) provenientes del precursor A⁴⁴⁴, las nanopartículas blue A⁴⁴⁴ fueron sujetas a una irradiación de mayor energía, tienen tamaños más pequeños y presentan dos señales de resonancia plasmónica en el espectro de absorción electrónica en la región UV-visible. Para el caso de las nanopartículas donadas por el equipo de trabajo del Dr. Roberto Sato, las nanopartículas A2 tienen un menor tamaño que A3 y presentan dos señales en el espectro de absorción electrónica en la región UV-visible (tabla 3.1).

La señal ubicada en 424 cm^{-1} corresponde a la deformación del enlace NCS y se observa que la intensidad de ésta experimenta un gran incremento como resultado del ambiente iónico y presencia de sustratos SERS; por lo que el estudio de la influencia del sistema anión-catión en el efecto SERS del analito tritocianurato de sodio se realiza con base en dicha señal. En las figuras 3.10 a 3.14 se muestra el cambio en la intensidad de dicha señal debido a la adición de compuestos iónicos y nanopartículas con respecto al resultado obtenido para la triazina sola ($Intensidad = I_{\text{triazina+NPs de Ag(0)+MX}} - I_{\text{triazina}}$).

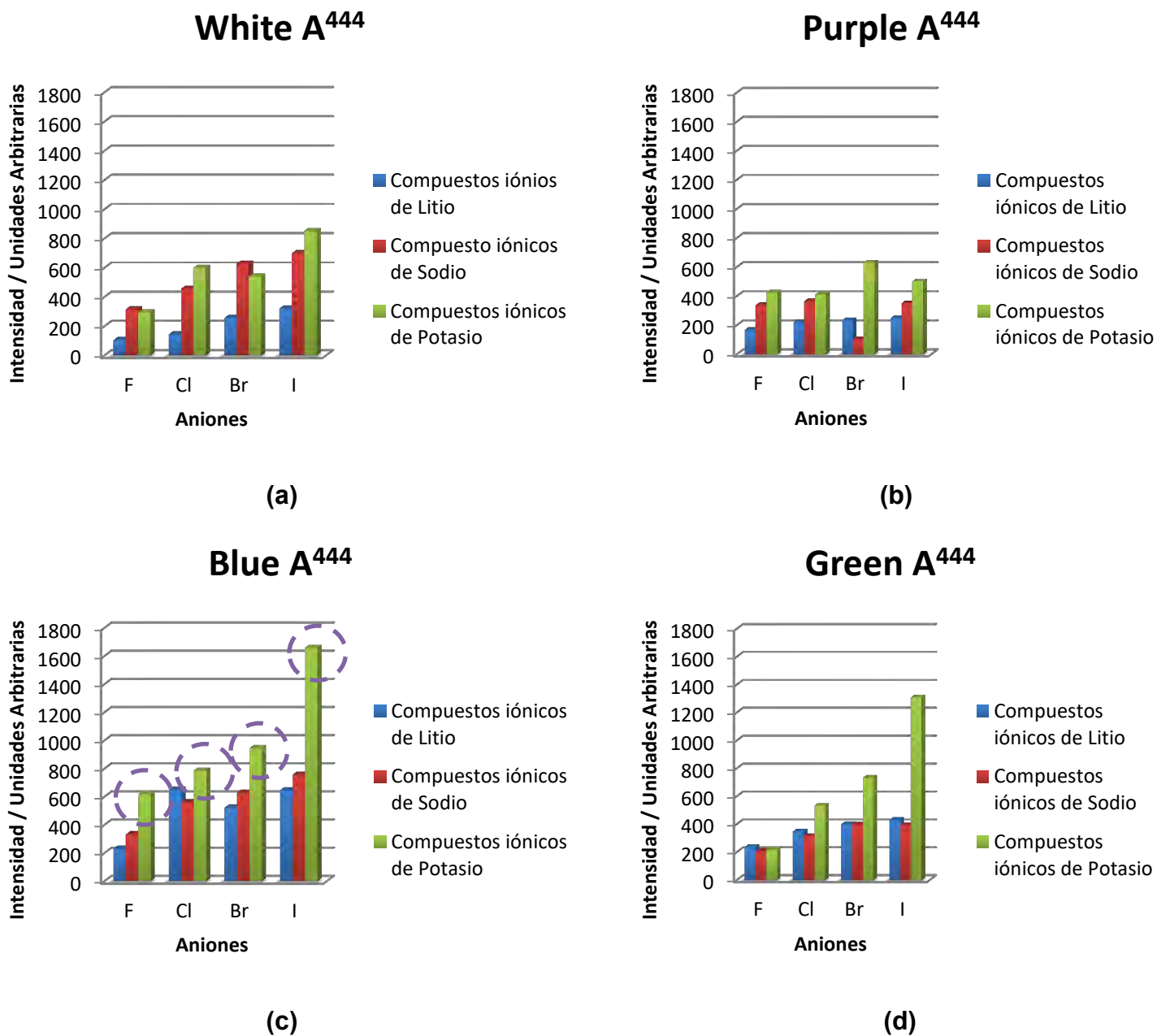


Figura 3.10 Estudio de la influencia del sistema anión-cación en el efecto SERS sobre tritocianurato de sodio empleando las nanopartículas de Ag(0) sintetizadas (a) White A⁴⁴⁴ (b) Purple A⁴⁴⁴ (c) Blue A⁴⁴⁴ (d) Green A⁴⁴⁴

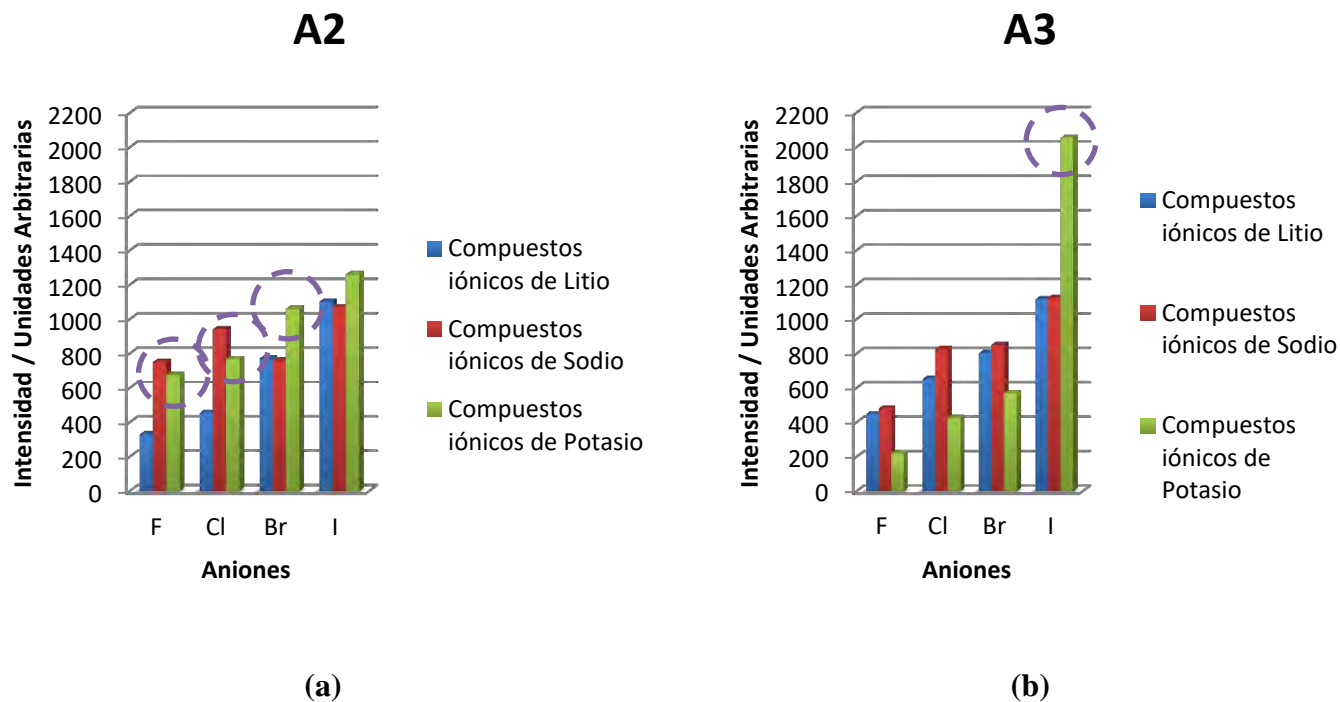


Figura 3.11 Estudio de la influencia del sistema anión-catión en el efecto SERS sobre tritocianurato de sodio empleando las nanopartículas de Ag(0) provistas por el equipo de trabajo del Dr. Sato Berrú (a) **A2** (b) A3

Independientemente del coloide de nanopartículas de Ag(0) utilizado para un determinado anión, la intensidad de la señal del analito es mayor cuando el catión correspondiente es K^+ . El catión más polarizable, K^+ , es el que genera un mayor incremento en las señales Raman; la tendencia general es $K^+ > Na^+ > Li^+$, para los coloides White A⁴⁴⁴, Purple A⁴⁴⁴, Blue A⁴⁴⁴, Green A⁴⁴⁴, A2 y A3.

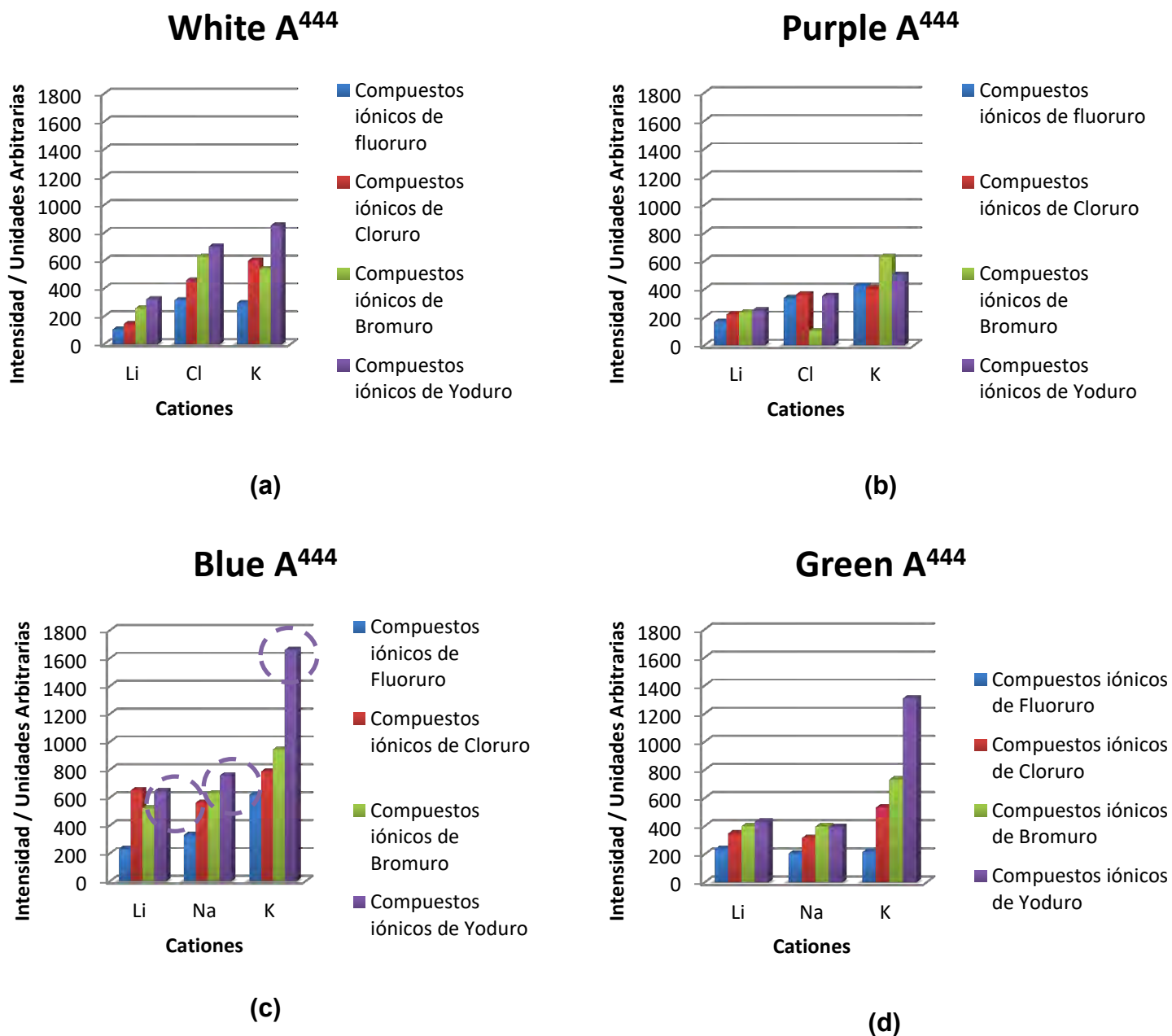


Figura 3.12 Estudio de la influencia del sistema anión-cation en el efecto SERS sobre tritocianurato de sodio empleando las nanopartículas de Ag(0) sintetizadas (a) White A⁴⁴⁴ (b) Purple A⁴⁴⁴ (c) **Blue A⁴⁴⁴** (d) Green A⁴⁴⁴

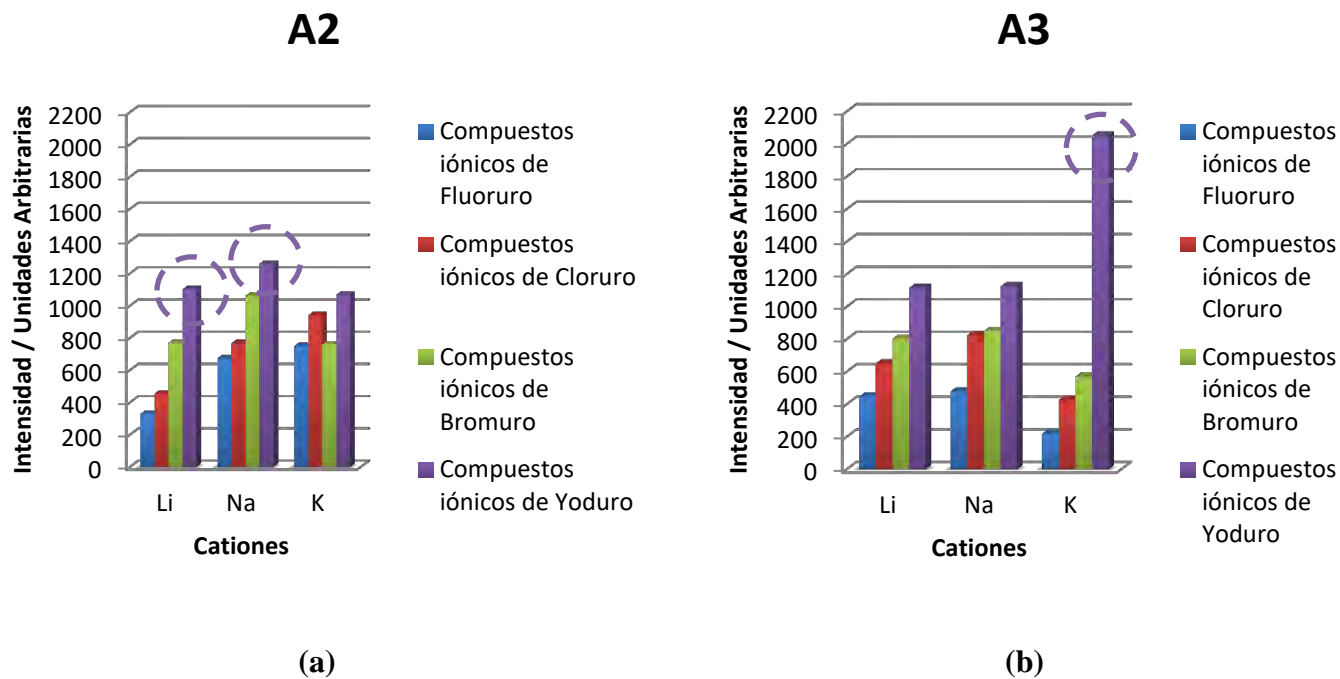


Figura 3.13 Estudio de la influencia del sistema anión-cation en el efecto SERS sobre tritocianurato de sodio empleando las nanopartículas de Ag(0) provistas por el equipo de trabajo del Dr. Sato Berrú (a) **A2** (b) A3

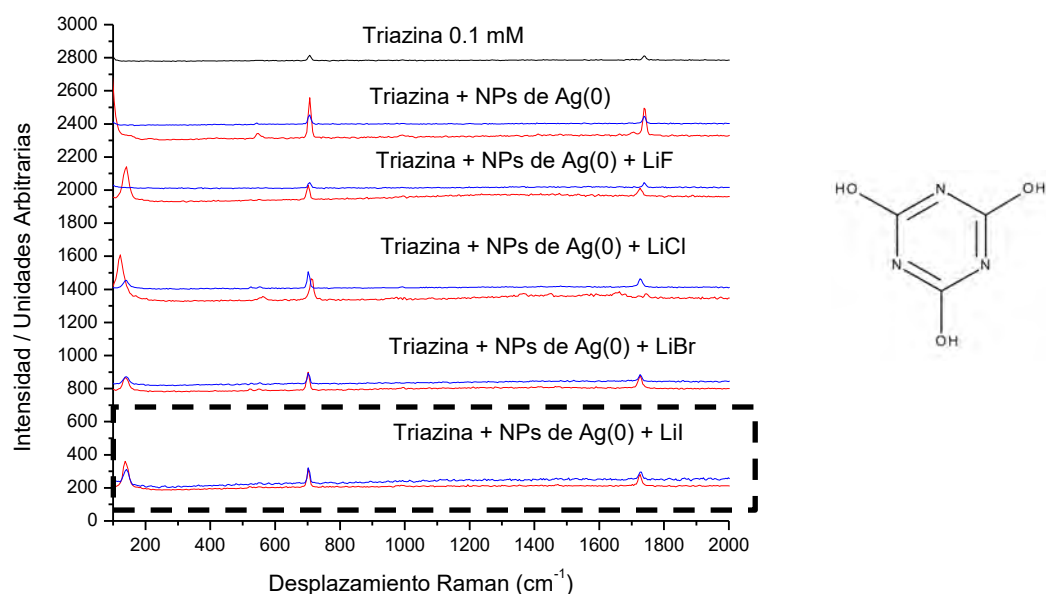
Por otra parte, para un determinado catión, en general hay una tendencia clara; a medida que en contraión es más polarizable, el incremento en la intensidad de la señal es mayor. El anión más polarizable, I^- , es el que genera un mayor incremento en las señales Raman; la tendencia general es $I^- > Br^- > Cl^- > F^-$, para los coloides White A⁴⁴⁴, Blue A⁴⁴⁴, Green A⁴⁴⁴, A2 y A3.

A excepción del sistema en el cual se trabaja con el coloide de nanopartículas A⁴⁴⁴ Purple, es posible observar que los mayores incrementos en la señal Raman se obtienen cuando se emplean como compuestos iónicos con los iones más polarizables (yoduro de potasio), y viceversa, en su mayoría, los menores incrementos en la intensidad de la señal Raman se obtienen en los sistemas en los cuales se emplea el compuesto que contiene los iones menos polarizables (fluoruro de litio). Estos resultados son consistentes con la teoría de Pearson, descrita en la sección 2.12.1.1. La plata(0) se clasifica como una base

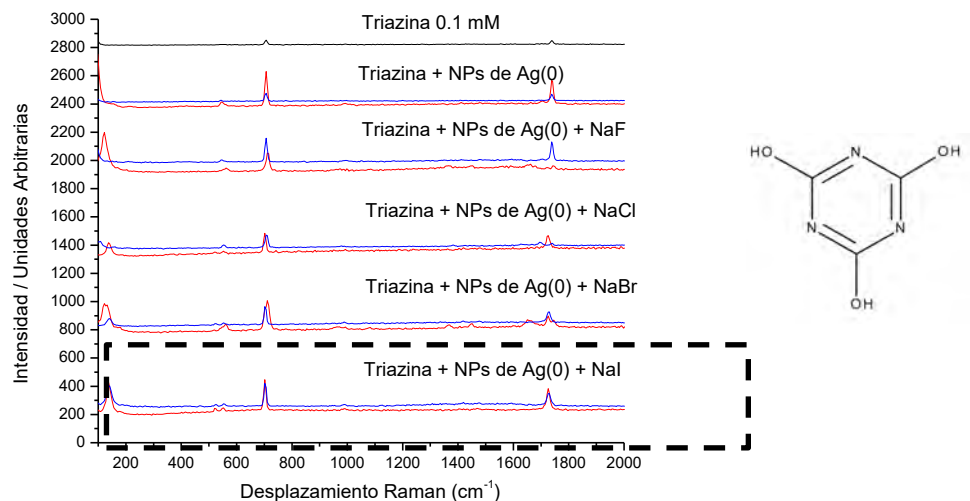
blanda puesto que es fácilmente polarizable, por lo cual la interacción con los cationes K^+ y aniones I^- está favorecida ya que éstos también son especies blandas.

