

7/



# UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

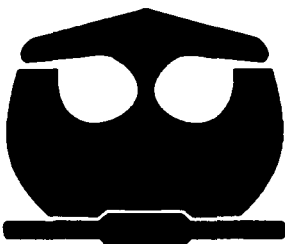
## "ESTUDIO DE LAS INTERACCIONES ENTRE ÓXIDO NÍTRICO Y NANOPARTÍCULAS DE PLATA EN DISPERSIÓN COLOIDAL"

**T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE  
INGENIERO QUÍMICO

P R E S E N T A :

**GERARDO OMAR HERNÁNDEZ  
SEGURA**



MÉXICO

EXAMENES PROFESIONALES  
FACULTAD DE QUÍMICA

2002



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:**

Dra. Silvia Elena Castillo Blum.

**VOCAL:**

Dr. David Díaz.

**SECRETARIO:**

Dr. Anatoli Iatsimirski.

**PRIMER SUPLENTE:**

M. en C. Baldomero Reyes Gómez.

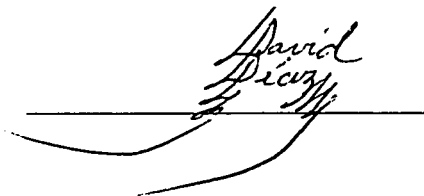
**SEGUNDO SUPLENTE:**

Dr. José Saniger Blesa.

## **SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:**

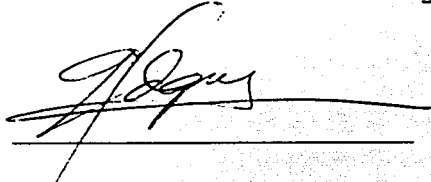
Laboratorio 213, Departamento de Química Inorgánica y Nuclear  
División de Estudios de Posgrado, Facultad de Química,  
Universidad Nacional Autónoma de México.

**Asesor:** Dr. David Díaz.



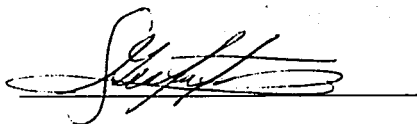
A handwritten signature in cursive script, reading "David Díaz", is written over a horizontal line.

**Supervisor Técnico:** M. en C. Geonel Rodríguez Gattorno.



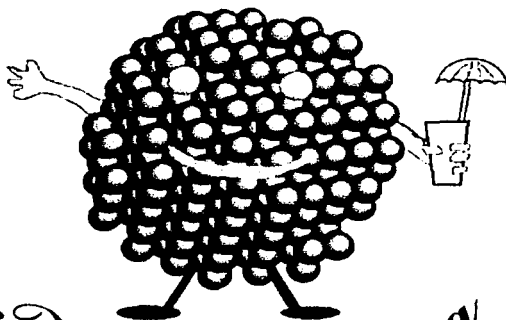
A handwritten signature in cursive script, reading "Geonel Rodríguez Gattorno", is written over a horizontal line.

**Sustentante:** Gerardo Omar Hernández Segura.



A handwritten signature in cursive script, reading "Gerardo Omar Hernández Segura", is written over a horizontal line.

*Nanolaboratorio*



*Fac. de Química*

*"Today...  
Is the first day  
of the rest of your life...  
Enjoy it!"*

*"El hombre debe llevar siempre  
lápiz y papel consigo  
para anotar las ideas repentinas.  
Aquellas que se presentan sin buscar  
son frecuentemente las más valiosas,  
y si no se recuerdan  
quizá no vuelvan a regresar."*

*"Tous les êtres humains naissent libres  
et égaux en dignité et en droits.  
Ils sont doués de raison et de conscience  
et doivent agir les uns envers les autres  
dans un esprit de fraternité."*

## DEDICATORIAS

Quisiera dedicar este trabajo a toda mi familia, especialmente a mis padres Guillermo y Estela, quienes me han brindado todo su apoyo, cariño y confianza a lo largo de mi vida. Gracias por haberme dado la gran herencia de la educación.

A mi hermana Ivonne, con quien he compartido alegrías, tristezas, juegos y peleas.

A mi abuela Aurora, quien cuidó de mí durante mi niñez y adolescencia.

A mi prima Adriana, por todos aquellos conciertos, fiestas, museos, cenas de Navidad y Año Nuevo, buenos y malos momentos que hemos pasado.

Al resto de la familia, en especial con los que convivo más y con los que paso la Navidad, el Año Nuevo y demás fiestas y festejos: mis tías Toña, Cuca, Lilia y Esther; mis tíos Nacho y Güero, y mi prima Gabriela.

En memoria de la maestra Gina, quien fue una excelente persona conmigo y con mi familia y que tuvimos el gusto de recibir uno de los regalos más valiosos que la vida nos puede dar: la amistad. Te extrañamos mucho.

A mis amigos de antaño, con quienes compartí mi adolescencia durante la secundaria y que hasta la fecha tengo la fortuna de seguir disfrutando de su amistad: Verónica, Israel, Lourdes, Roberto y Estela, además de sus respectivas familias.

A mis amigas de Prepa 9, con quienes pasé y disfruté parte de mi adolescencia: Teresa, Marisela, Socorro y Laura.

Con el afecto que ellos se imaginan, mis amigos y cuates de la Facultad, con los que compartí salones, libros, experimentos, clases, exámenes, fiestas, conciertos masivos, comidas, desvelos, ayunos, alegrías, tristezas, logros y fracasos: Bona, Lucy, Vero, Ara, Rosalía, Marianet, Juancho, Jorge, Lety, Vanessa, Ailí, Blanca; mis amigos de primer semestre: Luisito y Cielo; ¡ah! y los que olvidé mencionar.

A Rodolfo, por apoyarme en los malos momentos y por todas esas largas pláticas que nos hemos aventado.

A los profesores del CENLEX-Zacatenco, de quienes he recibido los conocimientos de los idiomas que me permitieron realizar este trabajo de tesis, muy especialmente a los profesores de inglés: Irma, Rafael, Julieta, Rosalinda, Magdalena Reyes y Alejandra Salvador; y además los profesores de francés: Lilián, Claudia, José, Carmen y Rosalinda. Gracias por su enorme paciencia y ayuda.

A todas esas personas que con su amistad me han brindado su apoyo y confianza: Alma, Lulú Romero y Lulú Zatto.

A las maestras Ma. Elena y Angelita, por brindarme sus valiosos consejos y enseñanzas.

A los vecinos del laboratorio 214 con quienes me he reído y he pasado ratos agradables.

A Luis, América y los que habitan el laboratorio 213, especialmente con quienes he tenido mayor convivencia: Geonel, David, Lupita y Baldo.

A todos aquellos que han luchado con honestidad para conservar y defender nuestra querida universidad, para que sea una realidad el lema: *"Por mi raza hablará el espíritu"*.

Y para terminar, cito algunas palabras de los zapatistas, quienes le han dado a México un claro ejemplo para luchar y defender los derechos humanos más elementales:

*"Una guerra no se derrota con iniciativas de guerra, se derrota con iniciativas de paz y para preparar esas iniciativas de vida nos encerramos en nosotros mismos y levantamos entonces el arma del silencio"*.

## AGRADECIMIENTOS

A Dios, por iluminar mi entendimiento y por permitirme llegar a donde estoy.

A mi familia y amigos, por echarme porras.

A Geonel, por su gran ayuda, enorme paciencia y sus invaluable comentarios y aportaciones durante el desarrollo de este trabajo.

A David por asesorarme y revisar éste trabajo de investigación.

A América, por sus comentarios y revisar ésta tesis.

Al Dr. Campero, por sus valiosos comentarios.

A mi hermana Ivonne, por ayudarme a tomar las fotografías de las dispersiones coloidales y de los gases.

A Adriana, por el dibujo que está al inicio.

A Roberto, por realizar algunos de los dibujos incluidos en mi tesis.

A Estela, por ayudarme a refinar los últimos detalles.

A Alberto, por armar y actualizar la computadora en la que hice este trabajo.

A Lupita y Luis, por "echarme la mano" cuando más lo necesité.

A los que integran mi jurado: Baldo, Anatoli y Silvia por sus comentarios y revisar mi tesis.

Al Subprograma 127, por el apoyo económico recibido durante la realización de ésta investigación.

A los profesores de la Facultad de Química, de quienes recibí los conocimientos para lograr alcanzar ésta meta.

Y a la UNAM, "*mi alma mater*" por darme la oportunidad de llegar a ser un profesionalista.

Gracias por todo...

# ÍNDICE



# ÍNDICE

	Pág.
<b>Abreviaturas</b>	1
<b>Introducción</b>	2
<b>1. Antecedentes</b>	5
1.1. Óxidos de nitrógeno	5
1.1.1. Propiedades de los NO <sub>x</sub>	6
1.1.1.1. Óxido nitroso	6
1.1.1.2. Óxido nítrico	6
1.1.1.3. Dióxido de nitrógeno y tetróxido de dinitrógeno	8
1.1.2. Propiedades físicas	10
1.1.3. Propiedades químicas	10
1.1.3.1. Óxido nitroso	10
1.1.3.2. Óxido nítrico	11
1.1.3.3. Dióxido de nitrógeno y tetróxido de dinitrógeno	12
1.1.4. Reacciones químicas de los NO <sub>x</sub> en la atmósfera	13
1.1.5. Efectos dañinos de los NO <sub>x</sub>	15
1.2. Plata	17
1.2.1. Propiedades físicas y químicas	17
1.2.2. Producción y aplicaciones	18
1.2.3. Plasmones de superficie y respuesta óptica	20
1.2.4. Reducción de los NO <sub>x</sub> empleando Ag	22
1.3. Dimetilsulfóxido	23
1.4. Coloides	26

	Pág.
<b>1.5. Sistemas nanoestructurados</b>	<b>27</b>
1.5.1. Nanopartículas	29
1.5.1.1. Propiedades de nanopartículas	30
1.5.1.2. Preparación de nanopartículas	31
<b>2. Planteamiento del problema y objetivos</b>	<b>33</b>
<b>3. Parte experimental</b>	<b>34</b>
3.1. Material	34
3.2. Reactivos	34
3.3. Equipo	34
3.4. Metodología	35
3.4.1. Síntesis de nanopartículas de Ag <sup>0</sup> en H <sub>2</sub> O	35
3.4.2. Síntesis de nanopartículas de Ag <sup>0</sup> en DMSO	36
3.4.3. Síntesis de NO	39
3.4.4. Síntesis de NO <sub>2</sub> / N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	40
3.4.5. Síntesis de N <sub>2</sub> O	42
3.4.6. Interacciones entre NO y las dispersiones coloidales de Ag <sup>0</sup>	43
<b>4. Resultados y discusión</b>	<b>44</b>
4.1. Respuesta óptica de los gases	44
4.2. Respuesta óptica de los gases disueltos en H <sub>2</sub> O	47
4.3. Respuesta óptica de los gases disueltos en DMSO	50
4.4. Respuesta óptica de las interacciones entre NO y nanopartículas de Ag <sup>0</sup>	53
<b>5. Conclusiones</b>	<b>60</b>
<b>6. Referencias</b>	<b>61</b>
<b>Anexos</b>	<b>65</b>
Cartel del presente trabajo presentado en el Subprograma 127	66
Artículo: " <i>Metallic Nanoparticles from Spontaneous Reduction of Silver (I) in DMSO. Interaction between Nitric Oxide and Silver Nanoparticles</i> "	68

# ABREVIATURAS

**ABREVIATURAS**

A = absorbancia

Å = amstrongs ( $10^{-10}$  m)

bulk = material en su forma macrocristalina

Cit = ion citrato ( $C_6H_5O_7^{3-}$ )

Cu-ZMS-5 = zeolita intercambiada con cobre

DMF = N,N-dimetilformamida

DMSO = dimetilsulfóxido

$E^0$  = potencial estándar de reducción a 25°C

ENH = electrodo normal de hidrógeno

ethex = ion 2-etilhexanoato ( $C_8H_{15}O_2^-$ )

h = constante de Plank ( $6.62618 \times 10^{-34}$  J·s)

HC = hidrocarburo

HR-TEM = High Resolution Transmission Electron Microscopy (Microscopía de Transmisión Electrónica de Gran Resolución)

IR = infrarrojo

K = constante de disociación

$\lambda$  = longitud de onda

$\nu$  = frecuencia

nm = nanómetros ( $10^{-9}$  m)

NO<sub>x</sub> = óxidos de nitrógeno

O<sub>3</sub> = ozono

SO<sub>x</sub> = óxidos de azufre

S/V = relación superficie/volumen

UV-vis = ultravioleta-visible

Z = cualquier especie como polvo, partículas suspendidas, etc.