La espectroscopía Raman tiene como limitante que el analito sea polarizable o bien, que el complejo analito-sustrato SERS lo sea. Al trabajar con nanopartículas sobre las cuales están adsorbidos tanto los iones polarizables como los analitos, la polarizabilidad del sistema aumenta y por ende, también la respuesta en espectroscopía Raman.

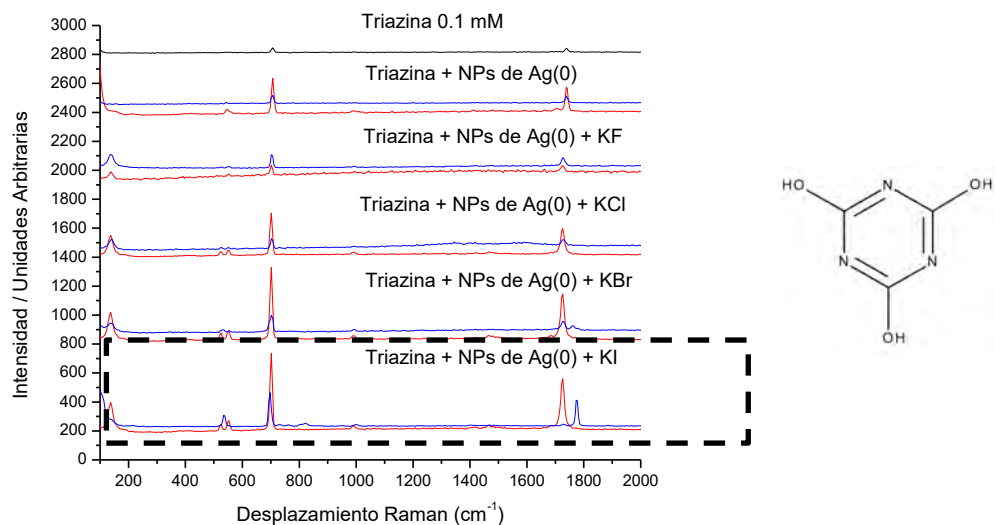
3.3.1.2 Analito base triazina: Ácido cianúrico



Gráfica 3.14 Comparativo de los espectros Raman de ácido cianúrico 0.1 mM (negro) en presencia de nanopartículas de Ag(0) Blue A⁴⁴⁴ (rojo) y A2 (azul), y compuestos iónicos de litio, ambos en concentración 0.1 mM, y a temperatura ambiente



Gráfica 3.15 Comparativo de los espectros Raman de ácido cianúrico 0.1 mM (negro) en presencia de nanopartículas de Ag(0) Blue A⁴⁴⁴ (rojo) y A2 (azul), y compuestos iónicos de sodio, ambos en concentración 0.1 mM, y a temperatura ambiente



Gráfica 3.16 Comparativo de los espectros Raman de ácido cianúrico 0.1 mM (negro) en presencia de nanopartículas de Ag(0) Blue A⁴⁴⁴ (rojo) y A2 (azul), y compuestos iónicos de potasio, ambos en concentración 0.1 mM, y a temperatura ambiente

En las gráficas 3.14 a 3.16 se observa que la señal Raman del ácido cianúrico (espectro negro) es muy débil. En los espectros en los que se adicionan las nanopartículas de Ag(0) Blue A⁴⁴⁴ (espectros rojo) y A2 (espectros azul), se observa un incremento en la respuesta Raman. En los gráficos resultados de la adición de la sal iónica, se observa que la intensidad de la señal observada aumenta en el orden $LiI > LiBr > LiCl, LiF$; que está relacionado con la polarizabilidad del anión adicionado. Cuando se emplean sodio y potasio como catión de la sal adicionada, se observan los mismos resultados (gráficas 3.15 y 3.16).

En las gráficas 3.14 a 3.16 basta con comparar la escala correspondiente a la intensidad con la de las gráficas 3.10 a 3.12 para notar que el incremento en la intensidad no es tan significativo como el de la triazina análoga. Como se menciona en la sección 3.2, tomando en cuenta la estructura y polarizabilidad de las triazinas, el tritocianurato de sodio tiene mejor respuesta en espectroscopía Raman en comparación con el ácido cianúrico.

La adición del sustrato SERS al ácido cianúrico propicia que haya un gran incremento en la señal y que se alcancen a divisar por lo menos dos señales claramente. Lo anterior se debe a que el analito se adsorbe sobre la superficie de la nanopartícula, con lo cual el sistema es más polarizable y por ende, presenta una mayor respuesta en espectroscopía Raman.

Al ser una especie tan poco polarizable y por estar en baja concentración, muchas de las señales del ácido cianúrico no son apreciables en los espectros Raman plasmados. En general, únicamente se distinguen claramente las señales ubicadas en 701 cm^{-1} y 1720 cm^{-1} , las cuales corresponden a las formas tautoméricas *iso* y *ceto*, respectivamente, de la triazina. Tomando en cuenta lo anterior, el estudio de la variabilidad del sistema anión-catión en el efecto SERS del analito ácido cianúrico se realiza con base en la señal ubicada en 701 cm^{-1} . En las figuras 3.14 y 3.15 se muestra el cambio en la intensidad de dicha señal debido a la adición de compuestos iónicos y nanopartículas con respecto al resultado obtenido para la triazina sola.

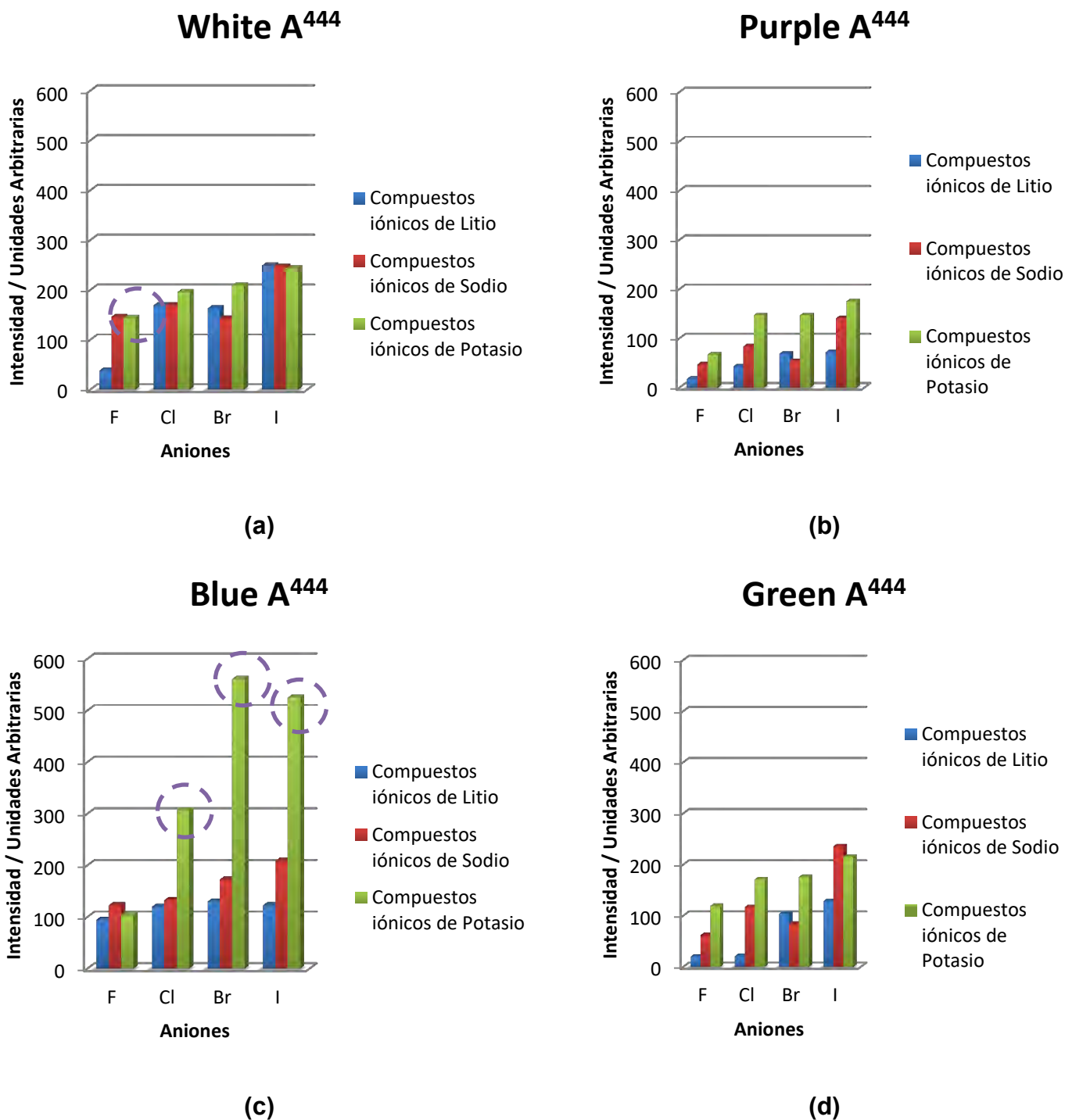


Figura 3.14 Estudio de la influencia del sistema anión-cación en el efecto SERS sobre el ácido cianúrico empleando las nanopartículas de Ag(0) sintetizadas (a) White A⁴⁴⁴ (b) Purple A⁴⁴⁴ (c) **Blue A⁴⁴⁴** (d) Green A⁴⁴⁴

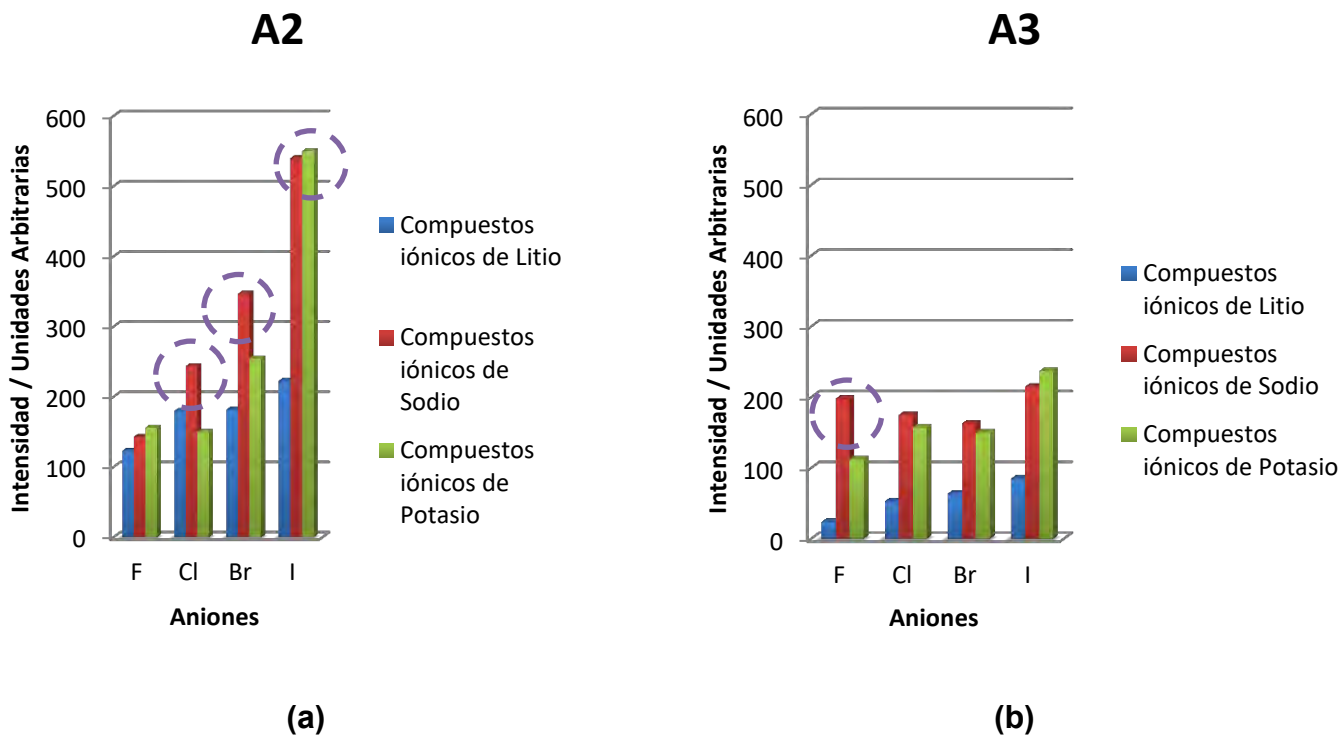
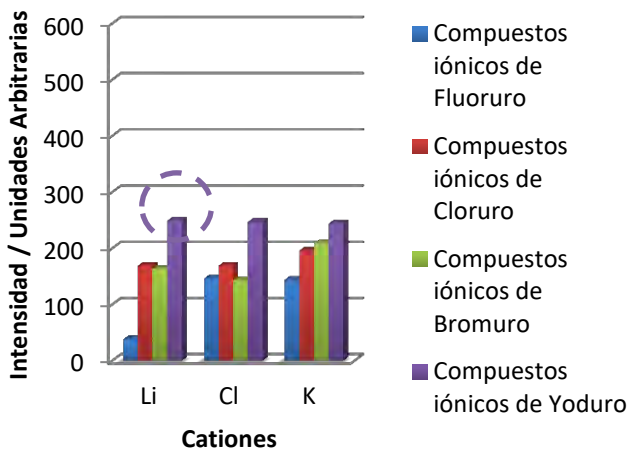


Figura 3.15 Estudio de la influencia del sistema anión-catión en el efecto SERS sobre el ácido cianúrico empleando las nanopartículas de Ag(0) provistas por el equipo de trabajo del Dr. Sato Berrú (a) **A2** (b) A3

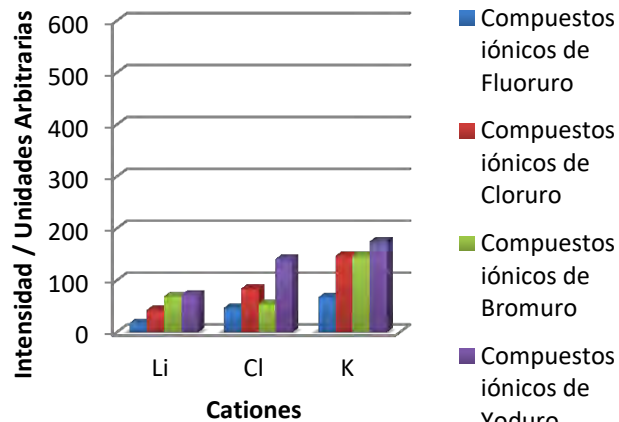
En las figuras 3.12 y 3.13 se observa a grandes rasgos que se mantiene la tendencia de que para un anión determinado, los compuestos iónicos de potasio promueven un mayor incremento en la intensidad de la señal Raman del ácido cianúrico. Las únicas excepciones ocurren en los sistemas en los cuales se hace uso de los coloides de nanopartículas de Ag(0) A2 y A3, en donde los compuestos iónicos de sodio promueven un mayor incremento.

White A⁴⁴⁴



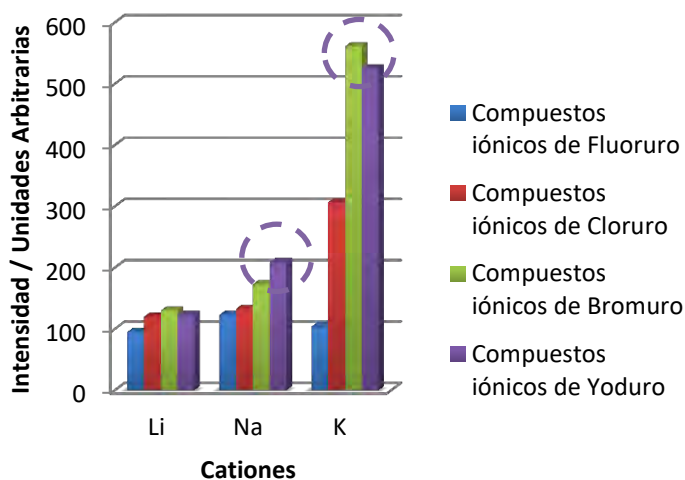
(a)

Purple A⁴⁴⁴



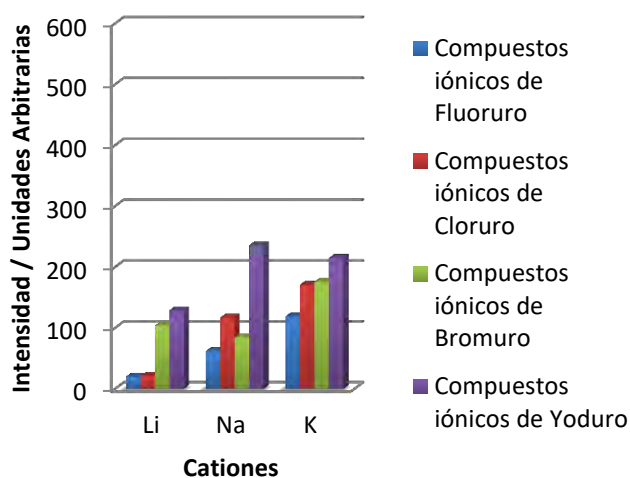
(b)

Blue A⁴⁴⁴



(c)

Green A⁴⁴⁴



(d)

Figura 3.16 Estudio de la influencia del sistema anión-cation en el efecto SERS sobre el ácido cianúrico empleando las nanopartículas de Ag(0) sintetizadas (a) White A⁴⁴⁴ (b) Purple A⁴⁴⁴ (c) Blue A⁴⁴⁴ (d) Green A⁴⁴⁴

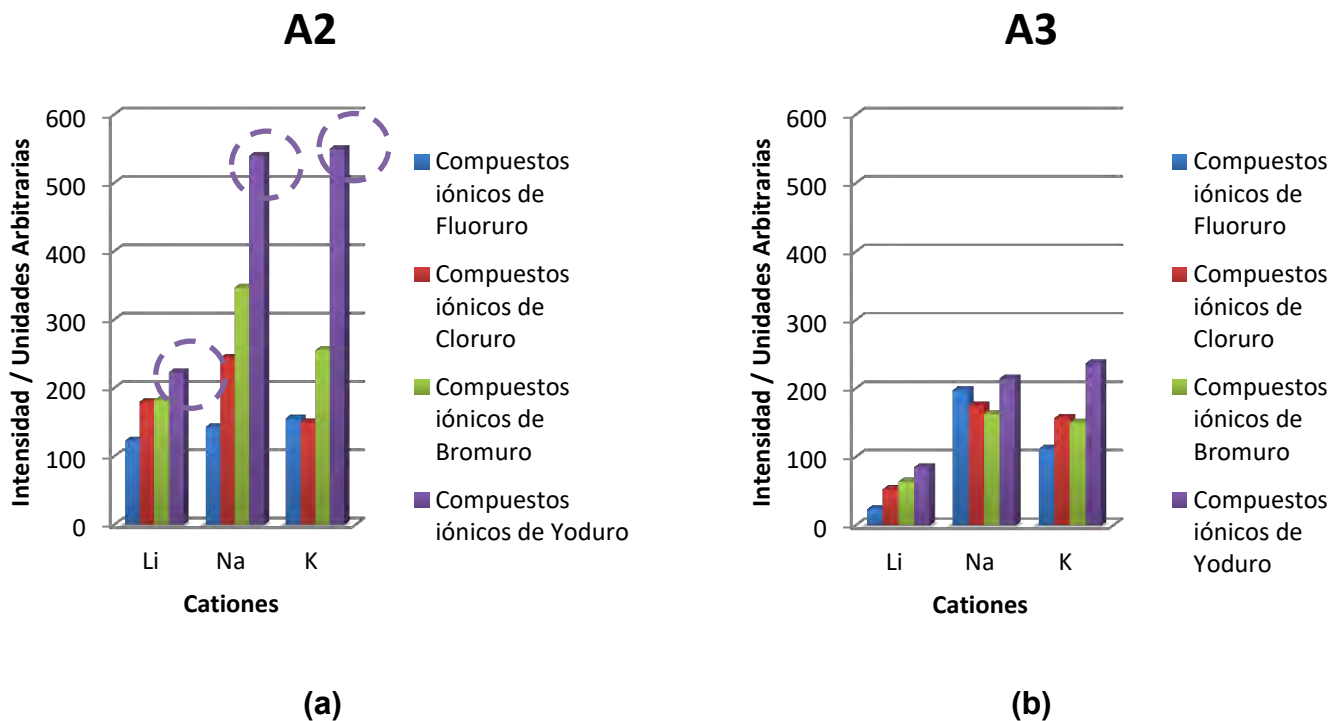


Figura 3.17 Estudio de la influencia del sistema anión-catión en el efecto SERS sobre el ácido cianúrico empleando las nanopartículas de Ag(0) provistas por el equipo de trabajo del Dr. Sato Berrú (a) **A2** (b) A3

Por otra parte, para un determinado catión, a medida que en contraición es más polarizable, el incremento en la intensidad de la señal es mayor. El anión más polarizable, I^- , es el que genera un mayor incremento en las señales Raman; la tendencia general es $I^- > Br^- > Cl^- > F^-$, para los coloides White A⁴⁴⁴, Purple A⁴⁴⁴, Blue A⁴⁴⁴, Green A⁴⁴⁴, A2 y A3.