# INTRODUCCIÓN

## INTRODUCCIÓN

En éste trabajo, se estudiaron las interacciones entre el óxido nítrico (NO) y las nanopartículas de plata (Ag) en dispersión coloidal, preparadas en dos disolventes: agua (H<sub>2</sub>O) y dimetilsulfóxido (DMSO), en una concentración inicial del orden de 10<sup>-4</sup> M.

La idea es utilizar un metal noble abundante en México, como la plata, de la cual la mayor parte se exporta a granel y no es aprovechado su potencial tecnológico en nuestro país. Se trata de un material de bajo costo y de fácil adquisición en México, comparativamente con otros metales. A partir de la plata, se propone preparar dispersiones coloidales que contienen nanopartículas de éste metal y estudiar sus interacciones con uno de los principales contaminantes de la atmósfera: el NO. Éste gas es el precursor de los demás óxidos de nitrógeno (NO<sub>x</sub>) en la atmósfera y contribuye en parte a la formación de ozono (O<sub>3</sub>), la lluvia ácida y el smog, fenómenos que afectan severamente la producción agrícola y forestal mundial, y sobretodo a la salud humana<sup>[1]</sup>.

La mayor fuente de contaminación por NO<sub>x</sub> proviene de los procesos de combustión, especialmente en los automóviles. Por ello, se han empleado métodos de control para reducir la emisión de ciertos contaminantes a la atmósfera, en especial para los NO<sub>x</sub>, utilizando los convertidores catalíticos en los automóviles que contienen óxidos metálicos como de vanadio, titanio y otros metales que son poco abundantes en nuestro país, lo que los hace costosos<sup>[2]</sup>.

La eficiencia de la reacción entre el NO y las nanopartículas de plata en dispersión coloidal depende de las características superficiales de las nanopartículas de éste metal, ya que su relación superficie/volumen es muy grande, en comparación con el mismo material en forma macrocristalina. Así por ejemplo, para una dispersión coloidal de plata cuya concentración es de 1x10<sup>-4</sup> M, con una distribución de tamaño de partícula centrada en 4.46 nm ± 1.2 nm, la relación S/V = 1.1x10<sup>8</sup> m<sup>-1</sup>, mientras que para una cantidad equivalente de Ag macrocristalina la relación S/V = 6.5x10<sup>3</sup> m<sup>-1</sup>.

De los métodos conocidos para la preparación de sistemas de nanopartículas, la preparación de dispersiones coloidales constituye una vía muy rápida, sencilla y

accesible en cualquier laboratorio, pues no exige del uso de equipamiento especial y facilita la caracterización de los materiales obtenidos mediante métodos espectrales comunes para los químicos, por ejemplo, la espectroscopía UV-visible.

En el grupo de trabajo del Dr. Díaz se dispone de una metodología propia y original para la síntesis de nanopartículas de plata en dispersión coloidal, cuyo diámetro es aproximadamente de 5 nm y distribución de tamaños muy estrechos<sup>[3]</sup>. Éstas nanopartículas fueron preparadas en dimetilsulfóxido (DMSO), además se han caracterizado previamente con las técnicas de HR-TEM y UV-visible<sup>[3]</sup>.

El estudio se llevó a cabo, empleando la espectroscopía de absorción electrónica en la región UV-visible.

En la primera sección, se presentan los cuatro principales NO<sub>x</sub> que contaminan el ambiente, sus características moleculares, propiedades físicas y químicas, además de sus reacciones químicas en la atmósfera, haciendo hincapié en la formación de NO durante el ciclo del nitrógeno en el ambiente, por ser el objeto de estudio en el desarrollo de éste trabajo. También se menciona su toxicidad al medio ambiente y a la salud humana.

En la segunda sección, se muestran algunas de las propiedades físicas y químicas más importantes de la plata, sus usos cotidianos y su producción a nivel mundial, resaltando los principales yacimientos de plata en nuestro país, siendo México el primer productor en el mundo y sin embargo, no se aprovecha su potencial tecnológico. Además se presenta la respuesta óptica de éste metal en dispersiones coloidales que contienen nanopartículas en la región UV-vis y algunos estudios que contemplan la aplicación de la plata en el campo de la catálisis, para la reducción de los NO<sub>x</sub>, en especial para el NO.

En la tercera sección, se mencionan algunas de las propiedades físicas del DMSO, algunas de sus características y su aplicación en la preparación de nanopartículas en dispersión coloidal. Además, se describe una propuesta del mecanismo de reacción para la reducción del ion Ag<sup>+</sup> de la sal 2-etilhexanoato de plata [Ag(ethex)] en DMSO. Asimismo, se hace una breve descripción de algunos de los complejos Ag<sup>I</sup>(DMSO)<sub>n</sub> reportados en la literatura.

En la cuarta sección, en forma general se mencionan las características y propiedades de los coloides y su clasificación de acuerdo a la naturaleza de las fases que los integran.

En la quinta sección, se describen las características y propiedades fisicoquímicas de los materiales nanoestructurados, sus aplicaciones, así como su obtención a través de un método sencillo y práctico que es la preparación de dispersiones coloidales.

En la parte experimental se hace una descripción de las condiciones experimentales, así como del material, equipo y reactivos empleados para la preparación de nanopartículas de plata en dispersiones coloidales de H<sub>2</sub>O y DMSO, la síntesis de NO, NO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> y N<sub>2</sub>O secos y sobretodo las interacciones entre las dispersiones de plata mencionadas y el NO seco.



# ANTECEDENTES

## 1. ANTECEDENTES

### 1.1. Óxidos de nitrógeno

El nitrógeno forma multitud de óxidos comunes:  $N_2O$ ,  $NO$ ,  $NO_2$ ,  $N_2O_3$ ,  $N_2O_4$  y  $N_2O_5$ . Estos óxidos de nitrógeno ( $NO_x$ ) se encuentran en la atmósfera, destacando el óxido nitroso ( $N_2O$ ), el dióxido de nitrógeno ( $NO_2$ ) y el óxido nítrico ( $NO$ ). Éste último, es un gas que tiene especial interés porque es el responsable de la formación de los demás  $NO_x$  en la atmósfera, y contribuye a la formación del ozono, del smog y la lluvia ácida<sup>[1]</sup>.

Cada uno de estos óxidos es termodinámicamente inestable. Sin embargo, su existencia se debe a que su velocidad de descomposición es muy lenta. En la tabla 1, se presentan los  $NO_x$  que más contaminan la atmósfera, así como algunas de sus propiedades<sup>[4]</sup>.

Tabla 1. Óxidos de nitrógeno.

Fórmula	Nombre	Estructura*	Propiedades
$N_2O$	óxido nitroso	$\begin{array}{c} N - N - O \\ \text{lineal} \end{array}$	gas incoloro, de olor dulce, isoelectrónico a $CO_2$ , $N_3^-$ y $NO_2^+$
$NO$	óxido nítrico	$\begin{array}{c} N - O \\ \text{lineal} \end{array}$	gas incoloro, inodoro, paramagnético
$NO_2$	dióxido de nitrógeno	$\begin{array}{c} O & N & O \\ & \diagdown & / \\ & N & \\ & / & \diagdown \\ O & & O \end{array}$ planar	gas café-rojizo, olor picante e irritante, paramagnético.
$N_2O_4$	tetróxido de dinitrógeno	$\begin{array}{c} O & & O \\ & \diagdown & / \\ & N & - & N & \\ & / & \diagdown & / & \diagdown \\ O & & O & & O \end{array}$ planar	gas incoloro, inodoro, diamagnético.

\*En las páginas subsiguientes se muestran las estructuras canónicas correspondientes, cuando éstas son posibles.

### 1.1.1. Propiedades de los NO<sub>x</sub>

#### 1.1.1.1. Óxido nitroso

El N<sub>2</sub>O, es un gas incoloro, de olor y sabor dulce, poco reactivo. En condiciones normales de presión y temperatura, la molécula es lineal e isoelectrónica a CO<sub>2</sub>, N<sub>3</sub><sup>-</sup> y NO<sub>2</sub><sup>+</sup>. Los átomos están dispuestos en forma asimétrica, con una longitud de enlace N-N de 1.13 Å y una longitud de enlace N-O de 1.19 Å. Estos valores indican un orden de enlace N-N de 2.73 y un orden de enlace N-O de 1.61<sup>[5]</sup>.

El N<sub>2</sub>O se puede representar simplemente, como una molécula que resuena entre dos estructuras de Lewis, una que contiene un doble enlace N-O y un doble enlace N-N y la otra, con un enlace sencillo N-O y un tripe enlace N-N (véase la figura 1). Éste compuesto tiene un momento dipolar de 0.166 D y una constante dieléctrica de 1.001<sup>[6]</sup>.

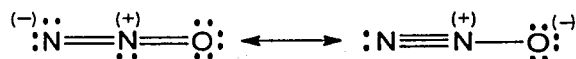
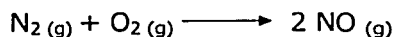


Figura 1. Estructuras canónicas de la molécula de N<sub>2</sub>O.

#### 1.1.1.2. Óxido nítrico

El NO es el óxido de nitrógeno más sencillo en cuanto a composición. Es un gas incoloro e inodoro en condiciones normales de presión y temperatura. Éste compuesto se produce en forma natural durante la descomposición de proteínas en ciertos procesos biológicos desarrollados en el suelo, durante los fenómenos atmosféricos como las descargas eléctricas, la actividad volcánica, la oxidación del NH<sub>3</sub> y en las reacciones fotoquímicas entre el N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> y otros NO<sub>x</sub><sup>[1]</sup>. Las fuentes artificiales de NO incluyen la combustión de combustibles fósiles que contienen compuestos nitrogenados, y la reacción entre N<sub>2</sub> y O<sub>2</sub> en los motores de automóviles a temperaturas altas<sup>[7]</sup>:



La molécula de NO tiene un orden de enlace de 2.5 (véase la figura 2) y la longitud de enlace entre los átomos de nitrógeno y oxígeno es de 1.14 Å, valor intermedio entre los de 1.18 Å para enlace doble y de 1.06 Å para triple enlace. La distancia intermolecular N-O es de 2.38 Å. La molécula es lineal y paramagnética, debido a que tiene un electrón desapareado en su estructura, con una ligera tendencia a asociarse. Normalmente se le representa con las estructuras canónicas de la figura 3. Su constante dieléctrica es de 0.2, el momento dipolar de 0.153 D y la energía de disociación de 6.30 eV<sup>[5,6]</sup>.

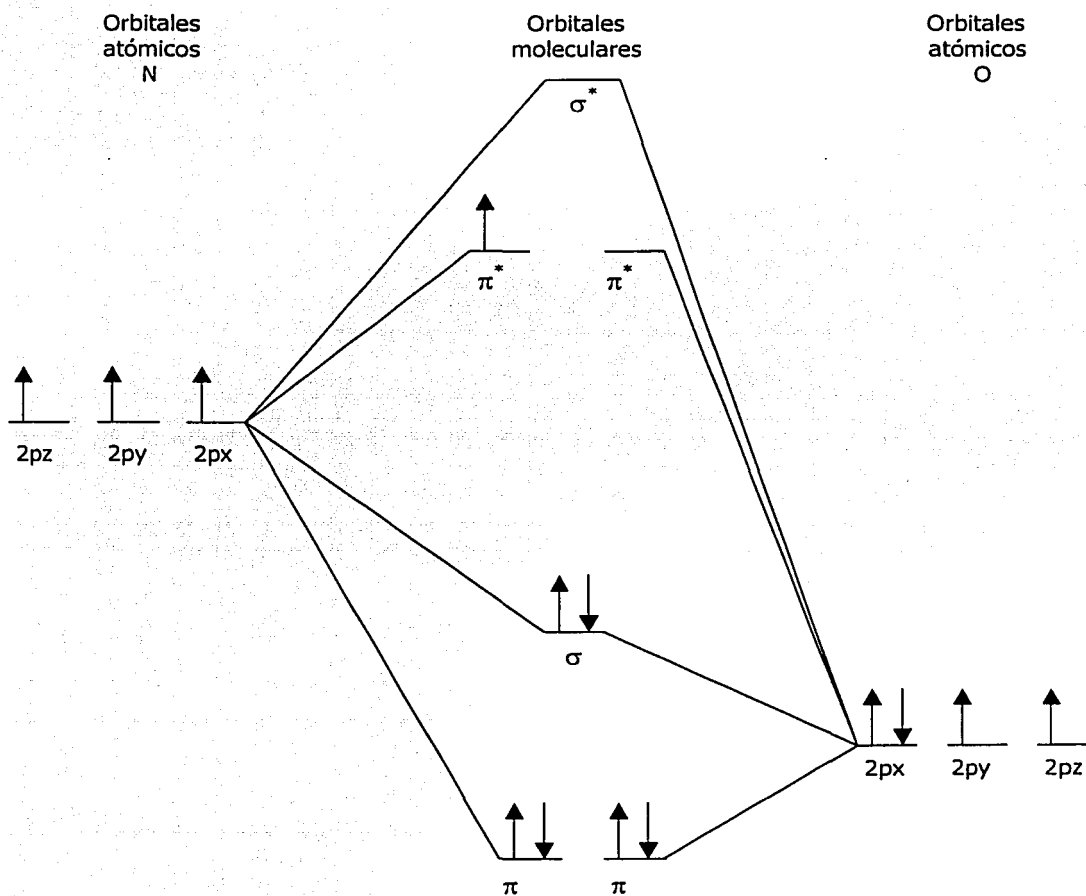


Figura 2. Diagrama de orbitales moleculares de la molécula de NO.

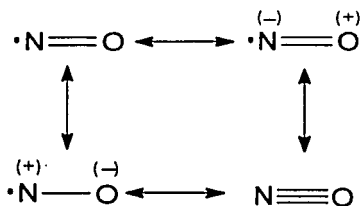
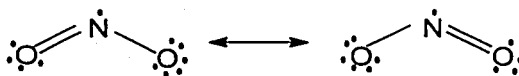


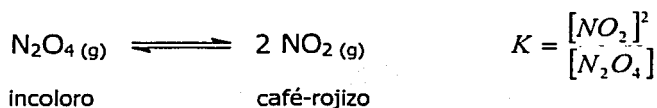
Figura 3. Estructuras canónicas de la molécula de NO.

### 1.1.1.3. Dióxido de nitrógeno y tetróxido de dinitrógeno.

El NO<sub>2</sub> es un gas bastante reactivo, muy tóxico y corrosivo, de color café-rojizo y de olor picante y sofocante. La molécula es plana con forma de "V", cuyo ángulo N-O-N es de 134.3°. Debido a que el NO<sub>2</sub> tiene un electrón desapareado, es paramagnético. Para ésta molécula, el orden de enlace O-N es de 1.5, con una longitud de enlace de 1.197 Å y con momento dipolar de 0.39 D<sup>[5,6]</sup>. Sus estructuras canónicas se presentan en la figura 4.

Figura 4. Estructuras canónicas de la molécula de NO<sub>2</sub>.

El NO<sub>2</sub> coexiste en un estado de equilibrio dinámico con su dímero. Las temperaturas bajas favorecen la formación del N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, el cual es incoloro y diamagnético, en tanto que las temperaturas altas promueven la formación de NO<sub>2</sub>:



El valor de la constante de disociación  $K$ , a  $30^{\circ}\text{C}$  es de  $1.4 \times 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$ , mientras que la energía de disociación es de  $57 \text{ KJ/mol}^{[8]}$ .

La molécula de  $\text{N}_2\text{O}_4$  es plana con un ángulo O-N-O de  $135^{\circ}$  y una longitud de enlace N-N anormalmente larga (y por lo tanto, débil), con un valor de  $1.75 \text{ \AA}$ , mientras que el enlace N-O es de  $1.12 \text{ \AA}$ . La constante dieléctrica es de 2.42 y su momento dipolar es de  $0.55 \text{ D}^{[5-6,8]}$ . Las estructuras canónicas se presentan en la figura 5.

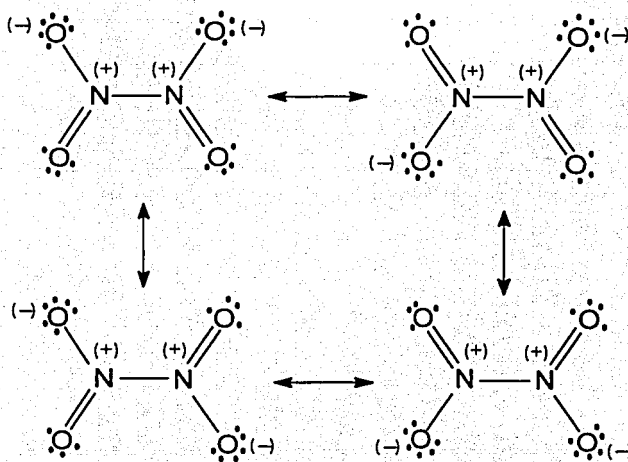


Figura 5. Estructuras canónicas de  $\text{N}_2\text{O}_4$ .

### 1.1.2. Propiedades físicas de los NO<sub>x</sub>

Las propiedades físicas más importantes de los principales NO<sub>x</sub>, se enlistan en la siguiente tabla<sup>[6,8-10]</sup>.

Tabla 2. Propiedades físicas de los NO<sub>x</sub>.

Propiedad	N <sub>2</sub> O	NO	NO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
Masa molar (g/mol)	44.01	30.01	46.01	92.01
Punto de fusión (°C)	-90.86	-163.6	e	-11.20 <sup>e</sup>
Punto de ebullición (°C)	-88.48	-151.8	e	21.15 <sup>e</sup>
Temperatura crítica (°C)	36.50	-94.00	158.20	-114.95
Presión crítica (atm)	71.70	65.00	100.0	99.96
Densidad crítica (g/cm <sup>3</sup> )	0.452	0.520	0.557	0.570
Entalpía de fusión (Kcal/mol)	1.563	0.549	e	3.502 <sup>e</sup>
Entalpía de vaporización (Kcal/mol)	3.986	3.292	e	30.96 <sup>e</sup>
Entalpía de formación a 25°C (Kcal/mol)	19.61	21.57	7.93	2.19
Entropía de formación a 25°C (cal/mol°C)	52.52	50.347	57.35	72.70
Energía libre de formación a 25°C (Kcal/mol)	24.90	20.69	12.26	23.38
Capacidad calorífica a 25°C (cal/mol°C)	9.190	7.133	8.890	18.47
Densidad a 1 atm y 25°C (g/L)	1.799	1.227	1.881	3.763
Momento dipolar a 25°C (D)	0.166	0.153	0.390	0.550
Constante dieléctrica a 20°C	1.001	0.200	e	2.420 <sup>e</sup>
Solubilidad en agua a 20°C (g de gas/100 g H <sub>2</sub> O)	0.12110	0.00618	d	d

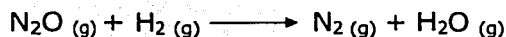
<sup>e</sup>El N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> y NO<sub>2</sub> reaccionan rápidamente con H<sub>2</sub>O para formar HNO<sub>3</sub>.

<sup>e</sup>Los datos son de equilibrio de la mezcla N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> y NO<sub>2</sub>.

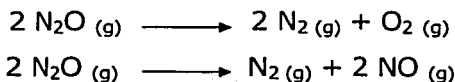
### 1.1.3. Propiedades químicas de los NO<sub>x</sub>

#### 1.1.3.1. Óxido nitroso

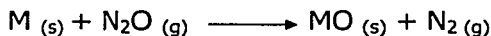
Comparado con otros NO<sub>x</sub>, el N<sub>2</sub>O es poco reactivo. Es inerte frente a los halógenos y metales alcalinos, a temperatura ambiente. Sin embargo, con H<sub>2</sub> puede reaccionar explosivamente:



El  $\text{N}_2\text{O}$  puede descomponerse térmicamente en sus elementos, o bien produciendo  $\text{N}_2$  y  $\text{NO}$ , en un intervalo de temperatura de 585 a 850°C, de la siguiente manera:

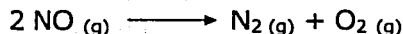


Aquellos metales cuyos óxidos tienen altos calores de formación y elementos tales como el azufre, fósforo y carbono, pueden arder en presencia de éste gas<sup>[6]</sup>:

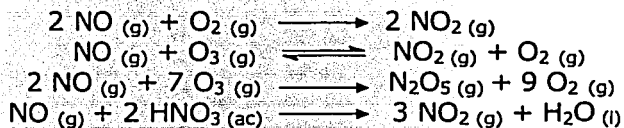


### 1.1.3.2. Óxido nítrico

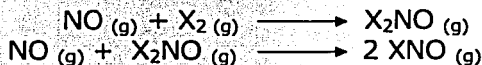
El  $\text{NO}$  puede descomponerse térmicamente en sus elementos en un intervalo de temperatura que va de 1130 a 1330°C:



Una de las reacciones más importantes del  $\text{NO}$  es la de oxidación con  $\text{O}_2$ ,  $\text{O}_3$  y  $\text{HNO}_3$ :



Reacciona también con los halógenos así como con compuestos halogenados:



Puede reaccionar con los óxidos de azufre ( $\text{SO}_x$ ) para formar  $\text{H}_2\text{SO}_4$  en presencia de  $\text{H}_2\text{O}$ :

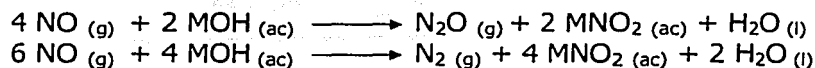




Reacciona con compuestos que contienen nitrógeno como  $\text{NH}_3$  para producir  $\text{N}_2$ :