Realizando una comparación entre los incrementos de intensidad registrados para las dos triazinas, es posible notar una gran diferencia. En el caso del tritocianurato de sodio, los incrementos en general están en un intervalo de 90 a 2000 u.a., mientras que para el ácido cianúrico, el intervalo general es de 20 a 560 u.a. Esto se relaciona directamente con el grupo $-S$ y el grupo $-OH$ de las triazinas estudiadas, en parte por la polarizabilidad por la molécula y además por la interacción química que tienen con las nanopartículas.

La transferencia de carga (CT) ocurre cuando el analito se encuentra adsorbido sobre la superficie del sustrato SERS, en este caso, las nanopartículas de Ag(0). Debido a que el tritocianurato de sodio posee un grupo tiol, el cual es una base blanda, dicho analito se adsorbe fácilmente sobre las nanopartículas metálicas, lo cual genera un incremento en la intensidad de la señal Raman. Por otra parte, el ácido cianúrico, aún en sus dos formas tauoméricas, es una base dura, por lo que la adsorción sobre la superficie metálica está menos favorecida. Por ende, la transferencia de carga está más limitada y no es posible observar un incremento en la intensidad de la señal tan significativa como en la primera triazina.

3.3.2 Estudio del efecto de adición de compuestos iónicos a nanopartículas de plata(0) en el estudio SERS de analitos base triazina

De acuerdo con la literatura [51], la morfología y el tamaño de las nanopartículas determinan su efectividad como sustratos SERS, por lo cual se realiza un estudio en el que se adicionaron tanto coloides de nanopartículas de diferentes tamaños como las diferentes sales iónicas MX, con $M = Li^+, Na^+ y K^+$ y $X = F^-, Cl^-, Br^- y I^-$, a los analitos en estudio (tritocianurato de sodio y ácido cianúrico). Con la finalidad de determinar el incremento en la intensidad de la señal Raman debido únicamente a la presencia de las nanopartículas, se hace el cálculo de la diferencia entre la intensidad registrada para las señales en 424 cm^{-1} (vibración de tioamida de tritocianurato de sodio) y 701 cm^{-1} (forma *iso*, C-OH, de ácido cianúrico) antes y después de la adición de nanopartículas de Ag(0). Para estudiar el efecto de la adición de compuestos iónicos al sistema de estudio Triazina – NP Ag(0), se eligen los valores más grandes de incremento de intensidad registrados, presentes en la sección 3.3.1, y se calcula la diferencia entre la intensidad ($Intensidad = I_{\text{triazina+NPs de Ag(0)+MX}} - I_{\text{triazina}}$).

Tritiocianurato de sodio

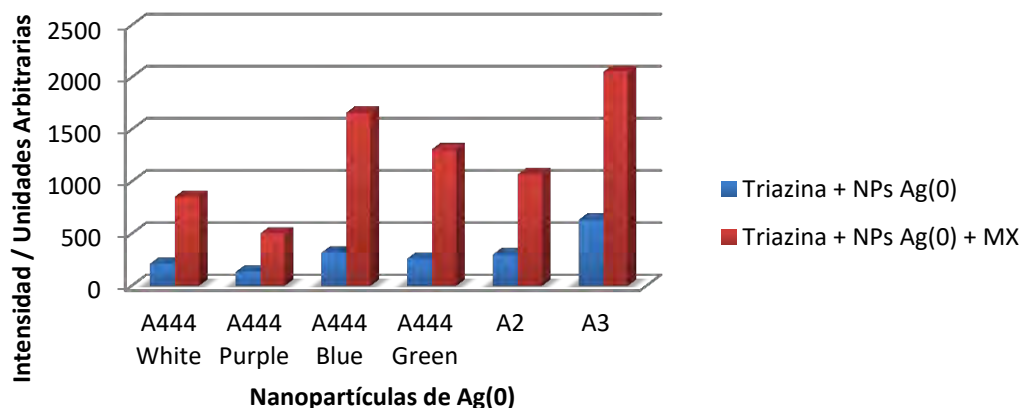


Figura 3.18 Comparación entre el incremento en la intensidad de la señal Raman del tritiocianurato de sodio promovido por la adición de los sustratos SERS (nanopartículas de Ag(0)) y el incremento promovido por la adición de NPs de Ag(0) y los compuestos iónicos con los cuales se genera el mayor incremento

Ácido cianúrico

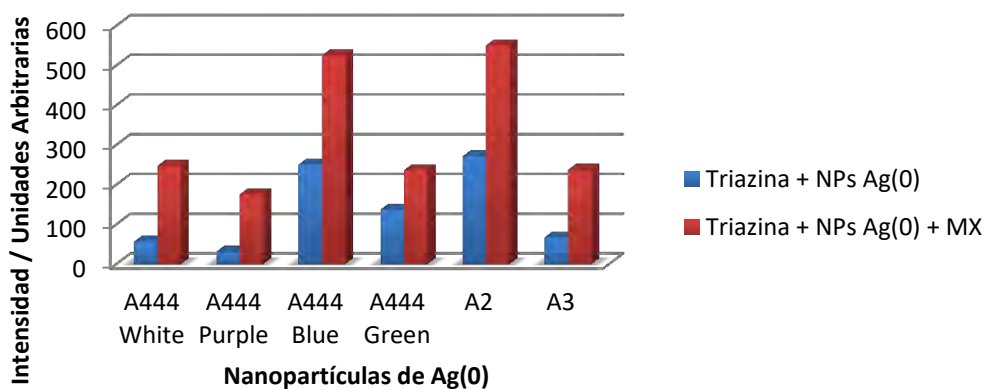


Figura 3.19 Comparación entre el incremento en la intensidad de la señal Raman del ácido cianúrico promovido por la adición de los sustratos SERS (nanopartículas de Ag(0)) y el incremento promovido por la adición de NPs de Ag(0) y los compuestos iónicos con los cuales se genera el mayor incremento

Comparando el incremento en la intensidad de la señal Raman antes y después de la adición de los compuestos iónicos al sistema Analito + NPs de Ag(0), se observa que la intensidad de la señal Raman incrementa notoriamente con la presencia de los compuestos iónicos MX. A partir de los valores calculados, se determina la eficacia de los sustratos SERS empleados en el presente estudio:

$$A2 > A3$$

$$Blue A^{444} > Green A^{444} > White A^{444} > Purple A^{444}$$

Los coloides A2 y Blue A⁴⁴⁴ son los sustratos SERS que más incrementan la señal Raman, lo cual se puede deber a que están constituidos por nanopartículas de tamaño reducido. Como se menciona en la sección 2.12, a medida que las nanopartículas metálicas posean tamaños menores, el área superficial es mayor y por ende hay una mayor adsorción del analito en cuestión sobre la superficie metálica. En el caso de las nanopartículas de Ag(0) del coloide A2, las esquinas de morfología triangular de las nanopartículas de plata(0) generan un incremento en el campo eléctrico. [39]

Tabla 3.4 Incremento en la intensidad de la señal Raman del analito tritiocianurato de sodio promovido por el efecto de los sustratos SERS, en ausencia y en presencia de compuestos iónicos MX

Coloide de NPs de Ag(0)	λ_1 (nm)	λ_2 (nm)	λ_3 (nm)	Tamaño predominante (Å)	Forma	Incremento en intensidad (analito + NPs de Ag(0)) (u.a.)	Incremento en intensidad (analito + NPs de Ag(0) + MX) (u.a.)
White A⁴⁴⁴	397	490	613	5,24 ± 3,05	Esféricas	211	853
Purple A⁴⁴⁴	399	-----	-----	6,79 ± 3,43	Esféricas, alargadas y amorfas	134	502
Blue A⁴⁴⁴	399	501	----	3,28 ± 1,08	Esféricas y alargadas	318	1659
Green A⁴⁴⁴	397	604	----	7,34 ± 4,64	Esféricas, alargadas y amorfas	261	1309
A2	440	645	----	7,57 ± 5,44	Triangulares y esféricas	302	1068
A3	631	----	----	11,54 ± 8,66	Triangulares y esféricas	634	2053

Tabla 3.5 Incremento en la intensidad de la señal Raman del analito ácido cianúrico promovido por el efecto de los sustratos SERS, en ausencia y en presencia de compuestos iónicos MX

Coloide de NPs de Ag(0)	λ_1 (nm)	λ_2 (nm)	λ_3 (nm)	Tamaño predominante (Å)	Forma	Incremento en intensidad (analito + NPs de Ag(0)) (u.a.)	Incremento en intensidad (analito + NPs de Ag(0) + MX) (u.a.)
White A ⁴⁴⁴	397	490	613	5,24 ± 3,05	Esféricas	56	247
Purple A ⁴⁴⁴	399	-----	-----	6,79 ± 3,43	Esféricas, alargadas y amorfas	31	175
Blue A ⁴⁴⁴	399	501	----	3,28 ± 1,08	Esféricas y alargadas	250	525
Green A ⁴⁴⁴	397	604	----	7,34 ± 4,64	Esféricas, alargadas y amorfas	137	236
A2	440	645	----	7,57 ± 5,44	Triangulares y esféricas	271	550
A3	631	----	----	11,54 ± 8,66	Triangulares y esféricas	67	237

Para el caso de las nanopartículas de Ag(0) obtenidas a partir del coloide precursor A⁴⁴⁴, el sustrato SERS que ocupa segundo lugar en efectividad es el coloide de NPs de Ag(0) Green A⁴⁴⁴. Así como el coloide Blue A⁴⁴⁴, el coloide Green A⁴⁴⁴ también presenta dos señales en espectroscopía de absorción en la región UV-visible y nanopartículas de tamaño reducido.

El coloide A⁴⁴⁴ White ocupa el penúltimo lugar del listado a pesar de que el histograma correspondiente a dicho coloide revela que está constituido principalmente por dos poblaciones de nanopartículas pequeñas con respecto al

resto de las medidas. Sin embargo, al observar el espectro de absorción en la región UV-visible correspondiente a dicho coloide, se observa que hay una respuesta plasmónica que abarca desde 553 nm hasta 730 nm. Lo anterior es indicativo de que la población de nanopartículas no es tan homogénea como lo revela el estudio realizado por medio de los resultados obtenidos del equipo HR-TEM, por lo que debe existir una población de NPs de Ag(0) de mayores tamaños que generan una disminución en la adsorción de los analitos.

El coloide de nanopartículas de Ag(0) que tiene menor efecto en el incremento de la intensidad de las señales Raman es el coloide A⁴⁴⁴ Purple. Como se observa en las pruebas de caracterización correspondientes, el coloide está compuesto principalmente de nanopartículas amorfas, que poseen un mayor tamaño con respecto al resto. Por lo tanto, la adsorción de los analitos base triazina es menor y el efecto SERS observado es menor al producido por el resto de los coloides de nanopartículas de Ag(0) empleados en este estudio.

Capítulo 4

Conclusiones

- ❖ Se sintetizaron de nanopartículas de plata(0) con dos sales reductoras, borohidruro de sodio y citrato de sodio, partiendo de un mismo coloide obtenido por medio de un método químico. La morfología y tamaño de las NPs, se modificó mediante la irradiación de los coloides con diferentes longitudes de onda.
- ❖ De acuerdo a los resultados obtenidos por medio del estudio HRTEM de los coloides trabajados se puede afirmar que se han obtenido nanopartículas de Ag(0) con forma cúbica centrada en las caras (FCC) en todos los casos.
- ❖ Los analitos base triazina, tritocianurato de sodio y ácido cianúrico, presentan respuestas distintas en el análisis Raman como consecuencia de su polarizabilidad y grupos funcionales. El tritocianurato de sodio, al ser más polarizable y por tener un grupo tiol en su estructura, se adsorbe mejor sobre las nanopartículas de plata(0) que el ácido cianúrico, lo que genera incrementos importante en el espectro Raman.
- ❖ La adición de compuestos iónicos en los sistemas analito-sustrato SERS resulta benéfico siempre y cuando los iones sean bases o ácidos blandos. Lo anterior se debe a que el complejo triazina-complejo iónico-NP Ag(0) se torna más polarizable y por lo tanto, presenta una mayor respuesta en el estudio de espectroscopía Raman.
- ❖ Para obtener los mayores incrementos de señales Raman es con la adición de sales iónicas con iones altamente polarizables, tales como KI y empleando coloides de Ag(0) con poblaciones de distribución homogénea de geometrías definidas, de preferencia con insaturaciones y puntos de fácil adsorción, como las triangulares. Para lo cual, el método de síntesis “Lee-Meisel” [58] es eficiente.

Capítulo 5

Procedimiento Experimental

5.1 Reactivos

Los siguientes compuestos se emplearon como del proveedor, sin purificación:

- Nitrato de Plata, $AgNO_3$ (Sigma-Aldrich, >99%)
- Borohidruro de Sodio, $NaBH_4$ (Fluka Analytical, >99%)
- Citrato de Sodio Dihidratado, $Na_3C_6H_5O_7 \cdot 2H_2O$ (Sigma-Aldrich, >99%)
- Tritiocianurato de sodio, $C_3N_3Na_3S_3$ (Sigma-Aldrich, >99%)
- Ácido cianúrico, $C_3H_3N_3O_3$ (Sigma-Aldrich, >99%)
- Fluoruro de litio, LiF (Fluka Analytical, >99%)
- Cloruro de litio, LiCl (Sigma-Aldrich, $\geq 99\%$)
- Bromuro de litio, LiBr (Sigma-Aldrich, $\geq 99\%$)
- Yoduro de litio, LiI (Sigma-Aldrich, $\geq 99\%$)
- Fluoruro de sodio, NaF (Fluka Analytical, >99%)
- Cloruro de sodio, NaCl (Vetec, >99%)
- Bromuro de sodio, NaBr (Baker Analyzed, >99%)
- Yoduro de sodio, NaI (Vetec, >99%)
- Fluoruro de potasio, KF (Vetec, >99%)
- Cloruro de potasio, KCl (Vetec, >99%)
- Bromuro de potasio, KBr (Vetec, >99%)
- Yoduro de potasio, KI (Vetec, >99%)
- Agua destilada y desionizada (Reactivo Meyer)

5.2 Equipos de Caracterización

5.2.1 Espectroscopía de absorción electrónica en la región UV-Visible

La obtención de espectros de absorción de las nanopartículas de plata empleadas en el trabajo se realizó en un equipo Ocean Optics HR4000CG-UV-NIR, ubicado en las instalaciones del Laboratorio Universitario de Espectroscopía (LUCE) en CCADET. Tanto las muestras como el “blanco” (agua destilada y desionizada) fueron colocadas en celdas de cuarzo para realizar la medición.

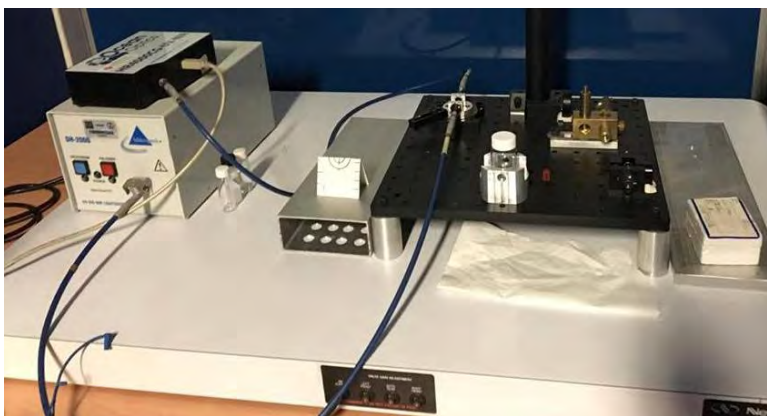


Figura 5.1 Espectrofotómetro de absorción electrónica en la región UV-Visible-NIR
Ocean Optics

5.2.2 Espectroscopía Raman

Los espectros Raman obtenidos para los distintos sistemas que involucran a las dos triazinas, nanopartículas de plata y compuestos iónicos, fueron adquiridos en el Microscopio Witec confocal AF acoplado a espectroscopía Raman, el cual se encuentra en las instalaciones del Laboratorio Universitario de Espectroscopía (LUCE) en CCADET. Se empleó el láser de luz verde (532 nm) y la potencia del láser se mantuvo constante en 3.56 mW. Se trabajó a temperatura ambiente (20°C aproximadamente) y sin interferencia de luz externa. Los tiempos de exposición fueron de 5 minutos con la finalidad de poder obtener imágenes Raman puntuales de buena calidad, a partir de las cuales fue posible seleccionar los espectros Raman a analizar.

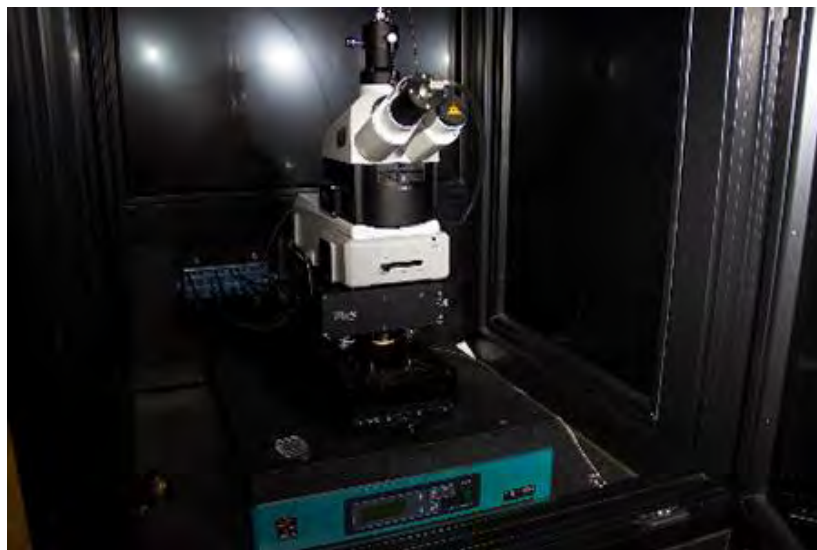


Figura 5.2 Microscopio Witec confocal AF acoplado a espectroscopía Raman

5.2.3 Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución

Las imágenes de microscopía electrónica de alta resolución de las nanopartículas de plata sintetizadas en este trabajo se obtuvieron por medio del equipo HRTEM Jeol-Jem 2010F Field Emission Electron Microscope y del controlador de cámara Gatan – Orius CCD, los cuales se encuentran en el Laboratorio Central de Microscopía en el Instituto de Física de la UNAM. El cañón de emisión de campo con el cual cuenta el equipo es de 200 kV.

La muestra fue colocada sobre una rejilla que había sido bañada en carbón amorfo. Se adicionó Plasma Clean para remover hidrocarburos y humedad que se hubiera depositado sobre la muestra durante la preparación de la misma.



Figura 5.3 HRTEM Jeol-Jem 2010F Field Emission Electron Microscope

5.3 Preparación de nanopartículas de plata(0)

Para llevar a cabo la síntesis de nanopartículas de plata, en primer lugar es necesario elaborar disoluciones de los reactivos que se emplean: nitrato de plata, citrato de sodio dihidratado y borohidruro. Las tres disoluciones se prepararan en matraces volumétricos de 10 mL y se hizo uso de agua destilada y desionizada como disolvente.

En el caso de la disolución de nitrato de plata, se disuelve 0.0170 g (1×10^{-4} mol) en 10 mL de agua, dando como resultado una disolución con concentración de 0.01 M. Las disoluciones de los agentes reductores tienen la misma concentración, 0.1 M; para ello se pesan 0.2941 g (1×10^{-3} mol) de $Na_3C_6H_5O_7 \cdot 2H_2O$ y 0.03783 g (1×10^{-3} mol) de $NaBH_4$ y se disuelven en 10 mL de agua.