Además, puede reaccionar con hidróxidos de los metales alcalinos para formar  $\text{N}_2\text{O}$  y  $\text{N}_2$ <sup>[6]</sup>:

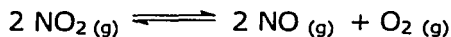


### 1.1.3.3. Dióxido de nitrógeno y tetróxido de dinitrógeno

El  $\text{NO}_2$  no existe en estado puro en condiciones atmosféricas, ya que coexiste en equilibrio con su dímero, el  $\text{N}_2\text{O}_4$ :



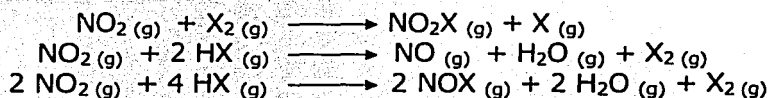
La descomposición térmica completa del  $\text{NO}_2$  ocurre arriba de  $600^\circ\text{C}$ :

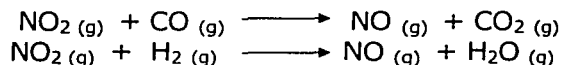


La reacción de hidrólisis de éste gas produce  $\text{HNO}_3$  y  $\text{HNO}_2$ :



Reacciona con moléculas diatómicas, como los halógenos ( $\text{X}_2$ ), halogenuros de hidrógeno ( $\text{HX}$ ),  $\text{CO}$  e  $\text{H}_2$ <sup>[6]</sup>:





### 1.1.4. Reacciones químicas de los $\text{NO}_x$ en la atmósfera

El incremento de las emisiones de contaminantes a la atmósfera como son el monóxido de carbono (CO), los hidrocarburos (HC) y los óxidos de nitrógeno ( $\text{NO}_x$ ), se ha convertido en un serio problema ambiental debido a que generan el efecto invernadero, el smog, el  $\text{O}_3$  y la lluvia ácida. Los métodos de control existentes que disminuyen las emisiones de estos contaminantes, son efectivos para la reducción de los HC y CO, pero no lo son para los  $\text{NO}_x$  debido a la presencia de vapor de  $\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{SO}_x$  que a esas condiciones, reaccionan con ellos. Además, la cantidad de  $\text{O}_2$  disponible es la necesaria para llevar a cabo la reacción de combustión, y no permite una reacción de reducción eficiente de los  $\text{NO}_x$ <sup>[11]</sup>. Las principales especies reactivas en la tropósfera de los  $\text{NO}_x$  son el NO y  $\text{NO}_2$ , aunque también participan especies como el  $\text{HNO}_3$ . Sin embargo, el  $\text{NO}_2$  y el  $\text{HNO}_3$  pueden generar NO y éste a su vez puede generar los dos anteriores, creándose así un ciclo<sup>[1]</sup>. Véase la figura 6.

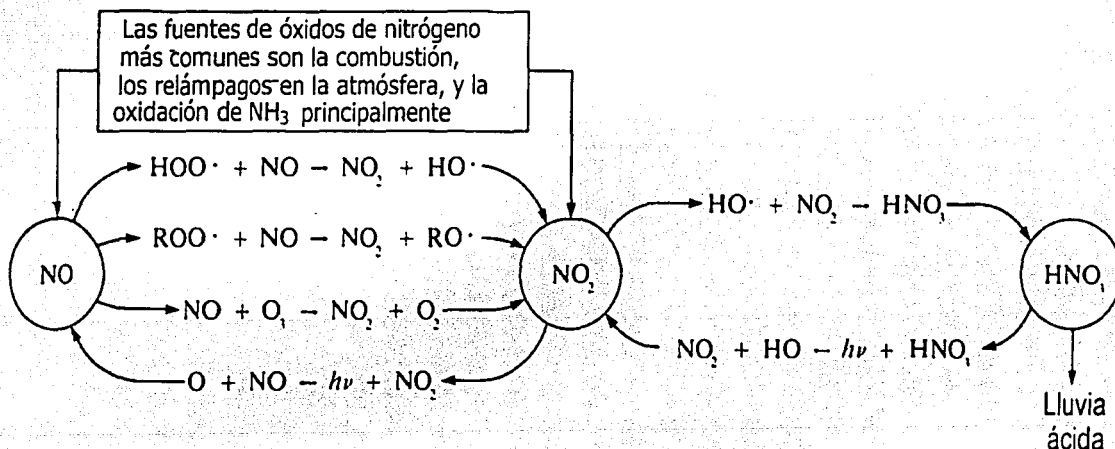
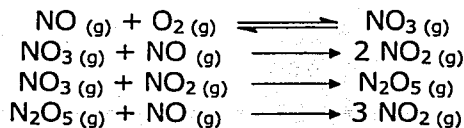


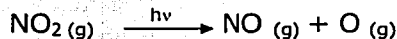
Figura 6. Reacciones principales de NO,  $\text{NO}_2$  y  $\text{HNO}_3$  en la atmósfera.

Como ya se mencionó, una de las reacciones más importantes del NO es la oxidación, a partir del O<sub>2</sub>, produciéndose NO<sub>2</sub>.

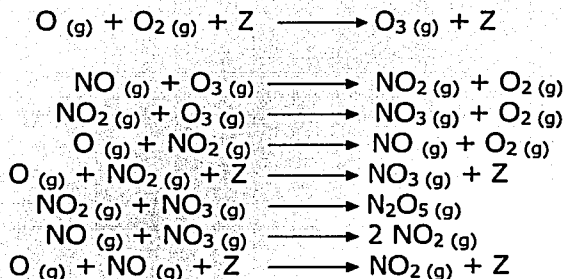
No obstante, existe un mecanismo alterno, que involucra especies como NO<sub>3</sub>, y N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>:



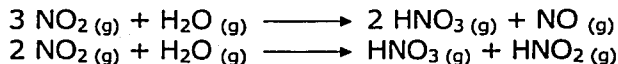
El NO<sub>2</sub> es muy reactivo, y absorbe a lo largo del espectro UV-vis. En la tropósfera penetra la radiación UV-vis, por lo que ocurre la reacción de fotodisociación a longitudes de onda menores a 398 nm:



Ésta reacción da lugar a las siguientes reacciones que involucran a otras especies como el ozono<sup>[12]</sup>:



Finalmente el NO<sub>2</sub> es removido de la atmósfera como HNO<sub>3</sub> y HNO<sub>2</sub> cuando las condiciones atmosféricas permiten la formación fotoquímica del smog. En ésta etapa es donde ocurre la fijación del nitrógeno a su ciclo biológico<sup>[13]</sup>. Véase la figura 7.



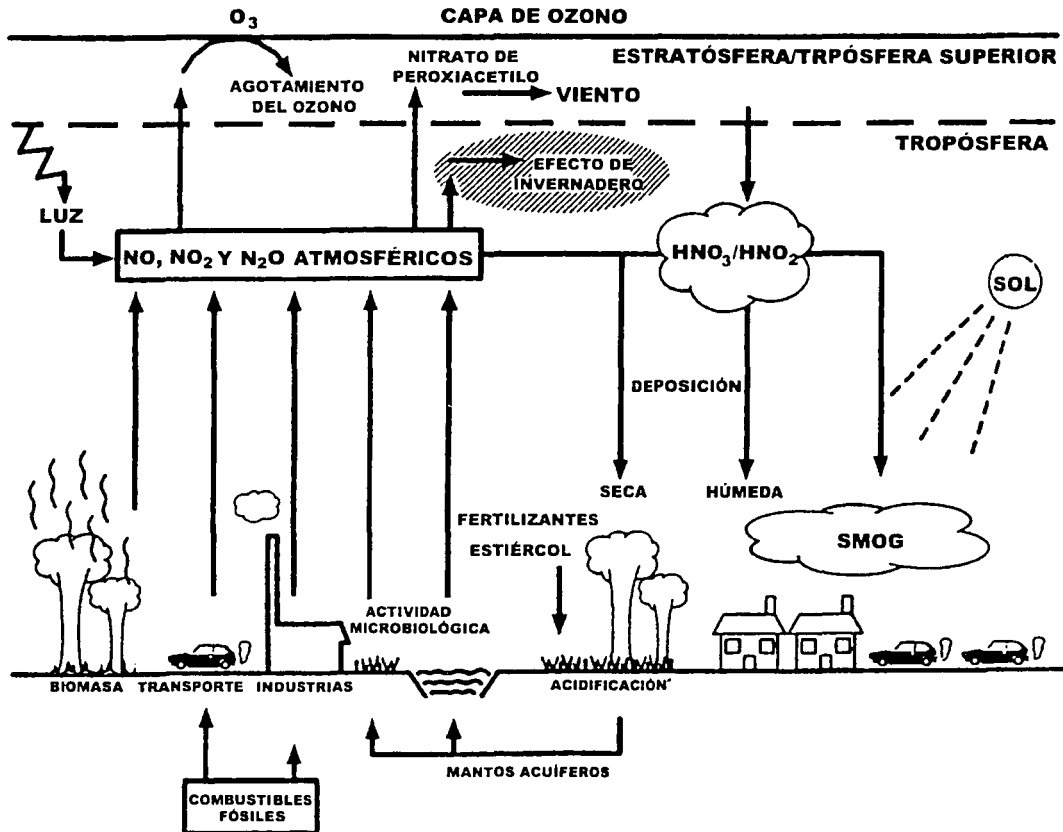


Figura 7. Formación del NO durante el ciclo del nitrógeno en el ambiente.

### 1.1.5. Efectos dañinos de los NO<sub>x</sub>

Conocido también como gas hilarante, el N<sub>2</sub>O al ser inhalado en pequeñas cantidades, tiene un efecto embriagador acompañado a menudo de una risa convulsiva. En mayores cantidades, actúa como narcótico, ya que induce la inconciencia. Por ello, se suministra como anestésico mezclado con O<sub>2</sub>, particularmente en odontología para realizar operaciones breves. Sin embargo, si se emplea por periodos prolongados, puede provocar la muerte<sup>[5]</sup>.

Por otro lado, el NO es bioquímicamente menos reactivo y menos tóxico que el NO<sub>2</sub>. Sin embargo, sus efectos en la salud humana son semejantes a los provocados por el CO y los nitritos, ya que ataca la hemoglobina y reduce la eficiencia del transporte de O<sub>2</sub> en la sangre. Normalmente la concentración de NO en la atmósfera es menor que la de CO, así que sus efectos en la hemoglobina son menores. Además, provoca bronquitis, neumonía, susceptibilidad a infecciones virales, irritación en los ojos y de las vías respiratorias así como alteraciones del sistema inmunológico.

No obstante, el NO<sub>2</sub>, que es el producto de oxidación del NO, es mucho más tóxico. Una exposición de 50-100 ppm causa irritación en las mucosas nasales, en un periodo de 6 a 8 semanas. De 150-200 ppm, causa bronquitis en un periodo de 3 a 5 semanas. Una exposición de 500 ppm o más, en un periodo de 2 a 10 días, causa la muerte.

Los efectos dañinos del NO y NO<sub>2</sub> en las plantas son muy evidentes. Una exposición de 10 ppm de NO, causa una disminución del proceso de la fotosíntesis, además de que destruye el tejido vegetal, observándose un color amarillo en la superficie de las hojas.