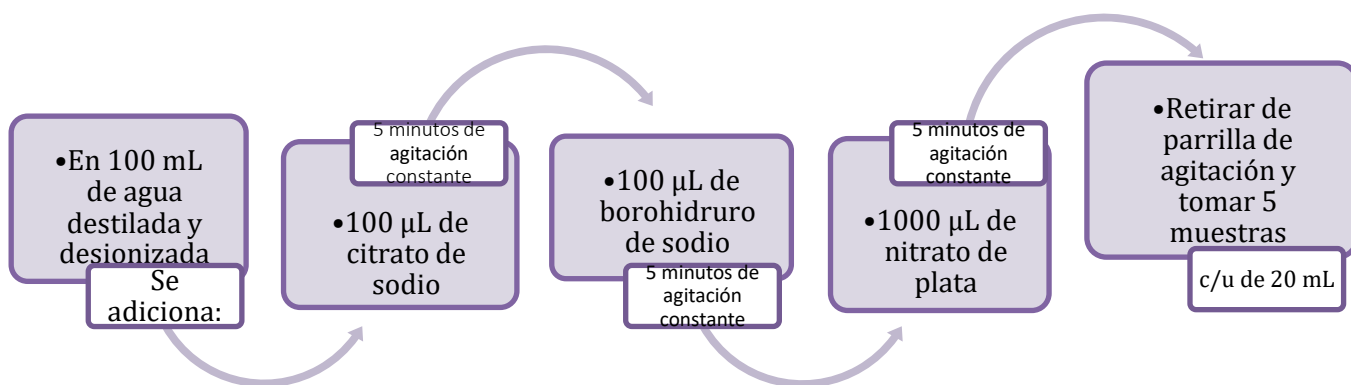
Se prepara un coloide nombrado A^{444} en 100 mL de agua destilada y desionizada. La nomenclatura impuesta hace referencia a la concentración final que presenta cada reactivo en la dispersión coloidal (10^{-4} M). En la tabla 1 se

presentan las alícuotas tomadas de las disoluciones madre de los reactivos al igual que las concentraciones finales de cada reactivo en la dispersión coloidal madre preparada para la preparación de estos coloides:

Tabla 5.1 Coloide A^{444}

Sustancia	Concentración inicial $\left[\frac{mol}{L}\right]$	$V_{alícuota}$ (μL)	$V_{disolución}$ A^{444} (mL)	Concentración final $\left[\frac{mol}{L}\right]$
$AgNO_3$	10^{-4}	1000	100	10^{-4}
$Na_3C_6H_5O_7 \cdot 2H_2O$	10^{-3}	100	100	10^{-4}
$NaBH_4$	10^{-3}	100	100	10^{-4}

A continuación se presenta un esquema de la metodología seguida para la elaboración del coloide de plata A^{444} :

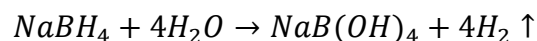


Esquema 5.1 Síntesis del coloide de NPs de $Ag(0)$, A^{444}

La agitación constante es necesaria para asegurar la completa homogeneización de los reactivos en el disolvente. Una vez terminada esta etapa

de síntesis, se observa que la dispersión coloidal adquiere una tonalidad amarilla y se procede a dividir la dispersión coloidal de 100 mL en 5 muestras de 20 mL.

Durante la síntesis de las nanopartículas de Ag(0) por este método, debe tomarse en cuenta que la disolución de borohidruro de sodio debe ser utilizada al poco tiempo de ser elaborada. Lo anterior se debe a que dicha sustancia reacciona con el agua mediante la reacción:



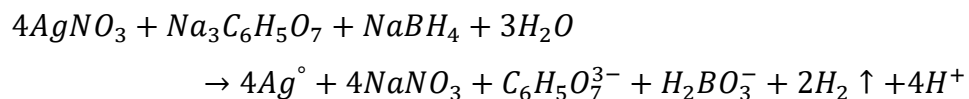
La formación de H_2 en este caso no es tan cuantitativa puesto que no se está trabajando en presencia de un catalizador o en medio ácido, sin embargo es recomendable emplear la disolución madre de $NaBH_4$ lo más rápido posible para evitar que haya un cambio sustancial en la concentración puesto que dicho compuesto es el reductor de la plata.

Cuatro de las cinco fracciones de la dispersión coloidal A^{444} son expuestas durante 8 horas a lámparas de distintos colores, es decir, con emisión de luz con distintos intervalos de longitud de onda. Tras dicha exposición, las dispersiones coloidales de nanopartículas de plata cambian de color, lo cual puede ser indicativo de un cambio en la morfología y/o en el tamaño de las nanopartículas. La quinta fracción se guarda como referencia y no se somete a una irradiación. En la tabla 5.2 se muestran las características de las lámparas empleadas así como el color resultante de las dispersiones coloidales de las nanopartículas de plata(0) obtenidas:

Tabla 5.2 Lámparas empleadas y nanopartículas de plata resultantes

Color de Lámpara de Luz	Intervalo de longitud de onda (nm)	Nombre asignado a NPs Ag(0)	Color de dispersión coloidal
Blanca	430 - 700	White- A^{444}	Azul oscuro
Morada	645-730	Purple- A^{444}	Amarillo
Azul	444-462	Blue- A^{444}	Naranja-Rojizo
Verde	487-595	Green- A^{444}	Azul

La reducción de la plata Ag(I) a Ag(0) se lleva a cabo mediante la reacción:



En el caso de esta reacción, el borohidruro de sodio tiene como principal función, la reducción de la plata; mientras que el citrato principalmente funciona como estabilizante y en menor medida, de reductor. A continuación se presentan las semirreacciones redox de las especies Ag^+/Ag^0 , $BH_4^-/H_2BO_3^-$ y Cit^{ox}/Cit^{red} con sus respectivos potenciales:

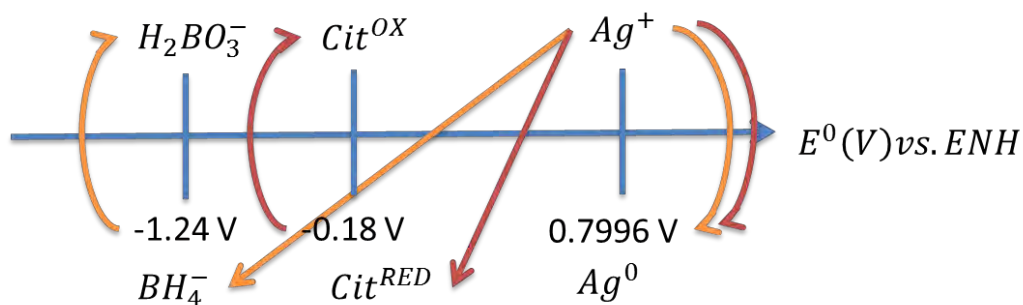
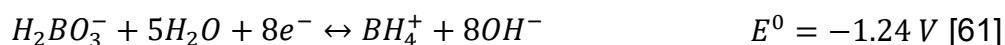


Tabla 5.3 Energía libre de Gibbs, $\Delta G^0 = -nFE^0$

Reductor	$E^0 = E_{red}^0 - E_{ox}^0$ (V)	ΔG^0 (kJ)	Criterio de espontaneidad
Borohidruro de sodio	2.039	-1574.32	$\Delta G^0 < 0$ espontáneo
Citrato de sodio	0.979	-94.51	$\Delta G^0 < 0$ espontáneo

Adicionalmente, también se trabajó con otras dos dispersiones coloidales de plata elaboradas por el equipo del Dr. Roberto Sato Berrú en las instalaciones del Laboratorio Universitario de Caracterización Espectroscópica (LUCE). Las muestras de nanopartículas de plata(0) con las cuales se trabajó (nombradas A2 y A3) tuvieron un proceso de síntesis distinto puesto que en este caso se buscaba elaborar nanopartículas con una geometría triangular.

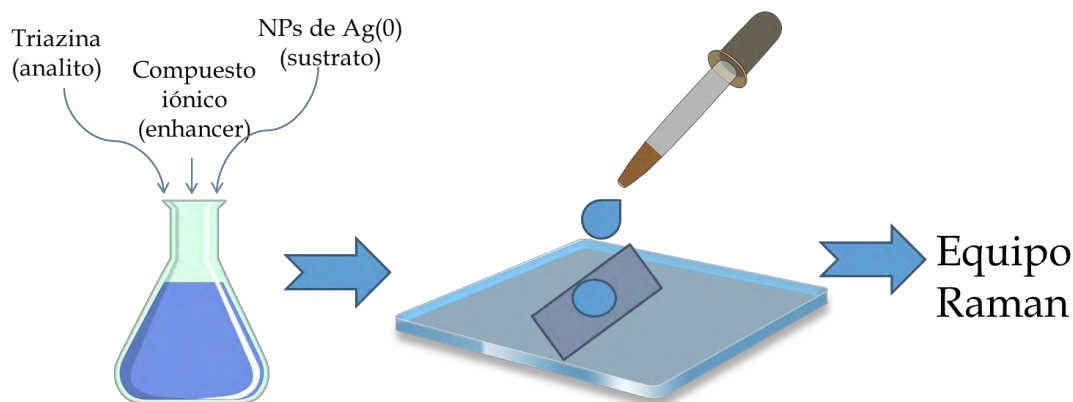
Para dicha síntesis, se utiliza un método en el cual se prepara una dispersión que contiene cúmulos de plata(0) y átomos metálicos libres que son estabilizados por un exceso de ión citrato. En la literatura [56] se ha propuesto que los átomos metálicos se agregan uno a uno al cúmulo formando las esquinas de especies con forma triangular. En ambos coloides de nanopartículas de Ag(0), las concentraciones de nitrato de plata (10^{-4} M) y de citrato de sodio (10^{-3} M) se mantienen constantes, mientras que la de borohidruro de sodio es 10^{-4} M y 10^{-5} M para A2 y A3, respectivamente. La síntesis es asistida por una foto-reducción con luz blanca durante 24 horas.

5.4 Estudio de efecto SERS

Para preparar las muestras que son sometidas a análisis por espectroscopía Raman, en primer lugar fue necesario elaborar disoluciones acuosas equimolares. Se toman alícuotas de cada compuesto (triazina, nanopartículas de plata(0) y compuestos iónicos) y se introducen en un matraz de 2 mL y son llevadas a aforo.

La concentración de cada compuesto en la disolución resultante es de 10^{-4} M. En todas las disoluciones preparadas, primero se adicionan las nanopartículas, a continuación el compuesto iónico y por último la triazina.

Las disoluciones preparadas se dejan reposar durante 24 horas para asegurar una buena interacción entre las especies involucradas. A continuación, empleando una jeringa, se toma un volumen de cada disolución, de la que se toman gotas para depositarlas sobre un papel de aluminio alisado y limpiado con etanol que ha sido previamente colocado sobre un portamuestras de vidrio.



Esquema 5.2 Preparación de muestras por analizar en equipo Raman

La muestra se coloca bajo el microscopio una vez que el agua se ha evaporado y se procede a seleccionar áreas que visiblemente no estén tan concentradas, esto con la finalidad de evitar tomar espectros de cristales aislados; tratando de realizar la medición sobre áreas con baja concentración, en las cuales se pueda observar correctamente el efecto SERS.

Una vez seleccionada el área por analizar, el láser empleado emite luz con una longitud de onda de 532 nm, con una potencia constante de 3.56 mW. Cada medición se realiza durante un periodo de 5 minutos en los cuales el equipo realiza un escaneo de la superficie, resulta así en una imagen puntual del área, tal y como se muestra en la Figura 5.4.

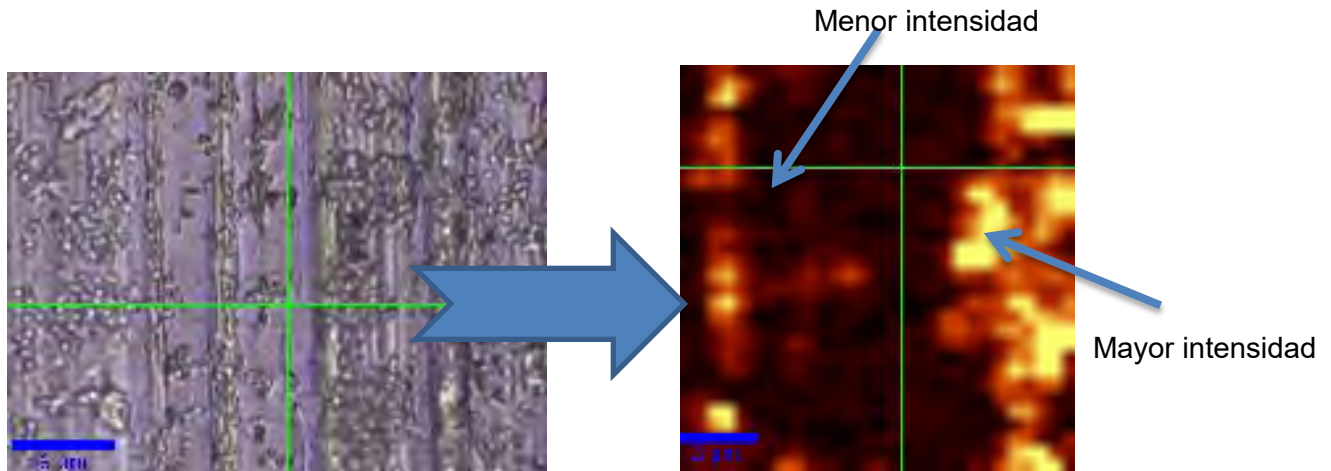


Figura 5.4 Imagen puntual Raman, obtenida en el equipo Microscopio Witec confocal AF acoplado a espectroscopía Raman, utilizando un láser de 532 nm con potencia de 3.56 mW. Las zonas más claras representan los sitios en los cuales la señal buscada posee una mayor intensidad, mientras que los más oscuros indican que no está presente o bien que posee una intensidad muy baja

En la figura 5.4, las áreas iluminadas representan en dónde se hallan señales del analito buscado. Los sitios que se observan con una tonalidad más clara son aquellos que presentan señales Raman de mayor intensidad. Las señales Raman obtenidas a partir de este experimento son extraídas utilizando el programa OriginPro 8.

Referencias

- [1] Muehleather, C., Leona, M. Lombardi, J. Review of Surface Enhances Raman Scattering Applications in Forensic Science. *Analytical Chemistry* 2016; 88: 152–169.
- [2] Abdali, S. (2006). Observation of SERS effect in Raman optical activity, anew tool for chiral vibrational spectroscopy. *Journal of Raman Spectroscopy* 2006; 37: 1341-1345.
- [3] Huh, Y. S., Chung, A. J., Erickson, D. (2009) Surface enhanced Raman spectroscopy and its application to molecular and cellular analysis. *Microfluid Nanofluid* 6, 285-297.
- [4] Y.N. Zhang,(2013) Synthesis and Interaction with DNA of Polypyridine Copper Complexes, Henan Normal University, Henan, China.
- [5] Hammond, C. R. (2004). *The Elements*, in *Handbook of Chemistry and Physics* (81st ed.). CRC press.
- [6] Bjelkhagen, Hans I. (1995). *Silver-halide recording materials: for holography and their processing*. Springer. pp. 156–166.
- [7] Savios, N. (2015) How to code an array of FCC, BCC and HCP lattices in C++. *Stackoverflow*. Recuperado el día 1 de mayo de 2017 de <http://stackoverflow.com/questions/20600062/how-to-code-an-array-of-fcc-bcc-and-hcp-lattices-in-c>.
- [8] Fornasini, P. (2012) *Basic Crystallography*. Department of Physics University of Trento, Italy. Recuperado el día 5 de mayo de 2017 de http://alpha.science.unitn.it/~rx/raggi_x/fornasini/pdf_Dakar_2012_basic_cryst.pdf.
- [9] Ashcroft, Neil W., N. David Mermin (1976) *Solid State Physics*. *Harcourt*. New York.
- [10] Cheng, H. N., Doemeny L. J., Geraci, C. L., Schmidt, D. Cheng (2016) *Nanotechnology: Delivering on the Promise Volume 1 ACS Symposium Series*; American Chemical Society: Washington, DC.
- [11] Nagarajan, R. *Nanoparticles: Building Blocks of Nanotechnology. Nanoparticles: Synthesis, Stabilization, Passivation, and Functionalization*. (2008) *ACS Symposium Series*; American Chemical Society: Washington, DC.
- [12] Rao, C.N., Cheetham, A.K. (2006) *Materials Science at the Nanoscale. Nanomaterials Handbook* 13-24.

- [13] Toshima, N., Yonezawa, T. (1998) Bimetallic nanoparticles - novel materials for chemical and physical applications. *New Journal of Chemistry*, 1179-1201.
- [14] Jia, C., Schuth, F. (2011) Colloidal metal nanoparticles as a component of designed catalyst. *Physical Chemistry Chemical Physics* (13): 2457-248.
- [15] Iravani, S., Korbekandi, H., Mirmohammandi, S.V. (2014) Synthesis of silver nanoparticles: chemical, physical and biological methods. *Journal of Research in Pharmaceutical Sciences*, 9(6): 385-406.
- [16] Iravani, S., Korbekandi, H., Mirmohammandi, S.V. (2014) Synthesis of silver nanoparticles: chemical, physical and biological methods. *Journal of Research in Pharmaceutical Sciences*, 9(6): 385-406.
- [17] Coronato, L., Flávia, S., Gomes, L. (2007) A simple method to synthesize silver nanoparticles by photo-reduction. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 305: 54-57.
- [18] Hasan, S. (2015) A Review on Nanoparticles: Their Synthesis and Types. *Research Journal of Recent Sciences* 4, 1-3.
- [19] Skoog, D. A., West, D. M., Holler, F. J. (2001) *Química Analítica*. McGraw Hill 7a edición, capítulo 21, 506-585.
- [20] Xia, Y., Halas, N. (2007) Shape –controlled synthesis and surface plasmonic properties of metallic nanostructures. *MRS Bull.*, Vol. 30. pp. 338-344.
- [21] Campbell, D.,J., Xia, Y. (2007) Plasmons: Why should we care?. *Journal of Chemistry* 84: 91-96.
- [22] NanoComposix (2012) *UV/Vis/IR Spectroscopy Analysis of Nanoparticles*.
- [23] Egerton, R.F. (2016) *Physical Principles of Electron Microscopy: An Introduction to TEM, SEM, and AEM*. 2da Edición. *Springer*. Alberta, Canadá.
- [24] Sorrivas, V., Morales, A., Yañez, M. (2014) *Principios y práctica de la Microscopía Electrónica*. 1ª Edición. Bahía Blanca.
- [25] Beaten, V., Hourant, P., Morales, M., Aparicio, R. (1998) Oil and Fat Classification by FT-Raman Spectroscopy. *Journal of Agriculture and Food Chemistry* 46: 2638-2646.
- [26] Smith, E., Dent, G. (2005) *Modern Raman Spectroscopy: A Practical Approach*. Wiley & Sons: Sussex, England.

- [27] Weber, W. H., Merlin R. (2000) Raman Scattering in Materials Science. *Springer*. e-book.
- [28] Hicks, C. (2001). SERS. Surface Enhanced Raman Spectroscopy. MSU CEM 924.
- [29] Semrock. UV Raman Spectroscopy. Recuperado el día 17 de noviembre de 2016 de <https://www.semrock.com/uv-raman-spectroscopy.aspx>.
- [30] Li D.W., Zhai W.L., Li Y.T., Long Y.T. (2014) Recent progress in surface enhanced Raman spectroscopy for the detection of environmental pollutants. *Microchim Acta* 188, 23-43.
- [31] McQuillan, J. (2009) The discovery of surface-enhanced Raman scattering. *Notes and Records of the Royal Society* 63, 105–109.
- [32] Jeanmaire D.L., Van Duyne R.P. (1977) Surface Raman spectroelectrochemistry: Part I. Heterocyclic, aromatic, and aliphatic amines adsorbed on the anodized silver electrode. *J Electroanal Chem Interfa Electrochem* 84(1):1–20.
- [33] Albrecht MG, Creighton JA (1977) Anomalously intense Raman spectra of pyridine at a silver electrode. *J Am Chem Soc* 99(15): 5215–5217.
- [34] Ren B., Liu G.K., Lian X.B., Yang Z.L., Tian Z.Q. (2007) Raman spectroscopy on transition metals. *Anal Bioanal Chem*, 388, 29-45.
- [35] Norton S.J., Vo-Dinh T. (2007) Plasmon Resonances of Nanoshells of Spheroidal Shape. *IEEE Transaction on Nanotechnology* 6, 627- 638.
- [36] Liang A., Liu Q., Wen G., Jiang Z. (2012) The Surface-Plasmon-Resonance effect of nanogold/silver and its analytic applications. *Trends in Analytical Chemistry* 37, 32-47.
- [37] Lopatynskyi, A. (2015) What is LSPR? *Nano Plasmon* Recuperado el 14 de octubre de 2016 de <http://nanoplasmon.com/what-is-lspr/>.
- [38] Texas Materials Institute (2014) The Lightning Rod Effect. Recuperado el 4 de septiembre de 2016 de <http://www.nano.utexas.edu/the-lightning-rod-effect/>.
- [39] Liao P. F., Wokaun A. (1982) Lightning rod effect in surface enhanced raman scattering, *J. Chem. Phys.*, vol. 76, pp. 751–752.