Como ya se mencionó, el NO<sub>2</sub> forma HNO<sub>3</sub> y HNO<sub>2</sub> al reaccionar con el H<sub>2</sub>O de la atmósfera y junto con el H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y el HCl, forman la lluvia ácida. Ésta afecta la vida acuática de las regiones lacustres, reduce la producción agrícola y forestal, remueve del suelo cationes metálicos que sirven como nutrientes, corroe y destruye estructuras metálicas de edificios, monumentos, tuberías, etc.

Otro daño al ambiente es su participación en la destrucción de la capa de ozono en la estratósfera, la cual absorbe la perjudicial radiación ultravioleta (240-300 nm)<sup>[1]</sup>.

## 1.2. Plata

### 1.2.1. Propiedades físicas y químicas

La plata (Ag) es un elemento metálico de transición en la tabla periódica, de color blanco, brillante y blando, que conduce el calor y la electricidad mejor que ningún otro metal, además de ser de los metales más dúctiles y maleables que se conocen. Algunas de sus propiedades se muestran en la tabla 3<sup>[14]</sup>.

Tabla 3. Propiedades físicas de Ag.

Propiedad	Valor
Número atómico	47
Masa atómica (g/mol)	107.868
Configuración electrónica	[Kr] 4d <sup>10</sup> 5s <sup>1</sup>
Electronegatividad de Pauling	1.9
Punto de fusión (°C)	961
Punto de ebullición (°C)	2155
Entalpía de fusión (KJ/mol)	11.1
Entalpía de vaporización (KJ/mol)	258
Capacidad calorífica a 25°C (KJ/mol°C)	0.025
Densidad a 20°C (g/cm <sup>3</sup> )	10.49
Resistividad eléctrica a 20°C (μΩ·cm)	1.59

Desde el punto de vista químico, la plata no es muy reactiva, por lo que es estable en aire seco a temperatura ambiente. Es insoluble en casi todos los ácidos y bases diluidos, pero se disuelve en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrado o HNO<sub>3</sub> diluido y concentrado, y no reacciona con O<sub>2</sub> o H<sub>2</sub>O a temperaturas ordinarias. El azufre y los sulfuros atacan la plata, y el deslustre o pérdida de brillo se produce por la formación de sulfuro de plata (Ag<sub>2</sub>S) de color negro, sobre la superficie del metal, la cual es una de las sales más insolubles en disolución acuosa, propiedad que se utiliza para separar los iones Ag<sup>+</sup> de otros iones positivos. En casi todos los compuestos simples que forma la plata, el metal tiene un número de oxidación de +1, siendo el AgNO<sub>3</sub> el compuesto más importante.

Además, la plata no se oxida fácilmente, como lo indica el valor de su potencial estándar de reducción en H<sub>2</sub>O con respecto al electrodo normal de hidrógeno (ENH)<sup>[14]</sup>:



### 1.2.2. Producción y aplicaciones

La plata ocupa el lugar 66 en abundancia entre los elementos de la corteza terrestre. Los yacimientos más importantes en el mundo se localizan en México, Perú y Estados Unidos, siendo nuestro país el primer productor de éste metal en el mundo<sup>[15]</sup>. Véase la tabla 4. Sin embargo, el 80% de la producción nacional se exporta a granel sin aprovechar su potencial tecnológico. En México, la plata se encuentra distribuida en los estados de Sonora, Chihuahua, Coahuila, Sinaloa, Zacatecas, Durango, San Luis Potosí, Hidalgo, Guanajuato, Querétaro, Michoacán, Guerrero y Oaxaca<sup>[16,17]</sup>. Véase la figura 8.

Tabla 4. Producción mundial de Ag en 2000<sup>[15]</sup>.

<b>País</b>	<b>Producción mundial en 2000 (ton Ag)</b>
México	2325
Perú	1667
Estados Unidos	1480
Rusia	1100
Australia	1045
Chile	983
Polonia	915
Canadá	775
Bolivia	352
Marruecos	333
<b>Total mundial</b>	<b>9930</b>

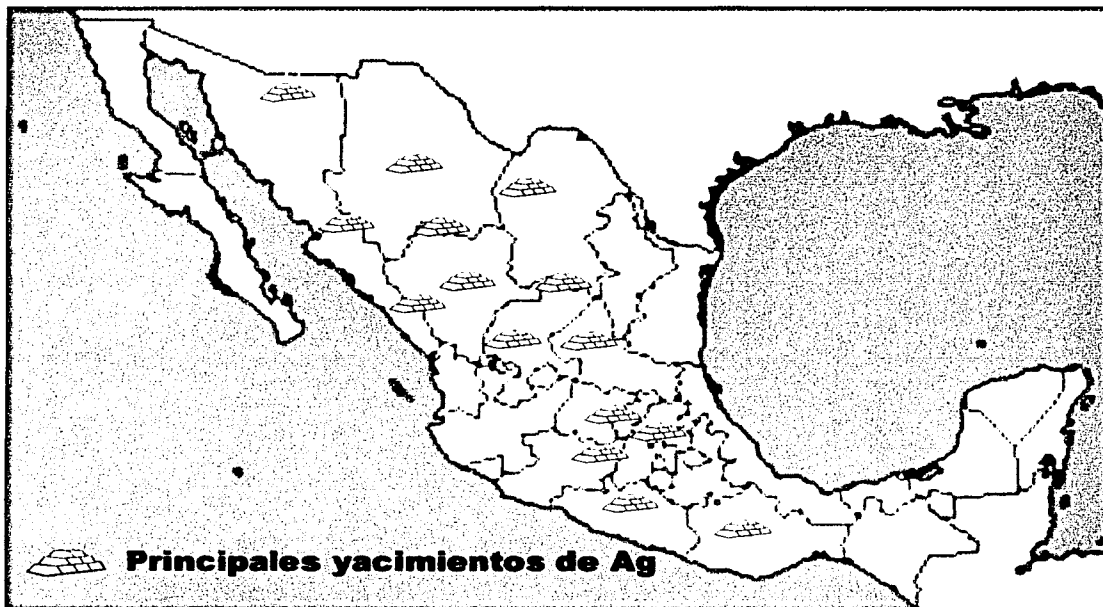


Figura 8. Distribución de los principales yacimientos de Ag en México.



Figura 9. Ejemplo de Ag en estado libre.



La plata se encuentra en la naturaleza principalmente como elemento libre y como sulfuro de plata ( $\text{Ag}_2\text{S}$ ). Véase la figura 9. También se obtienen cantidades importantes de plata durante la extracción de las menas de Pb, de la refinación electrolítica del Cu, así como del procesamiento del oro argentífero<sup>[14]</sup>.

Los usos más importantes de éste metal son en joyería, acuñación de monedas y medallas, recubrimiento de las superficies de vidrio de los espejos, para la elaboración de amalgamas en odontología, como bactericida en medicina y en los sistemas de circuitos eléctricos y electrónicos. Los halogenuros de plata ( $\text{AgBr}$ ,  $\text{AgCl}$  y  $\text{AgI}$ ) que se oscurecen al exponerlos a la luz, se utilizan en emulsiones para placas, película y papel fotográficos<sup>[14]</sup>.

### **1.2.3. Plasmones de superficie y respuesta óptica de la plata**

La absorción de energía en el espectro UV-vis por pequeñas partículas metálicas, es debida a una excitación colectiva de los electrones de conducción de un metal. Bajo ciertas condiciones la energía transportada por fotones de luz es transferida a los paquetes de electrones, llamados plasmones, sobre la superficie del metal. Por tal razón, a la excitación colectiva se le conoce con el nombre de plasmón de superficie. La transferencia de energía ocurre únicamente a una longitud de onda específica (resonancia); es decir, la longitud de onda a la cual la energía cuántica transportada por los fotones, iguala exactamente el nivel de energía cuántico de los plasmones, y está determinada por tres factores: a) el metal, b) la estructura de la superficie del metal y c) la naturaleza del medio en contacto con la superficie del metal. Éste fenómeno se manifiesta físicamente, por la aparición de color en suspensiones de pequeñas partículas metálicas, como las de Ag, que son generalmente amarillas<sup>[18]</sup>.

Para que pueda observarse una señal de resonancia por plasmones de superficie, los electrones de la banda de conducción deben ser capaces de resonar con luz de una adecuada longitud de onda. La parte del visible y el cercano infrarrojo del espectro son

particularmente convenientes, porque existen varios elementos que dan una respuesta óptica en esa región, entre ellos se encuentran el Au, el Cu y la Ag.

La plata produce una fuerte y bien identificada señal en el espectro UV-vis, presentando bandas Lorentzianas, las cuales se separan fácilmente de las transiciones interbandas, (Véase la figura 10), situación que no ocurre con otros metales como el Cu y el Au.

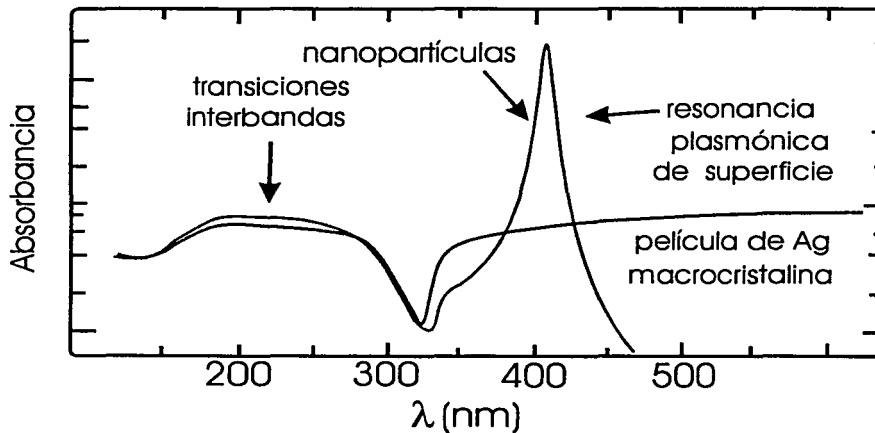


Figura 10. Espectro UV-vis que muestra la respuesta óptica de Ag en nanopartículas y en macrocristal.

El área bajo la curva de la banda de resonancia plasmónica es proporcional a la distribución de tamaños de partículas y su posición depende básicamente de la interacción de éstas nanopartículas con el medio que les rodea<sup>[18]</sup>.

#### 1.2.4. Reducción de los NO<sub>x</sub> empleando plata

Debido a los daños atmosféricos que provocan los NO<sub>x</sub>, se han realizado numerosos estudios en el campo de la catálisis para tratar de controlar y disminuir las emisiones de estos contaminantes a la atmósfera, empleando diversos metales como Au, Pd, Cu, Co, Ti, Zr así como algunos de sus óxidos. En algunos casos, se han utilizado estos metales como material en "bulk", o bien, soportados en algún sustrato como la alúmina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) y las zeolitas. Sin embargo, se ha demostrado que la plata tiene un alto potencial para la reducción de los NO<sub>x</sub> en condiciones en las que otros metales no la pueden llevar a cabo eficientemente<sup>[19]</sup>, por ejemplo, cuando hay un exceso de O<sub>2</sub> en la corriente de los gases de combustión provenientes de los motores de los automóviles.

F. C. Meunier y cols.<sup>[20]</sup> estudiaron la reducción catalítica selectiva del NO con propeno y O<sub>2</sub> en exceso, a diferentes temperaturas, empleando Ag y Co soportados en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Masaya Matsuoka y cols.<sup>[21]</sup> proponen un método de intercambio iónico para la descomposición fotocatalítica del NO con radiación UV utilizando Ag (I) soportada en zeolitas ZSM-5 de Cu<sup>2+</sup> a 25°C. Masaaki Haneda y cols.<sup>[22]</sup> reportan que la adición de Ag a un catalizador hecho de TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> aumenta considerablemente su actividad catalítica para la reducción selectiva del NO, empleando diferentes agentes reductores como propeno, acetona y 2-propanol.

Por otro lado, José A. Rodríguez y Jan Hrbek<sup>[23]</sup> investigaron acerca de la descomposición de la molécula de NO<sub>2</sub> sobre la superficie de películas metálicas de Zn, Cu y por supuesto de Ag, a temperaturas de 300 a 500 K.

### 1.3. Dimetilsulfóxido

El dimetilsulfóxido (DMSO) es un líquido a temperatura ambiente, proveniente de productos naturales, no tóxico, incoloro, aprótico y dipolar. La molécula de DMSO tiene una estructura piramidal con los átomos de azufre, oxígeno y carbonos en los extremos. (Véanse las estructuras canónicas en la figura 11). El valor promedio del enlace S-O cuando el DMSO está solvatado en H<sub>2</sub>O es de 1.495 Å<sup>[24]</sup>, el cual es muy polar y por ésta razón, éste compuesto tiene una constante dieléctrica suficientemente alta, que permite fácilmente la separación de cargas<sup>[25]</sup> y una buena solubilidad de sólidos iónicos, y compuestos polares y polarizables<sup>[26]</sup>. El DMSO es extremadamente higroscópico y miscible con H<sub>2</sub>O en todas proporciones. En la tabla 5 se muestran algunas de sus propiedades físicas<sup>[27,28]</sup>.

Tabla 5. Propiedades físicas de DMSO.

Propiedad	Valor
Masa molar (g/mol)	78
Punto de fusión (°C)	18.55
Punto de ebullición (°C)	189.0
Entalpía de fusión (Kcal/mol)	3.43
Entalpía de vaporización (Kcal/mol)	12.64
Capacidad calorífica a 25°C (Kcal/mol)	0.0546
Densidad a 25°C (g/mL)	1.0958
Constante dieléctrica a 25°C	46.7
Momento dipolar a 20°C (D)	4.3
Índice de refracción a 25°C	1.4773
pK <sub>a</sub>	31.3
Conductividad a 20°C (Ω <sup>-1</sup> ·cm <sup>-1</sup> )	3 × 10 <sup>-8</sup>
Viscosidad a 25°C (cp)	1.99
Tensión superficial a 25°C (dn/cm)	42.86

El DMSO es un compuesto orgánico que ha sido empleado exitosamente en la preparación de nanopartículas en dispersión coloidal, como las reportadas por David Díaz y cols.<sup>[29]</sup> que se sintetizaron a partir de CdS, obteniéndose tamaños de partícula muy pequeños (entre 2 y 3 nm de diámetro). Por ésta razón, se pensó en la factibilidad

para preparar nanopartículas de plata en dispersión coloidal, utilizando el DMSO, ya que tiene la ventaja de actuar como agente reductor y disolvente a la vez, lo que evita el uso de otros agentes reductores que impurificarían la dispersión.

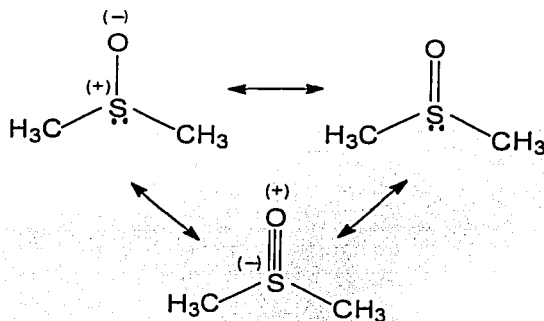
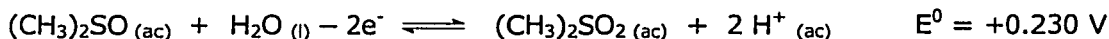
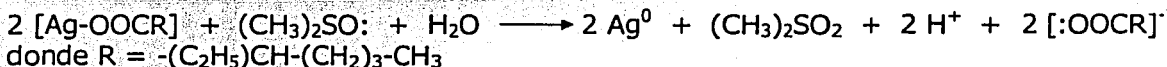


Figura 11. Estructuras canónicas de la molécula de DMSO.

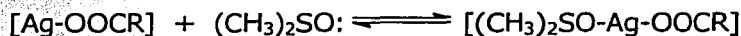
El DMSO reduce espontáneamente al ion  $\text{Ag}^+$  de la sal 2-etilhexanoato de plata  $[\text{Ag}(\text{ethex})]$ , oxidándose a dimetilsulfona (incluso en la oscuridad y sin la presencia de  $\text{O}_2$ ), de acuerdo con el valor de su potencial estándar de reducción en  $\text{H}_2\text{O}$  con respecto al  $\text{ENH}^{[30]}$ :



Una propuesta del mecanismo de reacción para la reducción de ésta sal, ha sido sugerida por Geonel Rodríguez y cols.<sup>[3]</sup>:



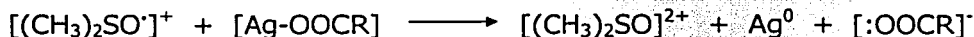
El  $\text{H}_2\text{O}$  que participa en ésta reacción proviene de la hidratación del DMSO. La reacción inicia con la complejación del  $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$  a la plata, en una molécula de  $[\text{Ag}-\text{OOCR}]$ :



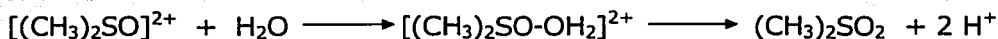
Después, ocurre la transferencia de un electrón del  $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$  a la plata, formándose el catión  $[(\text{CH}_3)_2\text{SO}^+]^+$ :



Posteriormente ocurre una segunda transferencia de un electrón de la especie  $[(\text{CH}_3)_2\text{SO}^+]^+$  a otra molécula de  $[\text{Ag}-\text{OOCR}]^-$ :



Finalmente, el catión  $[(\text{CH}_3)_2\text{SO}]^{2+}$  es atacado por una molécula de  $\text{H}_2\text{O}$  para formar la dimetilsulfona:



Los complejos de  $\text{Ag}^+$  con DMSO que han sido informados en la literatura son a partir de sales de nitrato  $[\text{Ag}(\text{DMSO})\text{NO}_3]$  y perclorato  $[\text{Ag}(\text{DMSO})_2\text{ClO}_4]^{[31]}$ . El primero se obtuvo al evaporar el DMSO al vacío a una disolución de  $\text{AgNO}_3$ . El segundo fue aislado al evaporar acetona y DMSO al vacío, partiendo de una disolución que contenía  $\text{AgClO}_4$  anhidro y DMSO. Estudios preliminares de infrarrojo (IR) revelan que el DMSO se coordina al metal a través del átomo de oxígeno. La longitud de enlace Ag-O es de 2.43 Å, mientras que el ángulo entre Ag-O-S es de  $127^\circ$ <sup>[24]</sup>. A continuación se muestra la estructura del complejo  $\text{Ag}(\text{DMSO})_2\text{ClO}_4$ , cuya estructura cristalina se presenta como cadenas infinitas de átomos de Ag unidos doblemente por los oxígenos del DMSO. Cada átomo de Ag también se coordina a los iones  $\text{ClO}_4^-$ . Véase la figura 12.

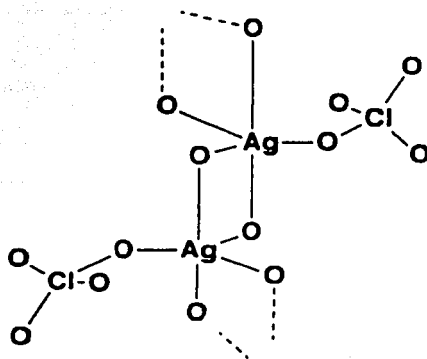


Figura 12. Estructura del complejo  $\text{Ag}(\text{DMSO})_2\text{ClO}_4$ .

## 1.4. Coloides

Los coloides son dispersiones de partículas finamente divididas de un material en otro cuyas dimensiones se encuentran entre 1 y 1000 nm. Las partículas son tan pequeñas que la acción de la gravedad sobre ellas resulta despreciable. Su característica fundamental es que hay un área de contacto muy grande entre las partículas dispersas y el medio de dispersión<sup>[32,33]</sup>.

Los coloides se les pueden clasificar dependiendo de la naturaleza de las fases involucradas. En la tabla 6 se muestra una descripción de los sistemas coloidales de dos fases<sup>[34,35]</sup>.

Tabla 6. Algunos nombres descriptivos para designar sistemas coloidales.

Fase continua	Fase dispersa	Nombres descriptivos
Gas	Líquido	Aerosol, niebla
Gas	Sólido	Humo, aerosol
Líquido	Gas	Espuma
Líquido	Líquido	Emulsión
Líquido	Sólido	Sol, suspensión
Sólido	Gas	Espuma sólida
Sólido	Líquido	Gel, emulsión sólida
Sólido	Sólido	Ciertas aleaciones

Cabe mencionar que los coloides son termodinámicamente inestables en el sentido de que tienden a agregarse y crecer en número debido a la presencia de fuerzas de atracción llamadas de van der Waals que tiende a colapsarlas en una sola entidad, debido a las interacciones dipolo-dipolo entre las partículas<sup>[33]</sup>. Sin embargo, se puede limitar ésta interacción cuando aparece una película protectora en la superficie de la partícula coloidal que estabiliza la interfase debido a la repulsión electrostática cuando dos partículas se aproximan. Véase la figura 13.

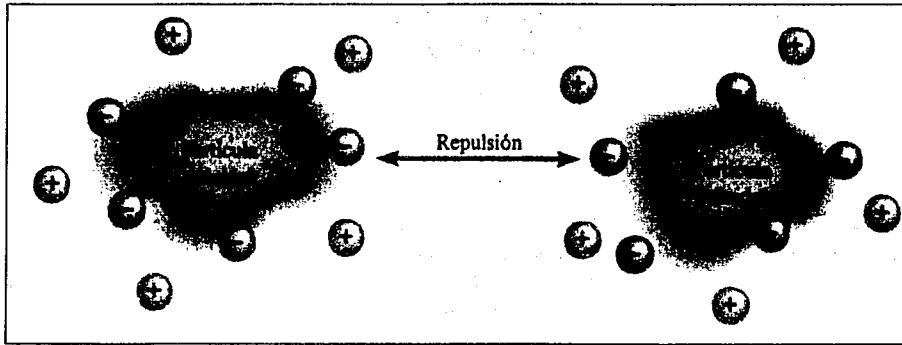


Figura 13. Diagrama que muestra la estabilización de los coloides por un agente químico cargado eléctricamente el cual cubre la superficie de las partículas coloidales, evitando su aglomeración debido a la repulsión entre cargas iguales.

## 1.5. Sistemas nanoestructurados

El término nanotecnología, se refiere a las estructuras, propiedades y procesos de los materiales con dimensiones de 1 a 100 nm. Éstas dimensiones son mayores a las de un átomo o una molécula, pero menores que la longitud de onda de la luz visible<sup>[36]</sup>.