- [40] Moore, J.E., Morton, S.M. & Jensen, L.(2012) Importance of Correctly Describing Charge-Transfer Excitations for Understanding the Chemical Effect in SERS. *The Journal of Physical Chemistry Letters* 3: 2470-2475.
- [41] McNay, G. Smith, E., Fauld, K. (2011) Surface-Enhanced Raman Scattering (SERS) and Surface-Enhanced Resonance Raman Scattering (SERRS): A Review of Applications. *Applied Spectroscopy* Vol. 65, Issue 8, pp. 825-837.
- [42] Sharma, B., Frontiera, R. R., Henry, A. I., Ringe, E. (2012) SERS: Materials, applications, and the future. *Materials Today* 15, 16-25.
- [43] Muehlethaler, C., Leona, M., Lombardi, J.R. (2016) Review of Surface Enhanced Raman Scattering Applications in Forensic Science. *Journal of Analytic Chemistry* 88, 152-169.
- [44] LeRue, E., Etchegain, P. (2008) Principles of Surface-Enhanced Raman Spectroscopy: and Related Plasmonic Effects. 1a edición. Elsevier:e-book.
- [45] Halverson, R.A., Vikesland, P. J.(2010) Surface-Enhanced Raman Spectroscopy (SERS) for Environmental Analyses. *Environmental Science and Technology* 44: 7749-7755.
- [46] McCreery R.(2000) Raman Spectroscopy for Chemical Analysis. Wiley & Sons: Sussex, England.
- [47] Albrecht, A., Hutley, M. (1971) On the dependence of Vibrational Raman Intensity on the Wavelength of Incident Light. *Journal of Chemical Physics* Vol. 55, N 9: 4438-4443.
- [48] Rupasinghe, T. P., Hutchins, K. M., Bandaranayake, B. S. (2015) Mechanical Properties of a Series of Macro- and Nanodimensional Organic Cocrystals Correlate with Atomic Polarizability. *Journal of the American Chemistry Society* 137, 12768-12771.
- [49] Atkins P. et al.(2006) *Química Inorgánica*. 4ta ed. Ciudad de México: McGraw-Hill Interamericana 30-33.
- [50] Albrecht, A., Hutley, M. (1971) On the dependence of Vibrational Raman Intensity on the Wavelength of Incident Light. *Journal of Chemical Physics* Vol. 55, N 9: 4438-4443.
- [51] Deschaines, T. O., Wieboldt, D. (2010) Practical Applications of Surface-Enhanced Raman Scattering (SERS) Thermo Fisher Scientific Technical Note: 51874.

[52] Ross, M. B., Ashley, M. J., Schmucker, A. L. (2016) Structure–Function Relationships for Surface-Enhanced Raman Spectroscopy-Active Plasmonic Paper. *Journal of Physical Chemistry* 120, 20789-20797.

[53] Peng Y., Liu M., Zhao J. Yuan H., Li Y., Tao J., Guo H. (2016) Determination of Benzylpenicillin Potassium Residues in Duck Meat Using Surface Enhanced Raman Spectroscopy with Au Nanoparticles. *Journal of Spectroscopy*.

[54] Datta, D. (1991) On Pearson's HSAB Principle. *Journal of Inorganic Chemistry* 31, 2797-2800.

[55] Kaya, S., Kariper, S. E., Kaya, C. (2014) Effect of Somo Electron Donor and Electron Acceptor Groups on Stability of Complexed According to the Principle of HSAB. *Journal of New Results in Science* 4, 82-89.

[56] R.G. Pearson, Recent advances in the concept of hard and soft acids and bases, *Journal of Chem. Edu.* 64(1987)561-567.

[57] Pearson, R.G. *Chemical Hardness: Applications from Molecules to Solids*; Wiley-VCH: Weinheim, Germany, 1997.

[58] Nguyen, T, (2014) Mechanisms of nucleation and growth of nanoparticles in solution. *Chemistry Review*: 7610-7630.

[59] Socrates G. (2004) *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies*. 3ra edición. Wiley & Sons: Ontario, Canadá.

[60] Gaussian 09, Revision A.02,

M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria,
M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci,
G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian,
A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada,
M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima,
Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr.,
J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers,
K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand,
K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi,
M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross,

V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann,
O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski,
R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth,
P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels,
O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski,
and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.

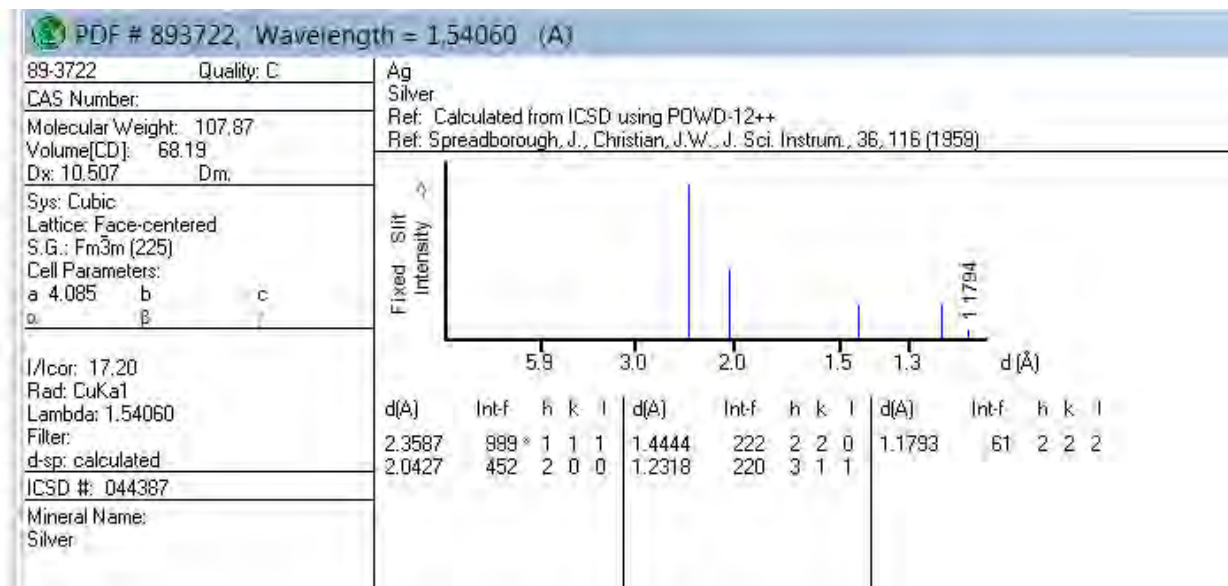
[61] Vanysek, P. (2003) Handbook of Chemistry and Physics: Electrochemical series. CRC Press.

[62] Hoonacker, A.V., Englebienne, P. (2006) Revisiting silver nanoparticle chemical synthesis and stability by optical spectroscopy. *Current Nanoscience* 2, 359–371.

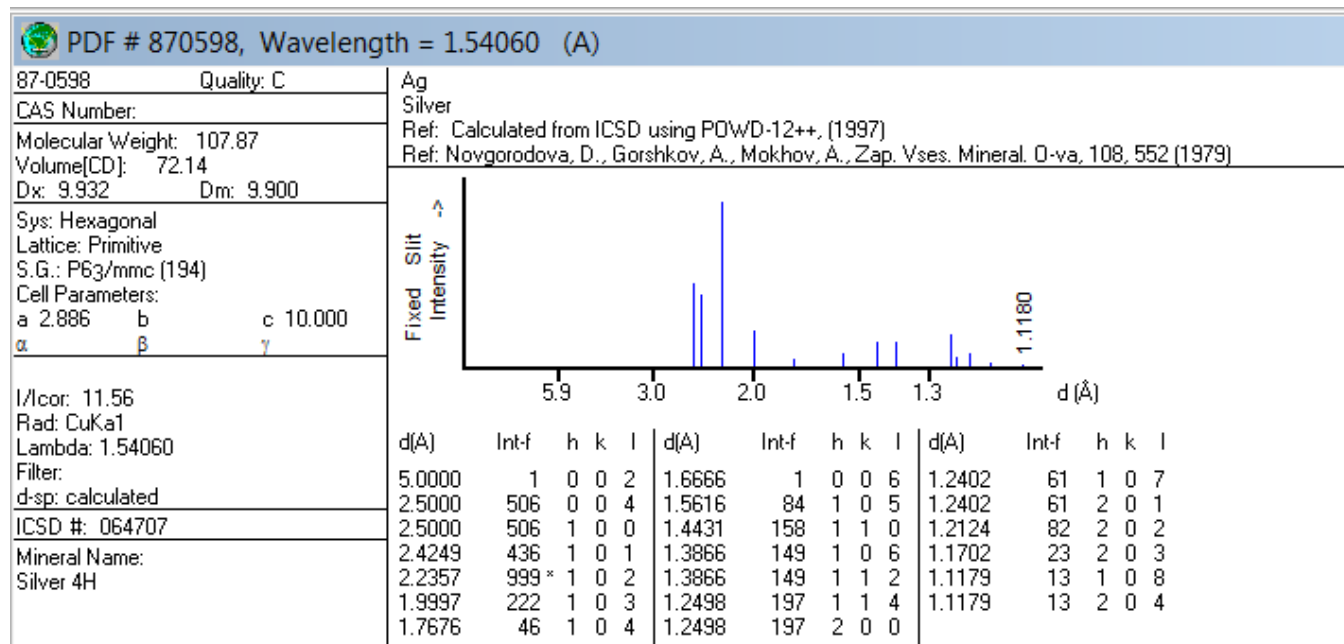
Anexo 1

Fichas Cristalográficas de Ag(0)

Ficha 893722, Ag(0) cúbica centrada en las caras



Ficha 870598, Ag(0) sistema hexagonal

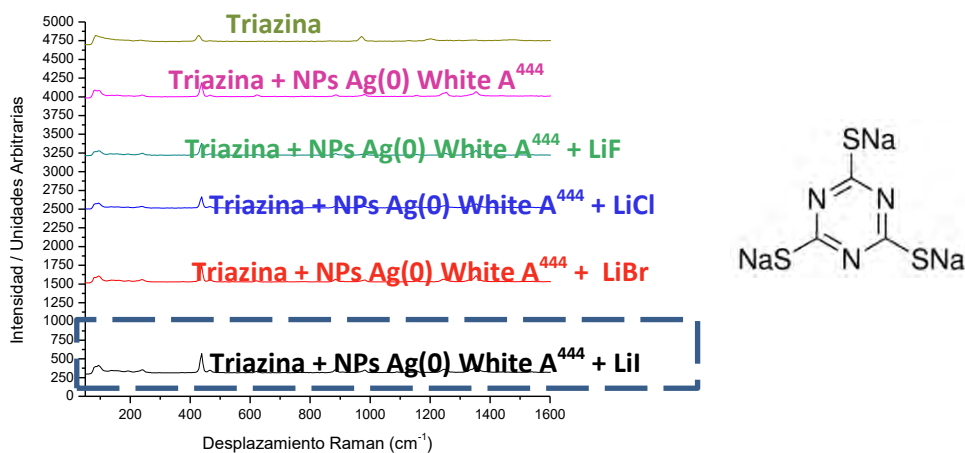


Anexo 2

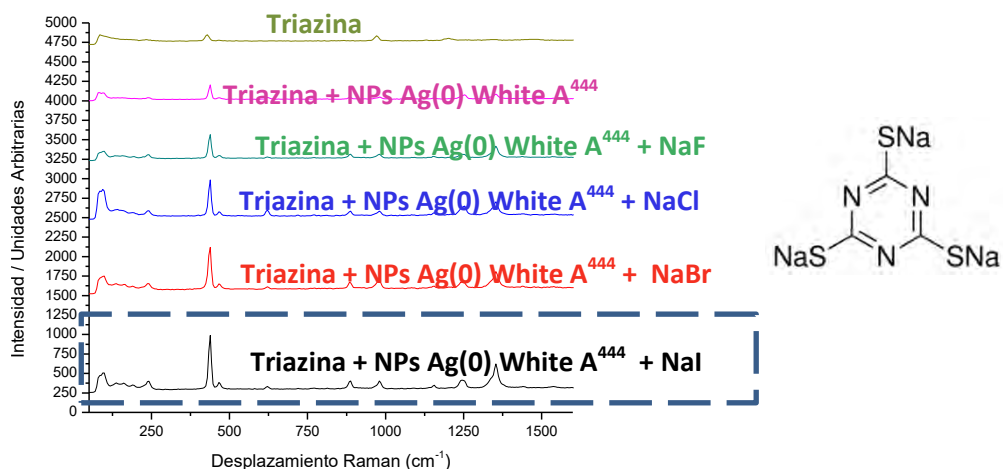
Espectros Raman

1. Estudio del efecto de compuestos iónicos sobre el estudio SERS de analitos base triazina empleando nanopartículas White A⁴⁴⁴

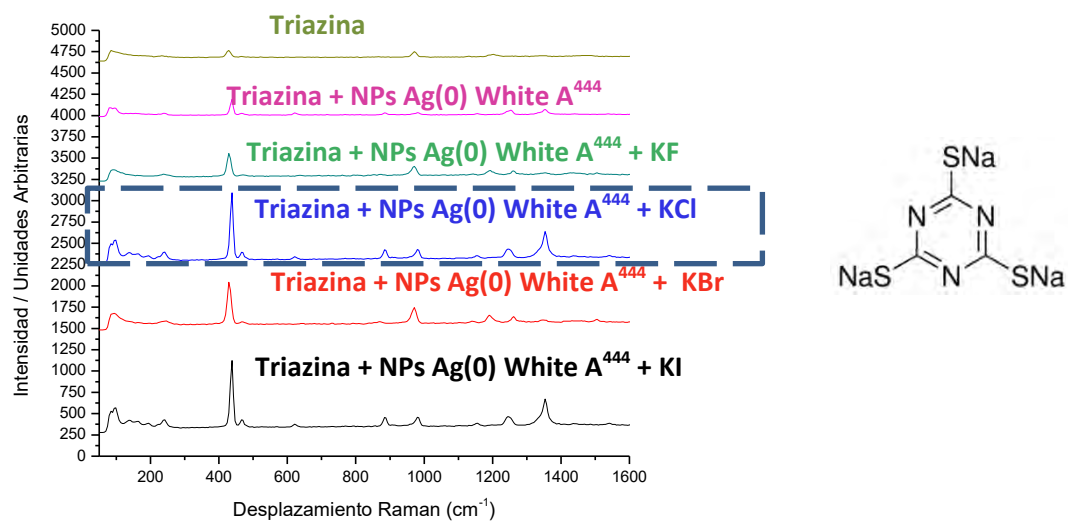
Analito base triazina: Tritiocianurato de sodio



Gráfica 3.17 Comparativo de los espectros Raman de tritiocianurato de sodio 0.1 mM en presencia de nanopartículas de Ag(0) White A⁴⁴⁴ y compuestos iónicos de litio, ambos en concentración 0.1 mM, y a temperatura ambiente

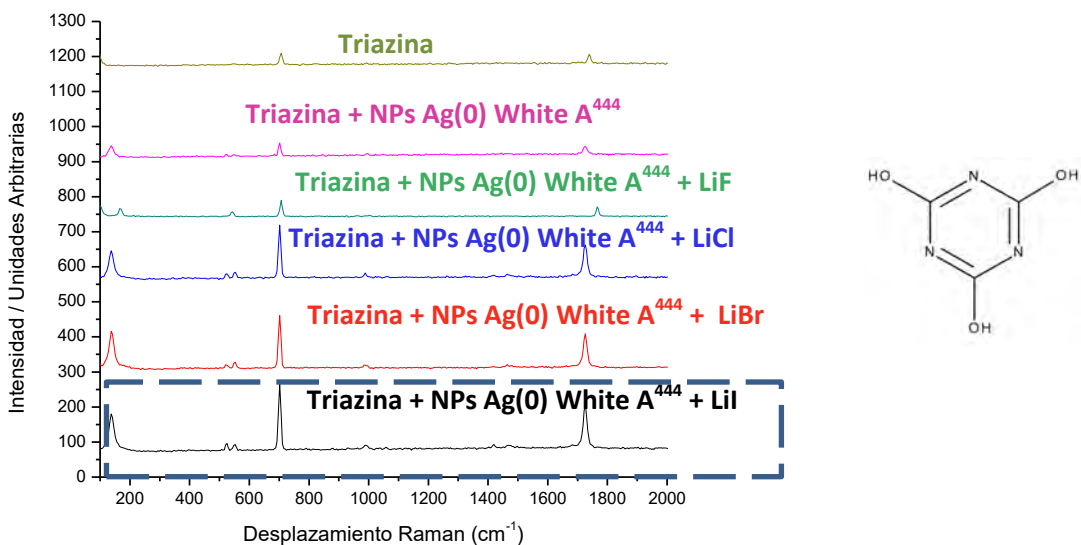


Gráfica 3.18 Comparativo de los espectros Raman de tritiocianurato de sodio 0.1 mM en presencia de nanopartículas de Ag(0) White A⁴⁴⁴ y compuestos iónicos de sodio, ambos en concentración 0.1 mM, y a temperatura ambiente

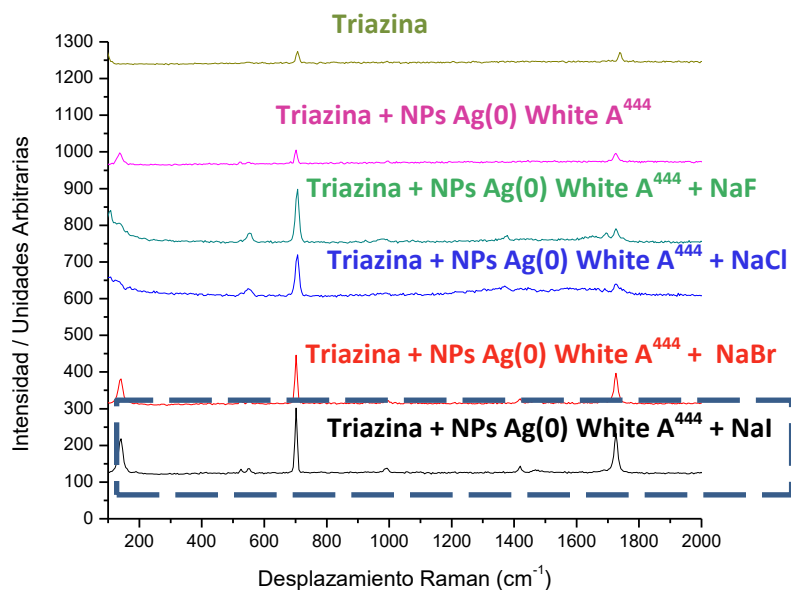


Gráfica 3.19 Comparativo de los espectros Raman de tritocianurato de sodio 0.1 mM en presencia de nanopartículas de Ag(0) White A⁴⁴⁴ y compuestos iónicos de potasio, ambos en concentración 0.1 mM, y a temperatura ambiente

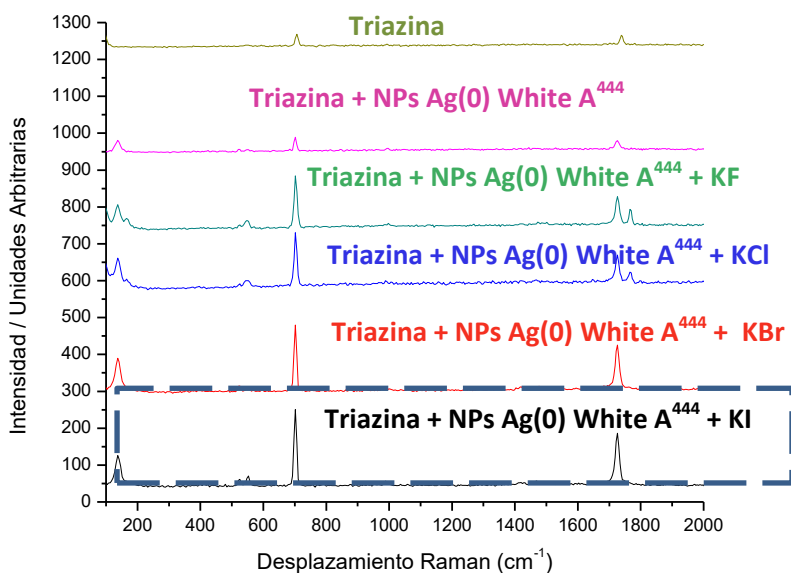
Analito base triazina: Ácido cianúrico



Gráfica 3.20 Comparativo de los espectros Raman de ácido cianúrico 0.1 mM en presencia de nanopartículas de Ag(0) White A⁴⁴⁴ y compuestos iónicos de litio, ambos en concentración 0.1 mM, y a temperatura ambiente