Los materiales nanoestructurados son de gran interés debido a que presentan propiedades físicas y químicas diferentes a las de los átomos, moléculas y macrocristales con la misma composición química. Estos materiales presentan una relación superficie/volumen (S/V) muy grande, ofreciendo la oportunidad de estudiar un estado intermedio de la materia entre macrocristales y moléculas o átomos aislados, así como el efecto del confinamiento espacial sobre los comportamientos de los electrones<sup>[37]</sup>. Véase la figura 14. Así por ejemplo, para una dispersión coloidal de plata cuya concentración es de  $1 \times 10^{-4}$  M, con una distribución de tamaño de partícula centrada en  $4.46 \text{ nm} \pm 1.2 \text{ nm}$ , la relación  $S/V = 1.1 \times 10^8 \text{ m}^{-1}$ , mientras que para una cantidad equivalente de Ag macrocristalina la relación  $S/V = 6.5 \times 10^3 \text{ m}^{-1}$ .



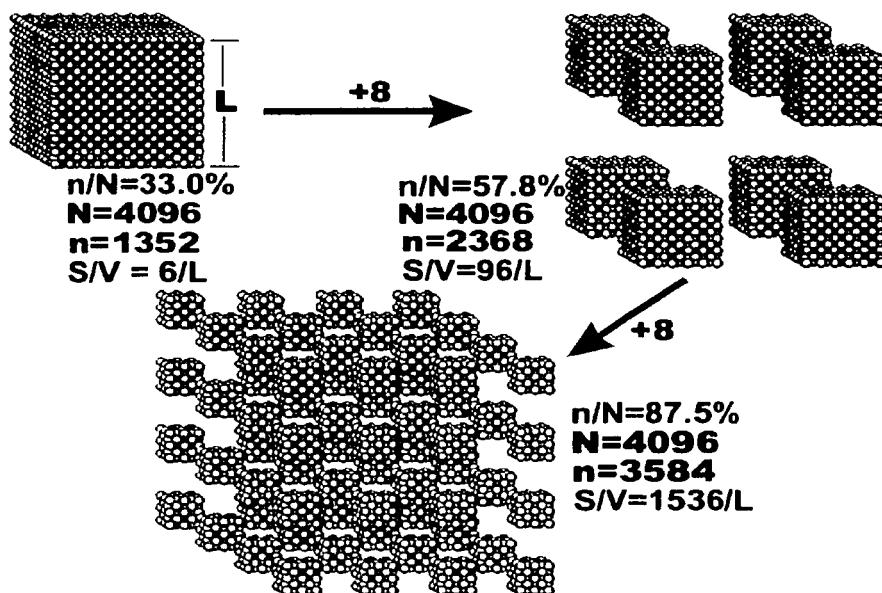


Figura 14. Esquema que muestra el aumento de la relación S/V al disminuir el tamaño de partícula, donde N es el número total de átomos, n es el número total de átomos en la superficie y L es la longitud de la arista del cubo.

Las propiedades que poseen los materiales nanoestructurados son aprovechadas para aplicaciones en diversas áreas como la electroquímica, la catálisis, la microelectrónica, la óptica no lineal, la fotografía, la medicina, la conversión de energía solar, etc.<sup>[36,38]</sup>

Los tipos de materiales nanoestructurados sintetizados hasta hoy, comprenden semiconductores, óxidos metálicos, composites basados en polímeros, nanofases cerámicas y partículas metálicas<sup>[18]</sup>.

Los sistemas nanoestructurados provienen del desarrollo de la química coloidal, cuya historia se puede resumir en lo siguiente: en 1827, Robert Brown observó un movimiento aleatorio de partículas dispersas en  $H_2O$ , hoy conocido como movimiento browniano<sup>[39]</sup>. En 1850, Michael Faraday describió los variados colores que presentaban los coloides de oro de diferente tamaño de partícula. En la misma época, John Tyndall

contribuyó en la explicación del color azul del cielo, resultado de la dispersión de la luz. A él se debe el conocido "efecto Tyndall" de las dispersiones<sup>[40]</sup>. En 1908, Gustav Mie cuantifica de manera rigurosa la interacción de la luz con un medio de dispersión, hoy conocida como la Teoría de Mie<sup>[41]</sup>. En 1957, R. Feymann llama a reflexionar acerca de las implicaciones en las propiedades de los materiales, cuando se disminuyen sus dimensiones. En 1984, L. Bruss aplica el modelo mecánico cuántico conocido como "partícula en caja de potencial" para explicar los espectros electrónicos de absorción de las dispersiones de materiales semiconductores.

## 1.6. Nanopartículas

Llamamos nanopartículas a las partículas de tamaño cuántico o partículas ultrafinas, constituidas esencialmente por átomos arreglados en cúmulos de diversos tamaños y formas, cuyos diámetros están entre 10 y 1000 Å, también son llamadas partículas-Q o puntos-Q.

Las propiedades ópticas, electrónicas y catalíticas de las partículas-Q difieren drásticamente de aquellas de la correspondiente sustancia macrocristalina.

En las partículas-Q hay aproximadamente tantas moléculas en la superficie como en el interior de la partícula, por lo tanto, la naturaleza de la superficie, así como el tamaño de la partícula son altamente responsables de las propiedades fisicoquímicas de la partícula<sup>[38]</sup>.

Actualmente, el estudio de las nanopartículas es diverso y creciente, se han investigado aspectos teóricos para explicar sus propiedades, así como un gran número de materiales con aplicaciones diversas.

### 1.6.1. Propiedades de las nanopartículas

Las propiedades físicas y químicas de las nanopartículas dependen en general de numerosos parámetros, como son:

- a) La composición química de las partículas y su estructura
- b) Su tamaño (en el intervalo de 1-100 nm)
- c) Su distribución de tamaños
- d) Su forma
- e) Su interacción con el medio que le rodea
- f) Su arreglo en el seno de materiales translúcidos<sup>[42]</sup>

Algo que llama la atención de las nanopartículas es la diferencia en propiedades con respecto de los macrocristales con la misma composición química. Una de las razones de éste comportamiento es que su relación S/V es muy grande, y en consecuencia, éstas partículas tienen confinados sus electrones más externos en un volumen limitado, lo que provoca un gran desdoblamiento de las bandas de valencia y conducción, que a su vez, produce un conjunto discreto de niveles energéticos. A continuación se presenta un diagrama comparativo de macro y nanocristales, propuesto por A. P. Alivisatos, de las densidades de estados electrónicos para metales<sup>[43]</sup>. Véase la figura 15.

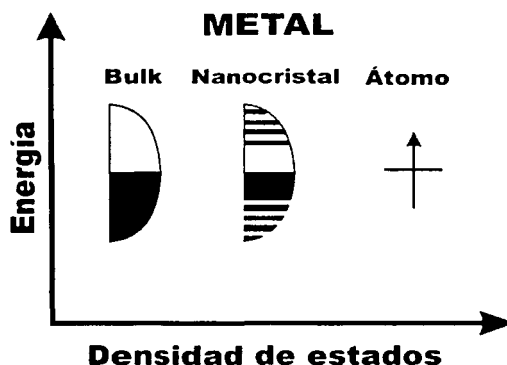


Figura 15. Diagrama comparativo de las densidades de estados electrónicos para metales macro y nanocristalinos.

Algunas propiedades en las que se refleja el efecto de la disminución del tamaño de partícula son:

- a) Corrimiento de los espectros electrónicos de absorción hacia la región del UV
- b) Propiedades catalíticas superiores
- c) Disminución considerable de los puntos de fusión
- d) Aumento de  $C_p$  en comparación con el material en su forma macrocristalina
- e) Aumento de los potenciales de reducción con respecto al material en su forma macrocristalina

### 1.6.2. Preparación de nanopartículas

De los métodos más comunes para la preparación de nanopartículas, el método coloidal presenta muchas ventajas, ya que se obtienen nanopartículas con un tamaño menor a los 100 nm. Además, es un método de síntesis que es accesible a cualquier laboratorio debido a que no se requieren procedimientos e instrumentos sofisticados y costosos, se puede controlar la distribución de tamaños de las partículas coloidales mediante la selección adecuada de los medios de reacción y agentes estabilizantes y el hecho de que las dispersiones coloidales son suficientemente translúcidas, permite utilizar para su estudio, técnicas como la espectroscopía de absorción electrónica en la región UV-vis<sup>[37]</sup>.

Existen diferentes métodos de síntesis de dispersiones coloidales de nanopartículas metálicas. Los más comunes emplean un exceso de algún agente reductor, como el citrato de sodio ( $\text{Na}_3\text{Cit}$ )<sup>[44]</sup> y el borohidruro de sodio ( $\text{NaBH}_4$ )<sup>[45,46]</sup>. Otros métodos utilizan simplemente el disolvente para reducir una sal metálica. Por ejemplo, Ayyappan y cols.<sup>[47]</sup> han obtenido nanopartículas de Ag, Au y Pd en etanol seco. Vasan y Rao<sup>[48]</sup> prepararon nanopartículas de Ag-Pd y Cu-Pd en metanol y etanol. Recientemente I. Pastoriza y L. M. Liz Marzan<sup>[49]</sup> informan la preparación de nanopartículas de Ag por la simple reducción de  $\text{AgNO}_3$  en N,N-dimetilformamida (DMF). Geonel Rodríguez y cols.<sup>[3]</sup> informan un método original para la preparación de nanopartículas de Ag en dispersión

coloidal a partir de la simple reducción de 2-etilhexanoato de plata [Ag(ethex)] en DMSO, adicionando citrato de sodio dihidratado ( $\text{Na}_3\text{Cit}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) como agente estabilizante<sup>[50]</sup>.

Para el estudio del que es objeto ésta tesis, se prepararon dispersiones coloidales de Ag en nanopartículas en dos medios, como son  $\text{H}_2\text{O}$  y DMSO, en una concentración del orden de  $10^{-4}$  M, cuyas síntesis se describirán en la parte experimental. Véase la figura 16.

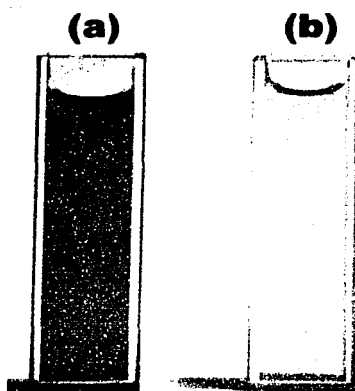


Figura 16. Fotografía que muestra las nanopartículas de Ag en dispersión coloidal preparadas en:  
(a) DMSO; (b)  $\text{H}_2\text{O}$ .

# **PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA Y OBJETIVOS**

## 2. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA Y OBJETIVOS

Los  $\text{NO}_x$  son contaminantes importantes de la atmósfera, siendo el  $\text{NO}$  un gas que se genera durante las reacciones de combustión, principalmente en la industria y en los motores de los automóviles, y que además es el precursor de los demás  $\text{NO}_x$ , la lluvia ácida, el smog y el  $\text{O}_3$ . Los métodos de control existentes hasta ahora, que utilizan metales nobles como  $\text{V}$ ,  $\text{Pd}$  y otros, no son muy eficientes en la reacción de reducción de los  $\text{NO}_x$ , debido a que las condiciones con las que salen los gases de combustión no la favorecen. Sin embargo, estudios previos han demostrado que la plata tiene potencial para llevar a cabo esas reacciones de reducción inclusive a esas condiciones, además de que aumenta la actividad catalítica cuando está junto con otros metales<sup>[22]</sup>. De éste modo, se pretende aprovechar las características y propiedades de las dispersiones coloidales de nanopartículas de plata, para llevar a cabo los siguientes objetivos:

- Estudiar las interacciones entre  $\text{NO}$  y las dispersiones coloidales de nanopartículas de  $\text{Ag}$ , preparadas en dos medios de reacción, como son  $\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{DMSO}$ , a una concentración inicial del orden de  $10^{-4}$  M.
- Encontrar las condiciones favorables para ambos sistemas de reacción entre  $\text{NO}$  y nanopartículas de  $\text{Ag}$  en dispersión coloidal.
- Emplear un método espectral común como es la espectroscopía de absorción electrónica en la región UV-vis para estudiar las interacciones entre  $\text{NO}$  y dispersiones coloidales de plata en nanopartículas.