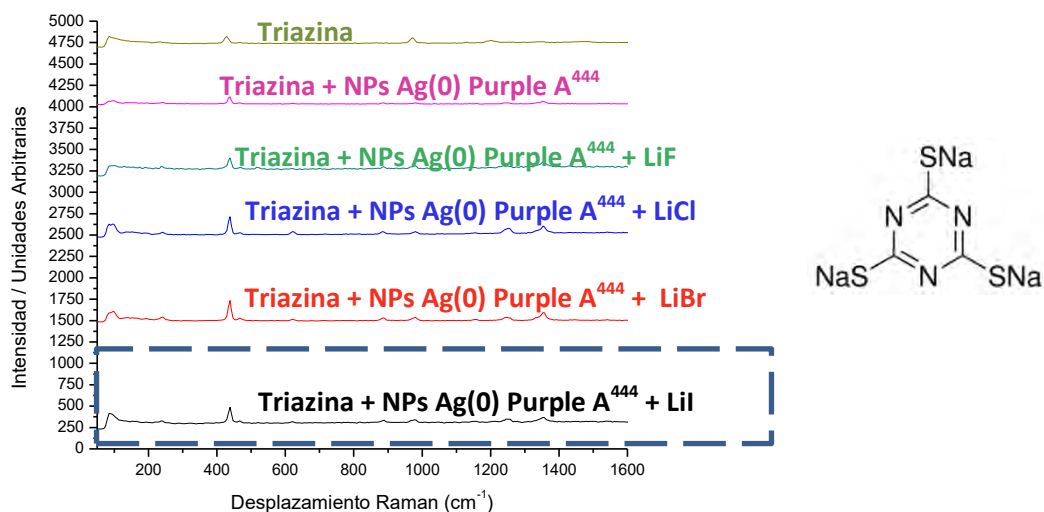
Gráfica 3.21 Comparativo de los espectros Raman de ácido cianúrico 0.1 mM en presencia de nanopartículas de Ag(0) White A⁴⁴⁴ y compuestos iónicos de sodio, ambos en concentración 0.1 mM, y a temperatura ambiente



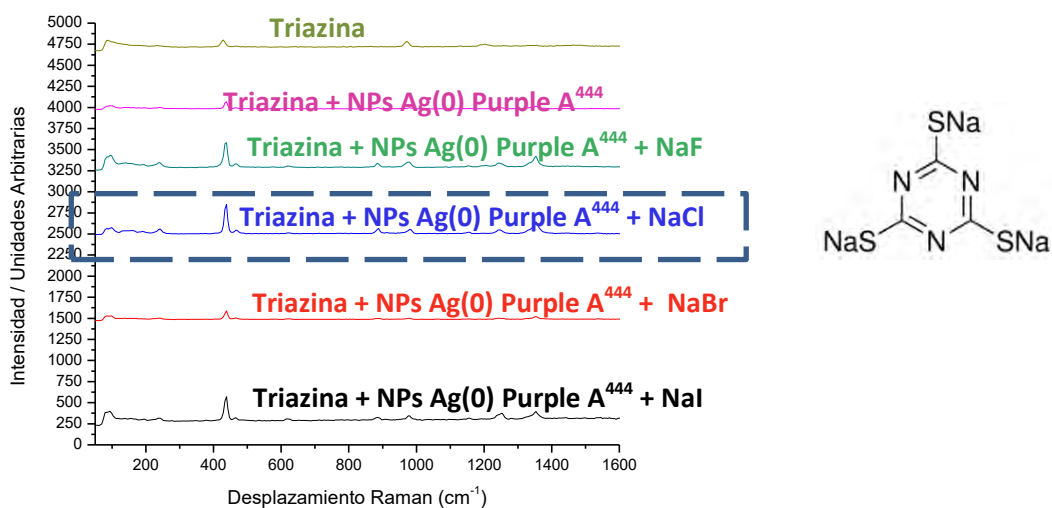
Gráfica 3.22 Comparativo de los espectros Raman de ácido cianúrico 0.1 mM en presencia de nanopartículas de Ag(0) White A⁴⁴⁴ y compuestos iónicos de potasio, ambos en concentración 0.1 mM, y a temperatura ambiente

2. Estudio del efecto de compuestos iónicos sobre el estudio SERS de analitos base triazina empleando nanopartículas Purple A⁴⁴⁴

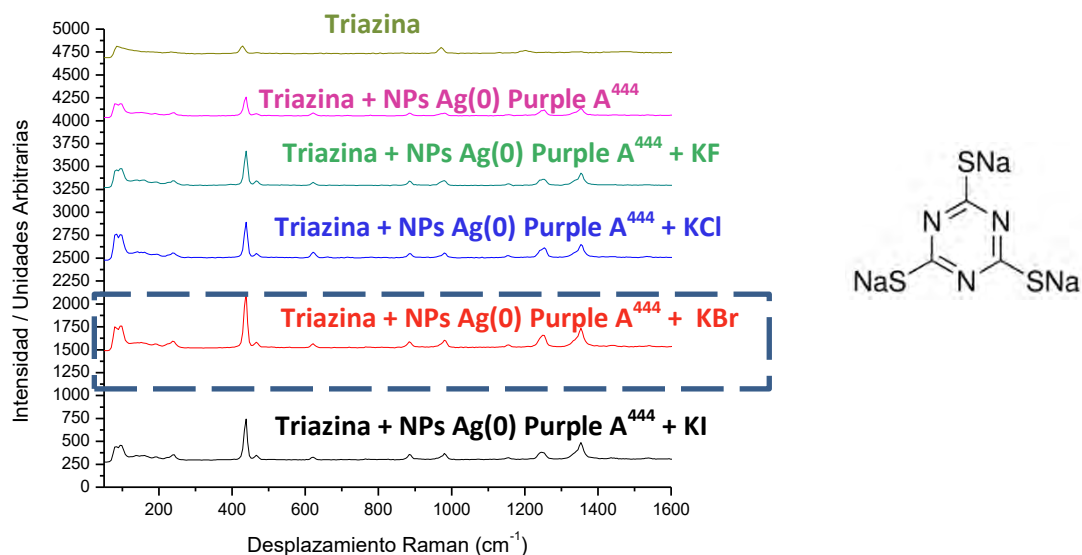
Analito base triazina: Tritiocianurato de sodio



Gráfica 3.23 Comparativo de los espectros Raman de tritiocianurato de sodio 0.1 mM en presencia de nanopartículas de Ag(0) Purple A⁴⁴⁴ y compuestos iónicos de litio, ambos en concentración 0.1 mM, y a temperatura ambiente

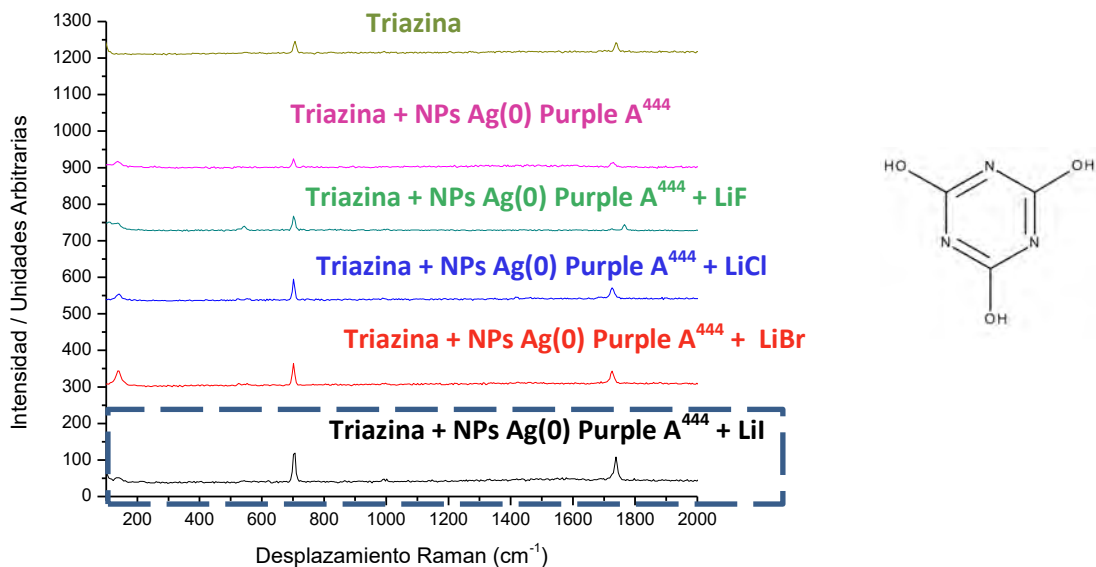


Gráfica 3.24 Comparativo de los espectros Raman de tritiocianurato de sodio 0.1 mM en presencia de nanopartículas de Ag(0) Purple A⁴⁴⁴ y compuestos iónicos de sodio, ambos en concentración 0.1 mM, y a temperatura ambiente

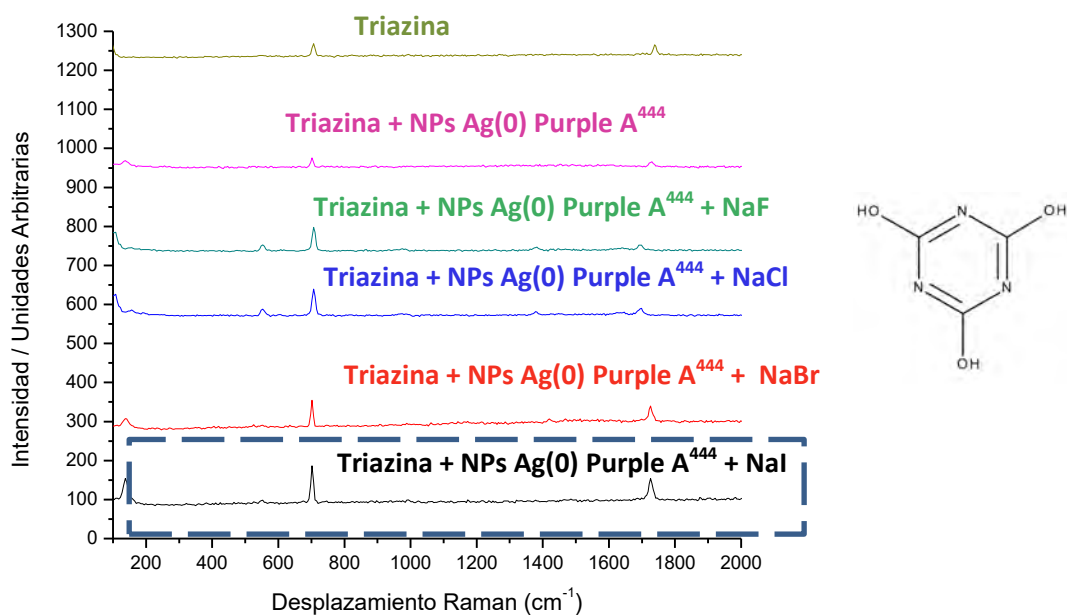


Gráfica 3.25 Comparativo de los espectros Raman de tritocianurato de sodio 0.1 mM en presencia de nanopartículas de Ag(0) Purple A⁴⁴⁴ y compuestos iónicos de potasio, ambos en concentración 0.1 mM, y a temperatura ambiente

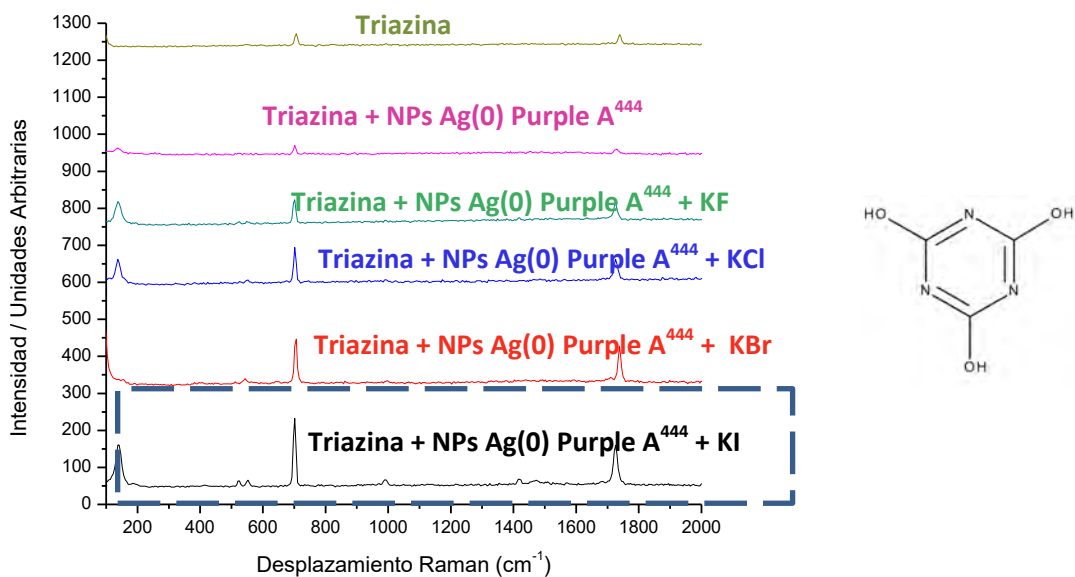
Analito base triazina: Ácido cianúrico



Gráfica 3.26 Comparativo de los espectros Raman de ácido cianúrico 0.1 mM en presencia de nanopartículas de Ag(0) Purple A⁴⁴⁴ y compuestos iónicos de litio, ambos en concentración 0.1 mM, y a temperatura ambiente



Gráfica 3.27 Comparativo de los espectros Raman de ácido cianúrico 0.1 mM en presencia de nanopartículas de Ag(0) Purple A⁴⁴⁴ y compuestos iónicos de sodio, ambos en concentración 0.1 mM, y a temperatura ambiente



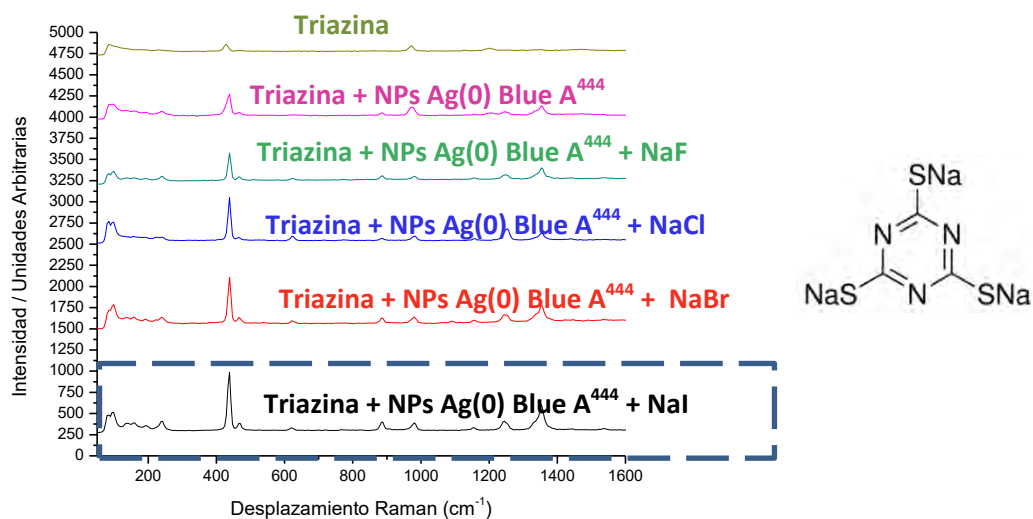
Gráfica 3.28 Comparativo de los espectros Raman de ácido cianúrico 0.1 mM en presencia de nanopartículas de Ag(0) Purple A⁴⁴⁴ y compuestos iónicos de potasio, ambos en concentración 0.1 mM, y a temperatura ambiente

3. Estudio del efecto de compuestos iónicos sobre el estudio SERS de analitos base triazina empleando nanopartículas Blue A⁴⁴⁴

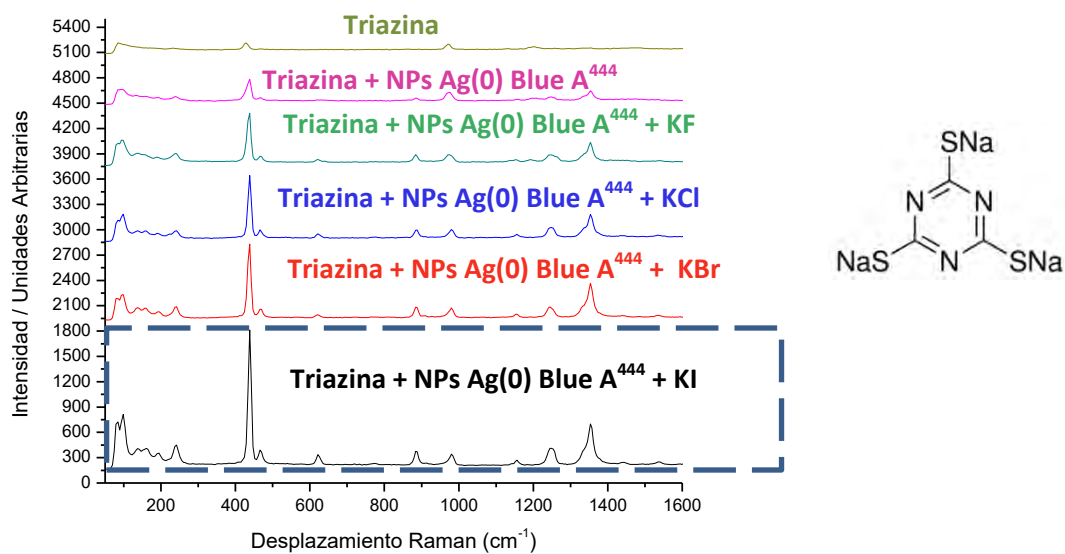
Analito base triazina: Tritiocianurato de sodio



Gráfica 3.29 Comparativo de los espectros Raman de tritocianurato de sodio 0.1 mM en presencia de nanopartículas de Ag(0) Blue A⁴⁴⁴ y compuestos iónicos de litio, ambos en concentración 0.1 mM, y a temperatura ambiente

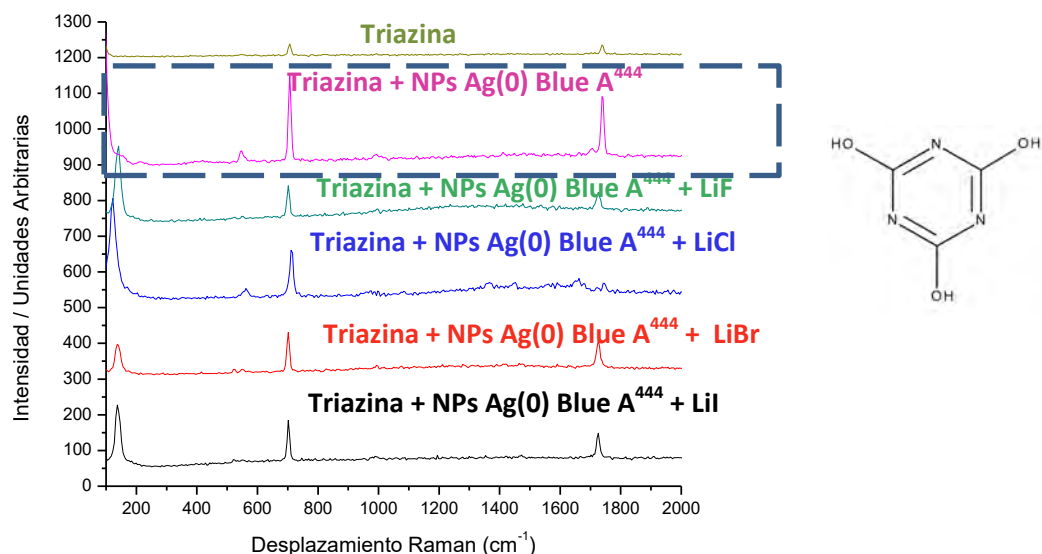


Gráfica 3.30 Comparativo de los espectros Raman de tritocianurato de sodio 0.1 mM en presencia de nanopartículas de Ag(0) Blue A⁴⁴⁴ y compuestos iónicos de sodio, ambos en concentración 0.1 mM, y a temperatura ambiente

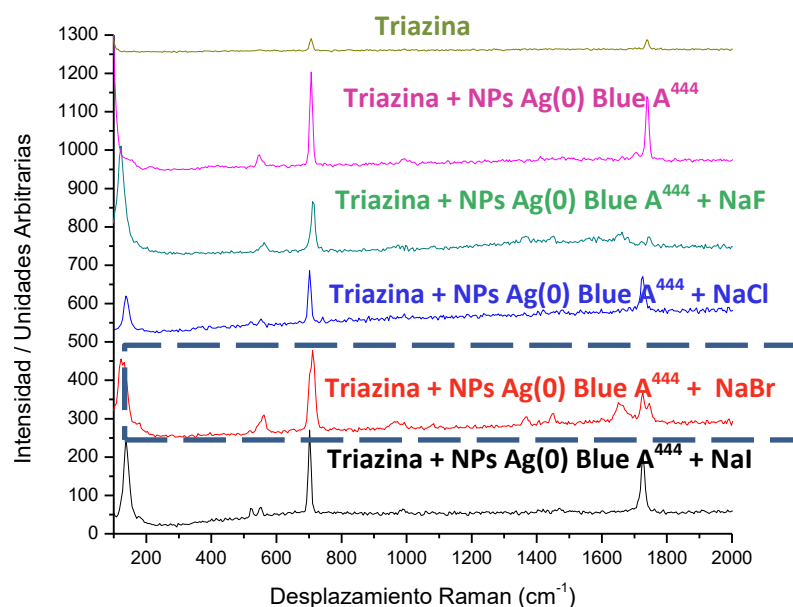


Gráfica 3.31 Comparativo de los espectros Raman de tritocianurato de sodio 0.1 mM en presencia de nanopartículas de Ag(0) Blue A⁴⁴⁴ y compuestos iónicos de potasio, ambos en concentración 0.1 mM, y a temperatura ambiente

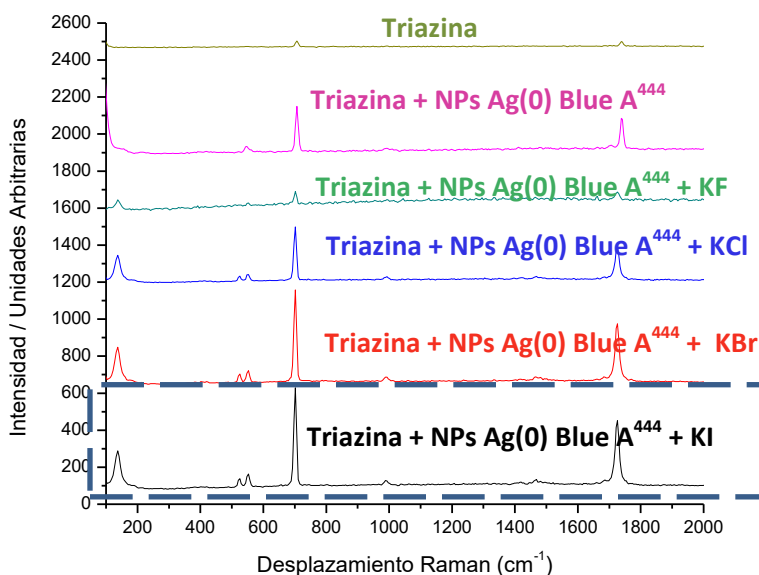
Analito base triazina: Ácido cianúrico



Gráfica 3.32 Comparativo de los espectros Raman de ácido cianúrico 0.1 mM en presencia de nanopartículas de Ag(0) Blue A⁴⁴⁴ y compuestos iónicos de litio, ambos en concentración 0.1 mM, y a temperatura ambiente



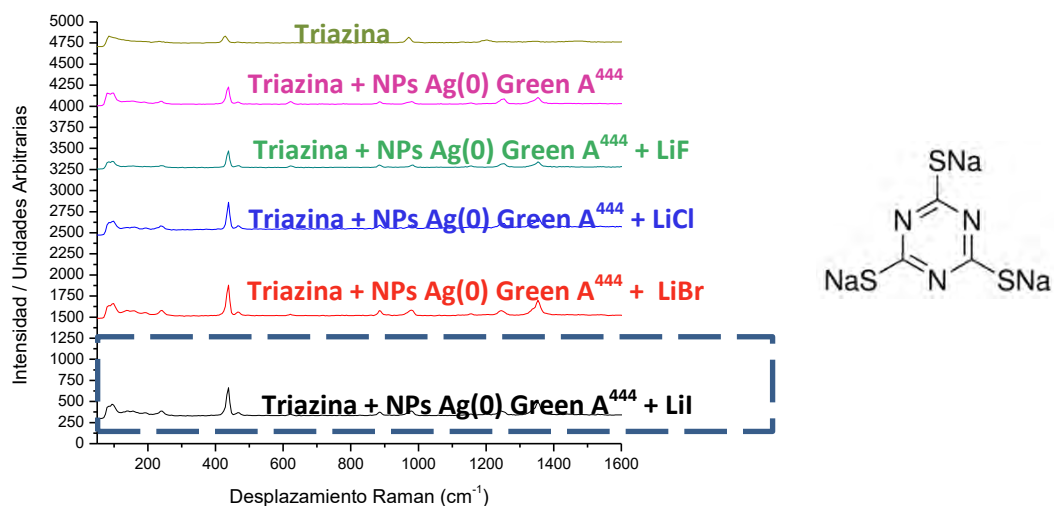
Gráfica 3.33 Comparativo de los espectros Raman de ácido cianúrico 0.1 mM en presencia de nanopartículas de Ag(0) Blue A⁴⁴⁴ y compuestos iónicos de sodio, ambos en concentración 0.1 mM, y a temperatura ambiente



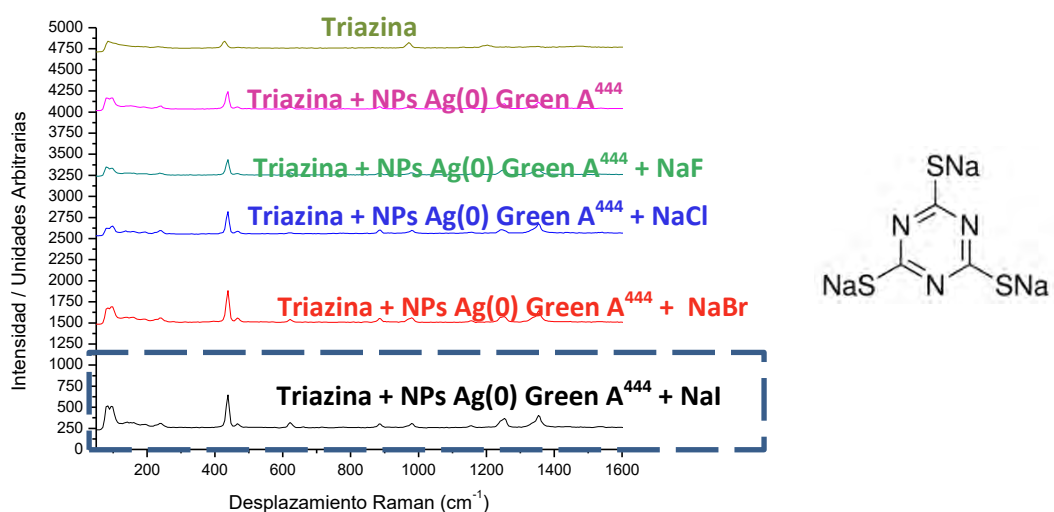
Gráfica 3.34 Comparativo de los espectros Raman de ácido cianúrico 0.1 mM en presencia de nanopartículas de Ag(0) Blue A⁴⁴⁴ y compuestos iónicos de potasio, ambos en concentración 0.1 mM, y a temperatura ambiente

4. Estudio del efecto de compuestos iónicos sobre el estudio SERS de analitos base triazina empleando nanopartículas Green A⁴⁴⁴

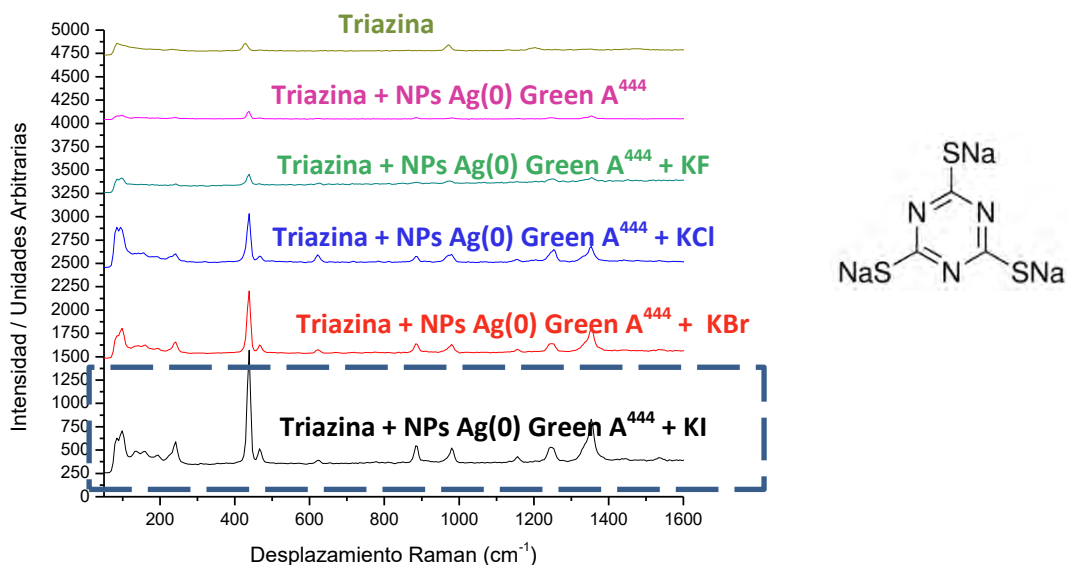
Analito base triazina: Tritiocianurato de sodio



Gráfica 3.35 Comparativo de los espectros Raman de tritiocianurato de sodio 0.1 mM en presencia de nanopartículas de Ag(0) Green A⁴⁴⁴ y compuestos iónicos de litio, ambos en concentración 0.1 mM, y a temperatura ambiente

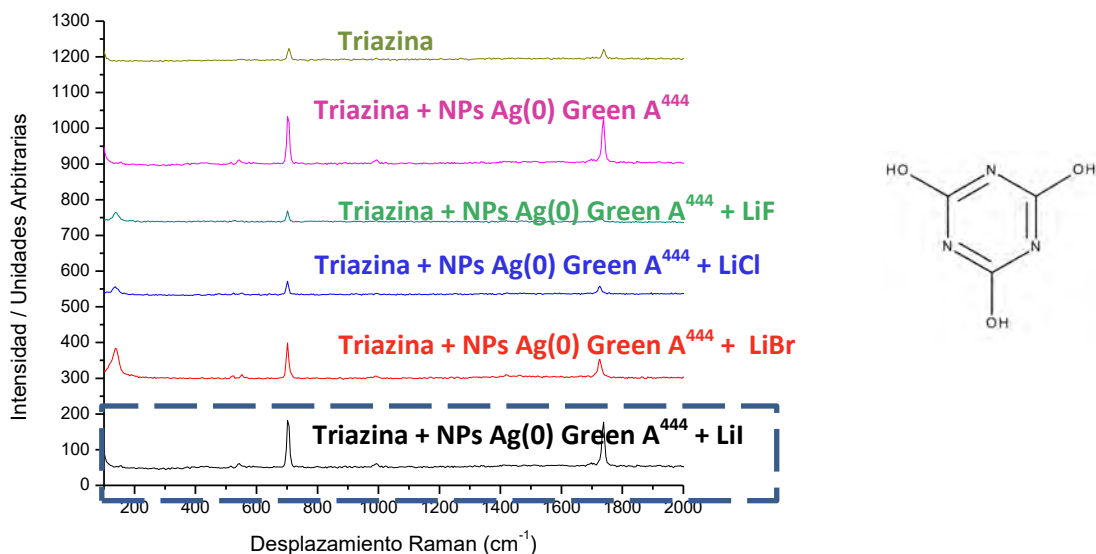


Gráfica 3.36 Comparativo de los espectros Raman de tritiocianurato de sodio 0.1 mM en presencia de nanopartículas de Ag(0) Green A⁴⁴⁴ y compuestos iónicos de sodio, ambos en concentración 0.1 mM, y a temperatura ambiente

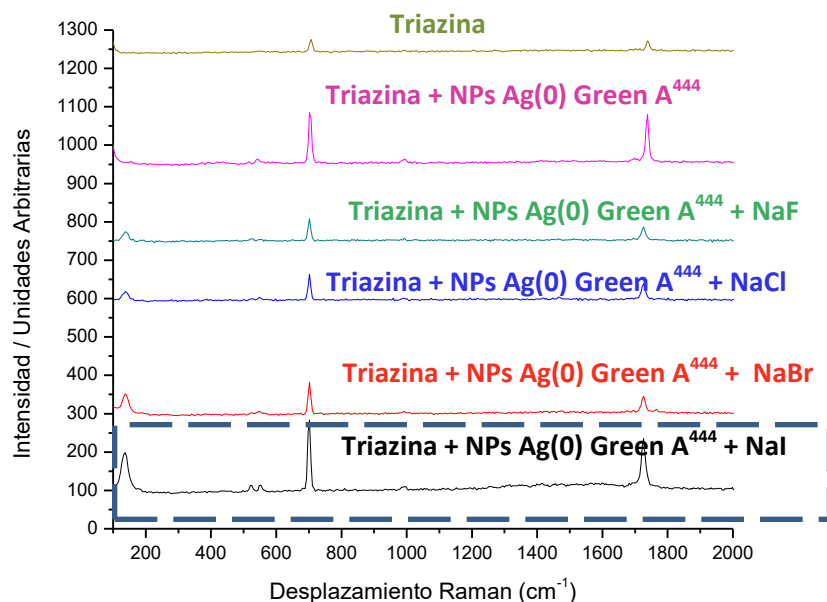


Gráfica 3.37 Comparativo de los espectros Raman de tritocianurato de sodio 0.1 mM en presencia de nanopartículas de Ag(0) Green A⁴⁴⁴ y compuestos iónicos de potasio, ambos en concentración 0.1 mM, y a temperatura ambiente

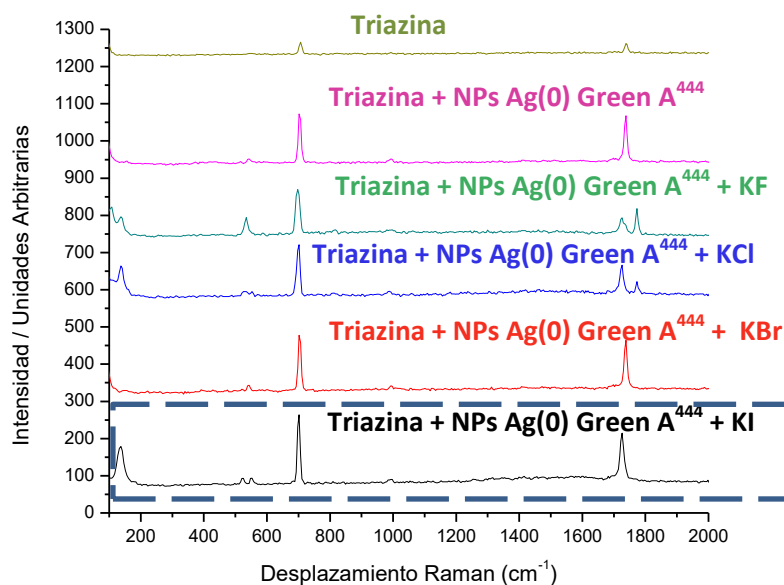
Analito base triazina: Ácido cianúrico



Gráfica 3.38 Comparativo de los espectros Raman de ácido cianúrico 0.1 mM en presencia de nanopartículas de Ag(0) Green A⁴⁴⁴ y compuestos iónicos de litio, ambos en concentración 0.1 mM, y a temperatura ambiente



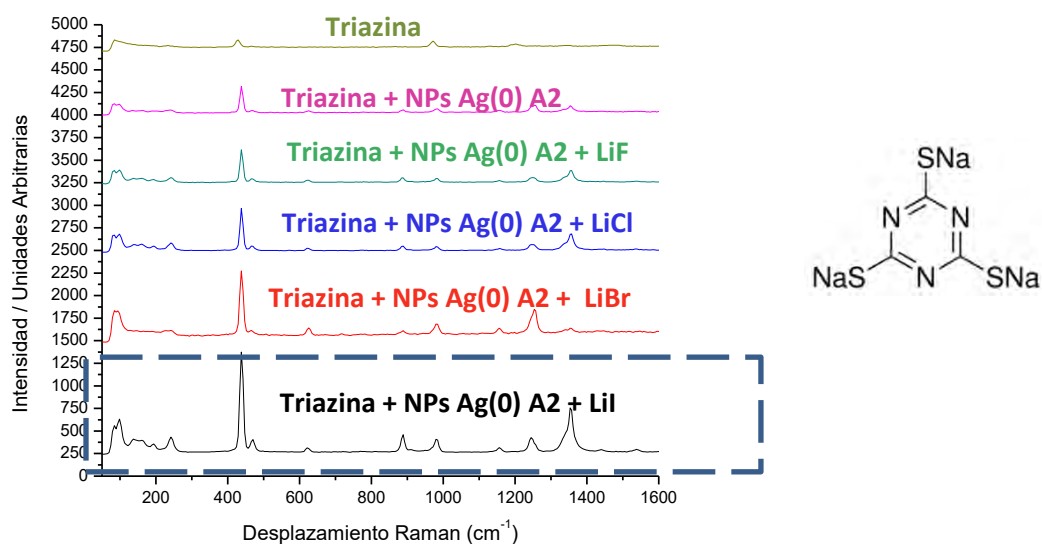
Gráfica 3.39 Comparativo de los espectros Raman de ácido cianúrico 0.1 mM en presencia de nanopartículas de Ag(0) Green A⁴⁴⁴ y compuestos iónicos de sodio, ambos en concentración 0.1 mM, y a temperatura ambiente



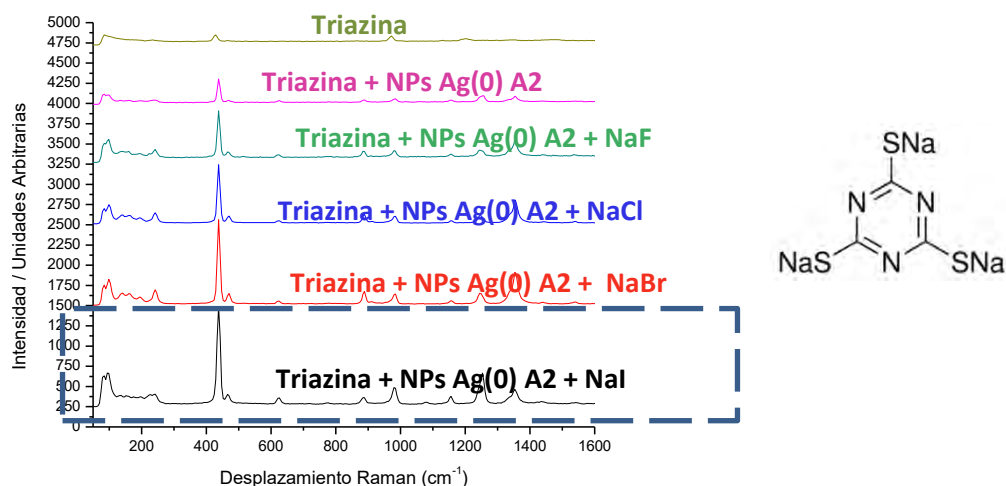
Gráfica 3.40 Comparativo de los espectros Raman de ácido cianúrico 0.1 mM en presencia de nanopartículas de Ag(0) Green A⁴⁴⁴ y compuestos iónicos de potasio, ambos en concentración 0.1 mM, y a temperatura ambiente

5. Estudio del efecto de compuestos iónicos sobre el estudio SERS de analitos base triazina empleando nanopartículas A2

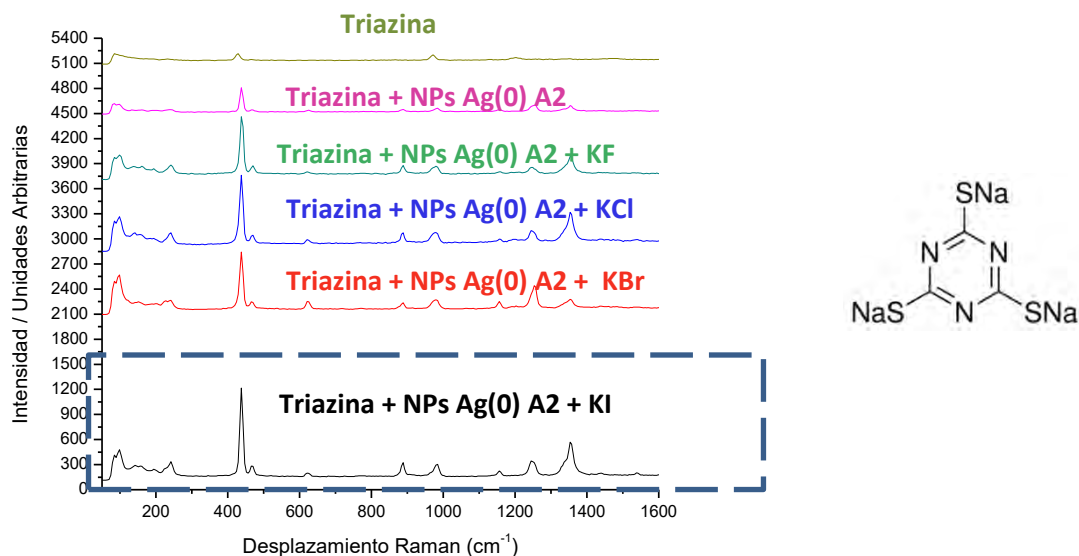
Analito base triazina: Tritiocianurato de sodio



Gráfica 3.41 Comparativo de los espectros Raman de tritiocianurato de sodio 0.1 mM en presencia de nanopartículas de Ag(0) A2 y compuestos iónicos de litio, ambos en concentración 0.1 mM, y a temperatura ambiente

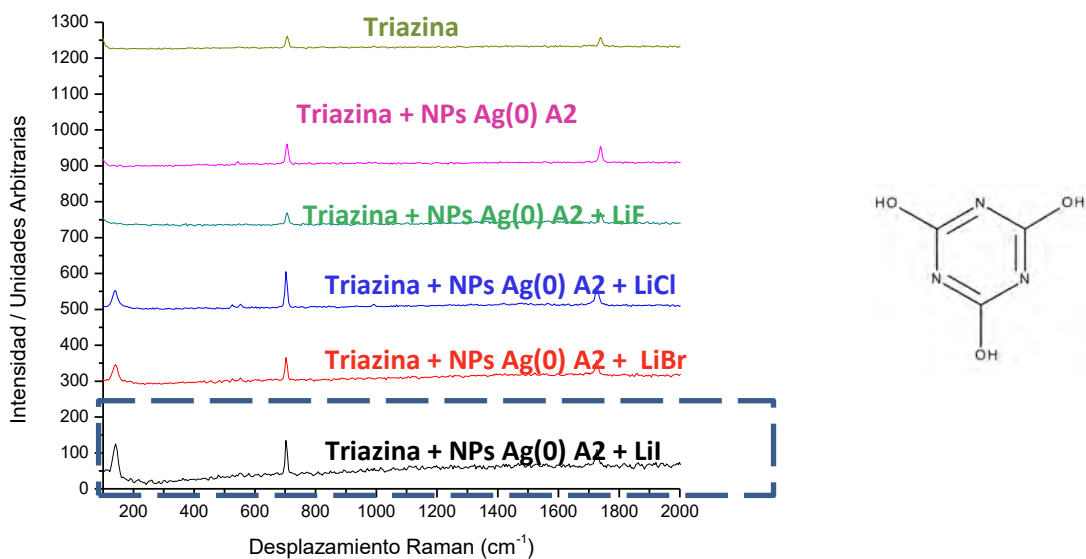


Gráfica 3.42 Comparativo de los espectros Raman de tritiocianurato de sodio 0.1 mM en presencia de nanopartículas de Ag(0) A2 y compuestos iónicos de sodio, ambos en concentración 0.1 mM, y a temperatura ambiente

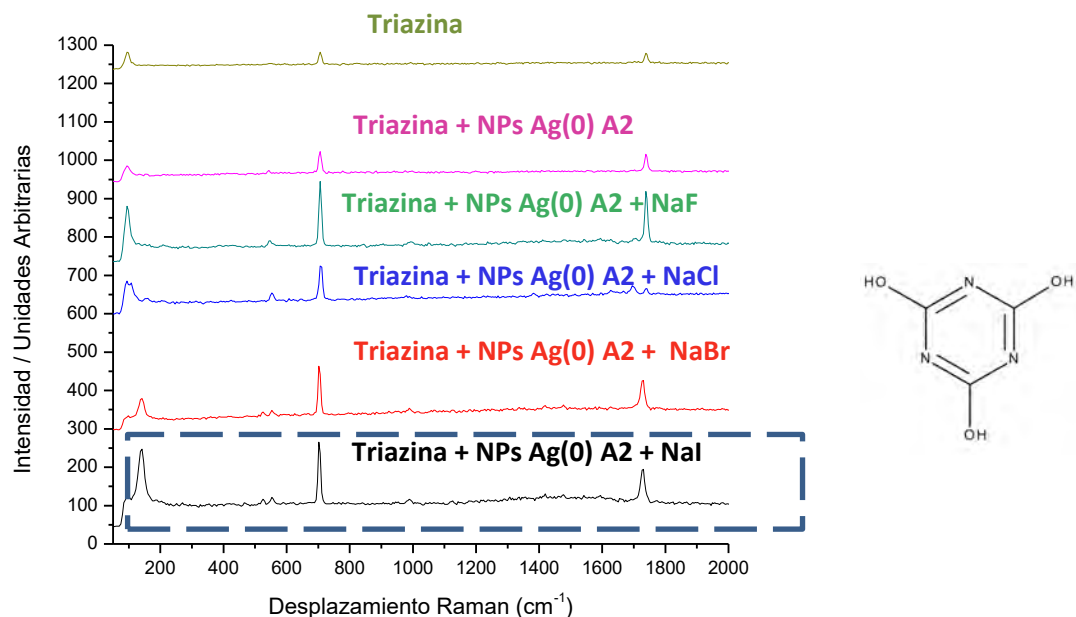


Gráfica 3.43 Comparativo de los espectros Raman de tritocianurato de sodio 0.1 mM en presencia de nanopartículas de Ag(0) A2 y compuestos iónicos de potasio, ambos en concentración 0.1 mM, y a temperatura ambiente

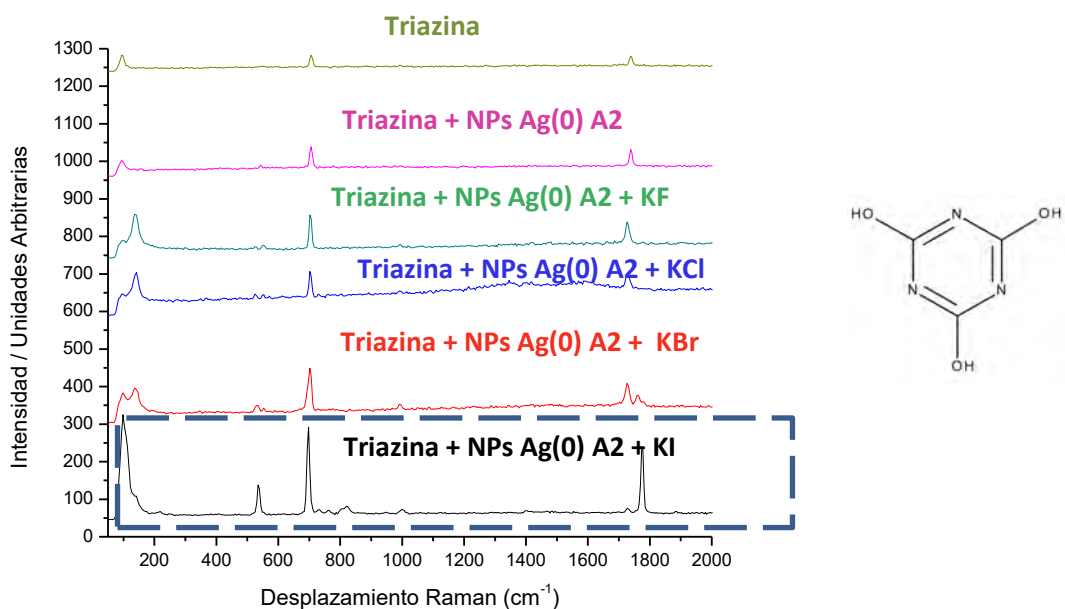
Analito base triazina: Ácido cianúrico



Gráfica 3.44 Comparativo de los espectros Raman de ácido cianúrico 0.1 mM en presencia de nanopartículas de Ag(0) coloidal A2 y compuestos iónicos de litio, ambos en concentración 0.1 mM, y a temperatura ambiente



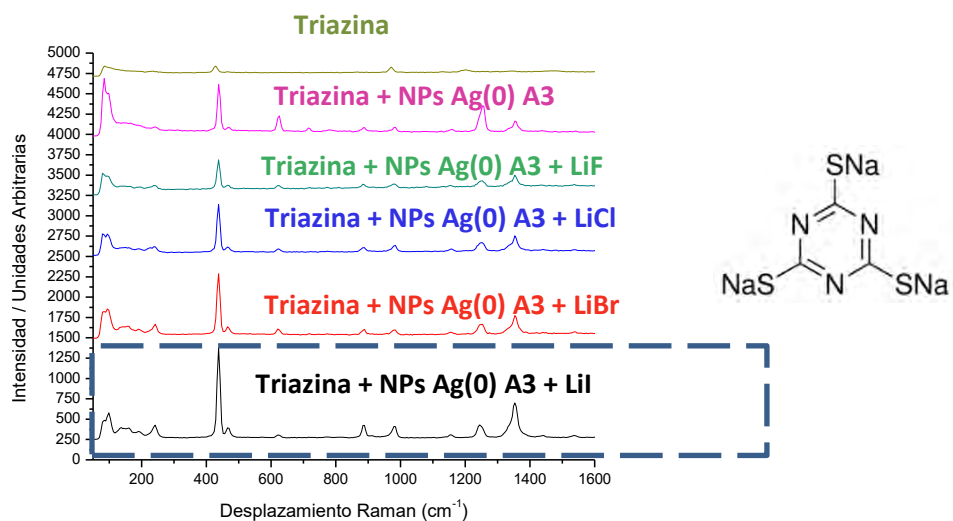
Gráfica 3.45 Comparativo de los espectros Raman de ácido cianúrico 0.1 mM en presencia de nanopartículas de Ag(0) coloidal A2 y compuestos iónicos de sodio, ambos en concentración 0.1 mM, y a temperatura ambiente



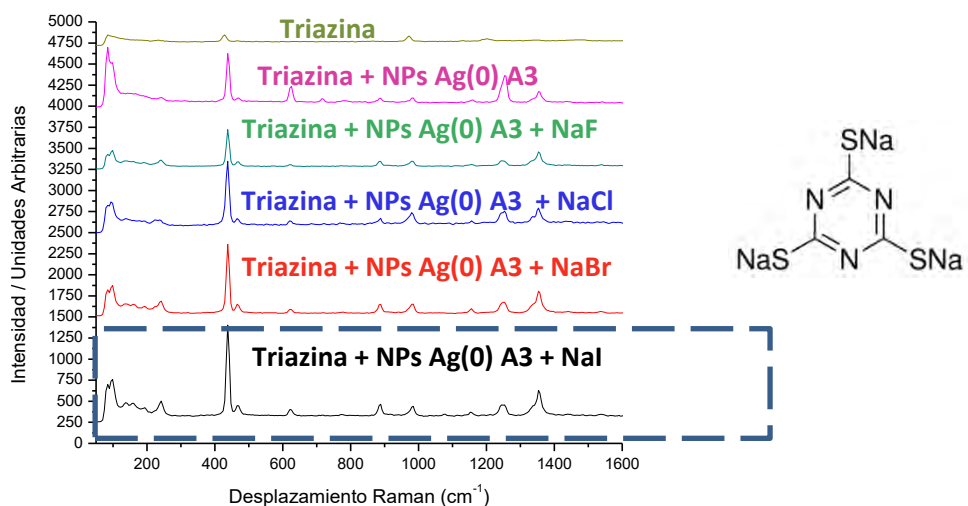
Gráfica 3.46 Comparativo de los espectros Raman de ácido cianúrico 0.1 mM en presencia de nanopartículas de Ag(0) coloidal A2 y compuestos iónicos de potasio, ambos en concentración 0.1 mM, y a temperatura ambiente

6. Estudio del efecto de compuestos iónicos sobre el estudio SERS de analitos base triazina empleando nanopartículas A3

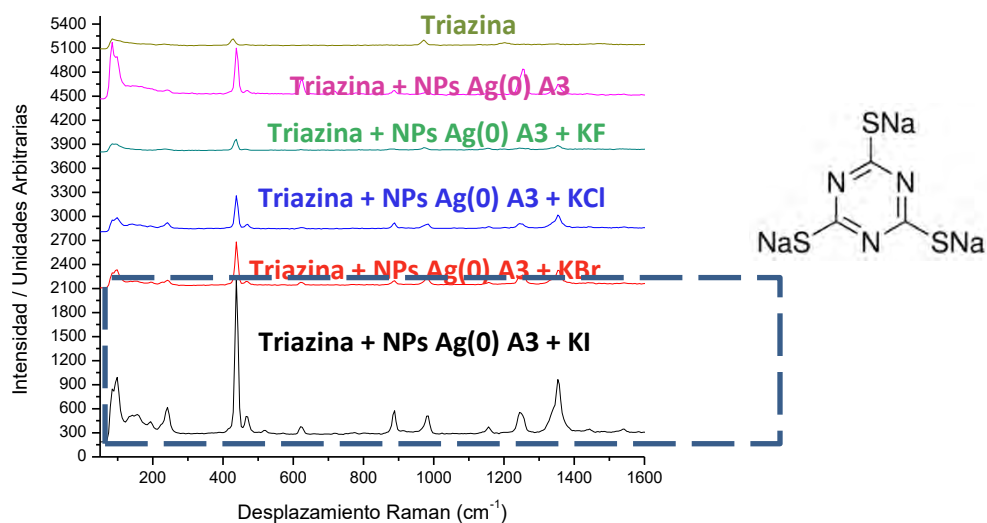
Analito base triazina: Tritiocianurato de sodio



Gráfica 3.47 Comparativo de los espectros Raman de tritiocianurato de sodio 0.1 mM en presencia de nanopartículas de Ag(0) A3 y compuestos iónicos de litio, ambos en concentración 0.1 mM, y a temperatura ambiente

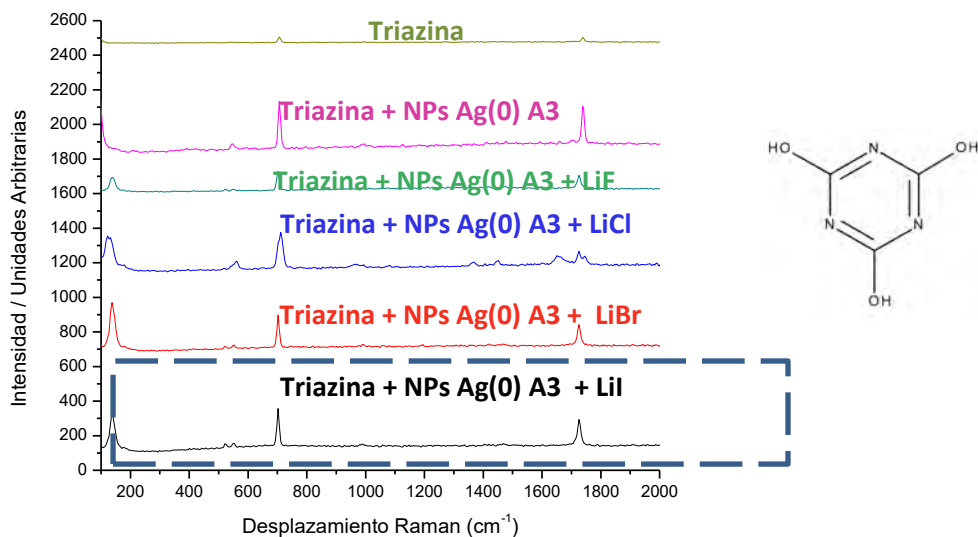


Gráfica 3.48 Comparativo de los espectros Raman de tritiocianurato de sodio 0.1 mM en presencia de nanopartículas de Ag(0) A3 y compuestos iónicos de sodio, ambos en concentración 0.1 mM, y a temperatura ambiente

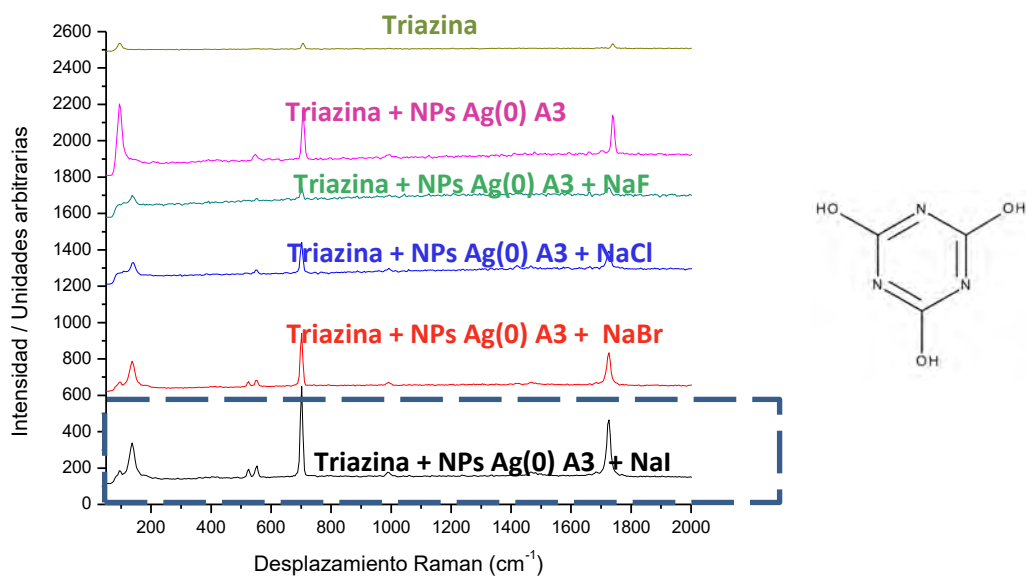


Gráfica 3.49 Comparativo de los espectros Raman de tritocianurato de sodio 0.1 mM en presencia de nanopartículas de Ag(0) A3 y compuestos iónicos de potasio, ambos en concentración 0.1 mM, y a temperatura ambiente

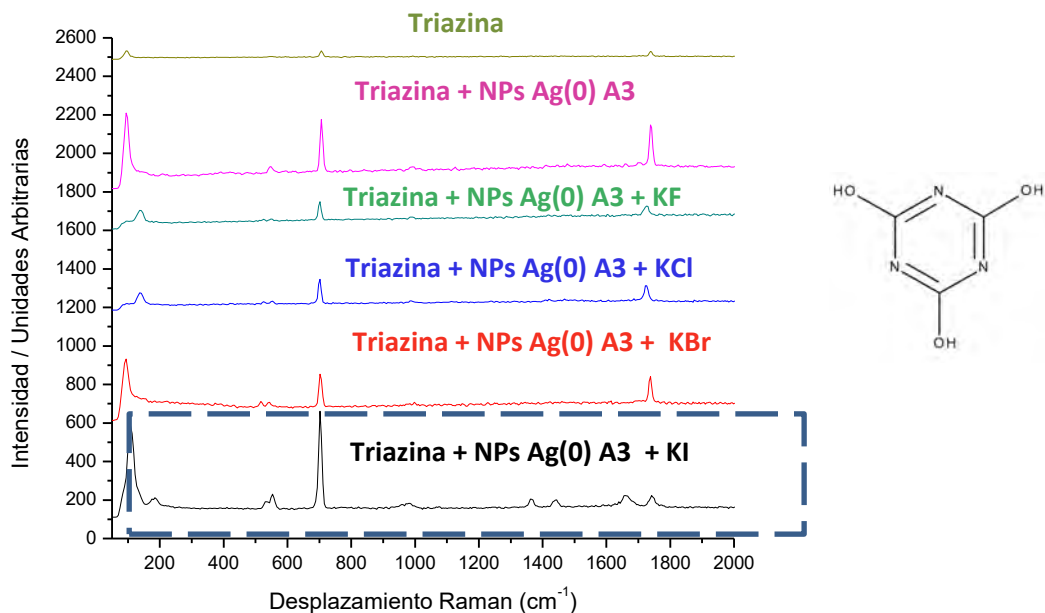
Analito base triazina: Ácido cianúrico



Gráfica 3.50 Comparativo de los espectros Raman de ácido cianúrico 0.1 mM en presencia de nanopartículas de Ag(0) coloidal A3 y compuestos iónicos de litio, ambos en concentración 0.1 mM, y a temperatura ambiente



Gráfica 3.51 Comparativo de los espectros Raman de ácido cianúrico 0.1 mM en presencia de nanopartículas de Ag(0) coloidal A3 y compuestos iónicos de sodio, ambos en concentración 0.1 mM, y a temperatura ambiente



Gráfica 3.52 Comparativo de los espectros Raman de ácido cianúrico 0.1 mM en presencia de nanopartículas de Ag(0) coloidal A3 y compuestos iónicos de potasio, ambos en concentración 0.1 mM, y a temperatura ambiente