# **PARTE EXPERIMENTAL**



### 3. PARTE EXPERIMENTAL

#### 3.1. Material

Es importante mencionar que todo el material de vidrio fue previamente lavado con  $\text{HNO}_3$  1:1, detergente de laboratorio Alconox y agua ultrapura (20 M $\Omega$ , obtenida de un sistema desionizador Easy pure).

#### 3.2. Reactivos

Todas las sustancias que se emplearon fueron adquiridas a partir de las compañías que se indican a continuación:

$\text{AgNO}_3$  (Aldrich, 99%)  
 $\text{NaBH}_4$  (Aldrich, 98%)  
Ag(ethex) (Strem Chemicals, 99%)  
 $\text{Na}_3\text{Cit}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (Aldrich, 99%)  
DMSO (Sigma, 99.9%)  
Ar (Praxair Inc., 99.998%)  
 $\text{NaNO}_2$  (J.T. Baker, 99%)  
 $\text{H}_2\text{SO}_4$  (J.T. Baker, 98%)  
 $\text{HNO}_3$  (J.T. Baker, 98%)  
 $\text{Cu}^0$  láminas (Merk, 99.7%)  
 $\text{NH}_4\text{NO}_3$  (Técnica Química, 99%)  
NaOH (J.T. Baker, 98.3%)  
Malla molecular (Linde, 4 Å)

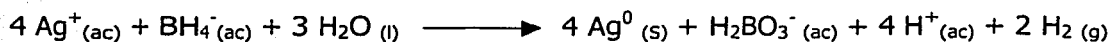
#### 3.3. Equipo

Los espectros de UV-vis fueron obtenidos en un espectrofotómetro con arreglo de diodos Hewlet-Packard HP8452A, acoplado a un control de temperatura tipo Peltier Hewlet-Packard (25°C) y se usaron celdas de cuarzo de 1 cm.

### 3.4. Metodología

#### 3.4.1. Síntesis de nanopartículas de Ag<sup>0</sup> en H<sub>2</sub>O

Para la síntesis se partió de AgNO<sub>3</sub> (0.0085 g) y NaBH<sub>4</sub> (0.0056 g), preparando 10 mL de una disolución 5×10<sup>-3</sup> M de la sal de plata. Por otro lado, se enfrían 24.5 mL de agua desionizada ultrapura en baño de hielo durante 5 min, para disolver rápidamente el NaBH<sub>4</sub> con agitación y así disminuir la hidrólisis y oxidación de ésta sal debida al O<sub>2</sub> del aire<sup>[51]</sup>. Se toma una alícuota de 0.5 mL de la disolución de la sal de plata, se añade rápida y vigorosamente a la disolución ya preparada de NaBH<sub>4</sub> y de ésta forma se permite una solubilización más homogénea, al mismo tiempo que se lleva a cabo la reacción de reducción de la plata, la cual es la siguiente<sup>[52]</sup>:



El cambio de incoloro a amarillo canario de la disolución, indica la formación de nanopartículas de Ag<sup>0</sup>. El resultado es una dispersión coloidal de Ag<sup>0</sup> cuya concentración final es de 1×10<sup>-4</sup> M, con un exceso de casi 60 veces de NaBH<sub>4</sub> con relación a la cantidad estequiométrica, de acuerdo con la ecuación anterior. (Véase la figura 17). El espectro mostrado corresponde a una dispersión estabilizada después de 24 h, donde puede observarse que la banda de resonancia plasmónica de superficie está centrada en 401 nm, con un ancho a la mitad de la altura de 86 nm. Para dicha dispersión, es de esperar una distribución de tamaños de partícula entre 5 y 20 nm, con centro en 14.7 nm ± 5.1 nm<sup>[53]</sup>. Cabe mencionar que éstas dispersiones coloidales son estables por varias semanas y no requieren de un agente estabilizante.

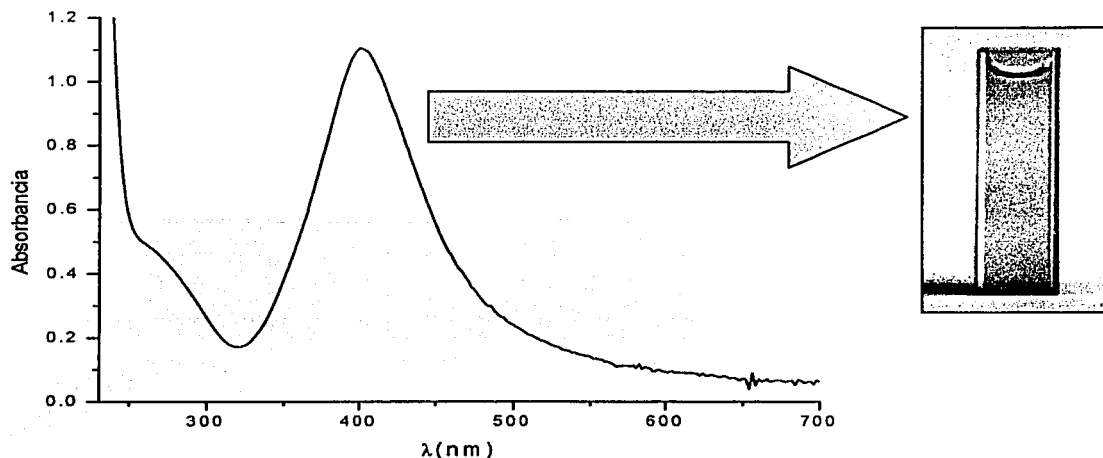


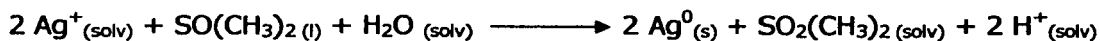
Figura 17. Espectro UV-visible y fotografía de las nanopartículas de Ag en dispersión coloidal preparadas en medio acuoso, obtenidas a partir de  $\text{AgNO}_3$   $1 \times 10^{-4}$  M, utilizando como reductor  $\text{NaBH}_4$  ( $6 \times 10^{-3}$  M).

### 3.4.2. Síntesis de nanopartículas de $\text{Ag}^0$ en DMSO

La síntesis se lleva a cabo a partir de la reducción de  $\text{Ag}(\text{ethex})$  (0.00125 g) en DMSO. La sal de plata se disuelve en 50 mL de DMSO previamente saturado con Ar, en un recipiente de vidrio con agitación, protegido de la luz.

Para lograr la estabilización de la dispersión coloidal, es necesario agregar  $\text{Na}_3\text{Cit} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (0.00147 g) como agente estabilizante<sup>[29]</sup>. Ésta sal tiene la desventaja de que es poco soluble en DMSO, pero éste problema se resuelve calentando a  $60^\circ\text{C}$  durante 20 min.

El DMSO juega un papel importante, debido a que tiene una doble función: actúa como agente reductor y como disolvente. La oxidación del DMSO implica la formación de dimetilsulfona, de acuerdo con la siguiente reacción de reducción de la plata<sup>[3]</sup>:



El cambio de color de la disolución, pasando del incoloro al amarillo-naranja, indica la formación de la dispersión coloidal de nanopartículas de  $\text{Ag}^0$ , cuya concentración final es de  $1 \times 10^{-4}$  M con un agente estabilizante a la misma concentración (Véase la figura 18). El avance de la reacción fue seguido mediante la evolución de la banda de resonancia plasmónica superficial de Ag, realizando mediciones cada cierto tiempo del espectro de absorción electrónica en la región UV-vis. La estabilización de la dispersión se observa al cabo de 15 días<sup>[3]</sup>. Con éste método se obtienen nanopartículas de Ag en dispersión coloidal, con una distribución de tamaños muy estrechos (de 3 a 10 nm con centro en  $4.46 \text{ nm} \pm 1.2 \text{ nm}$  para una distribución tipo logaritmo normal). La respuesta óptica de ésta dispersión se caracteriza por presentar una banda plasmónica simétrica centrada en 414 nm y un ancho a la mitad de la altura de 90 nm<sup>[3]</sup>.

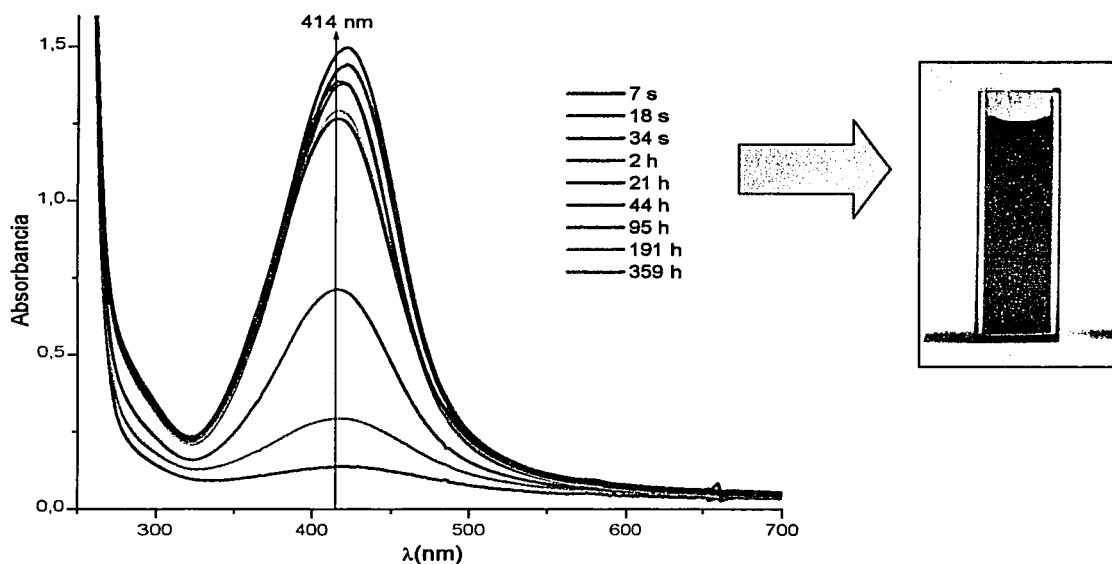


Figura 18. Espectros UV-visible en el tiempo para la formación de las nanopartículas de Ag en dispersión coloidal preparadas en DMSO, obtenidas a partir de  $\text{Ag}(\text{ethex}) 1 \times 10^{-4}$  M, utilizando como agente estabilizante  $\text{Na}_3\text{Cit} \cdot 2\text{H}_2\text{O} (1 \times 10^{-4} \text{ M})$  y su fotografía correspondiente a las 359 h, tiempo en el cual alcanzan su estabilización.

Ésta dispersión coloidal fue caracterizada por la técnica de HR-TEM (Microscopía de Transmisión Electrónica de Gran Resolución) con el propósito de conocer su distribución de tamaños de partícula (Véase la figura 19). La figura 20 muestra una fotografía de una nanopartícula aislada, donde puede identificarse el parámetro de red de la plata metálica orientada en la dirección  $[1\ 1\ 0]$ <sup>[54]</sup>.

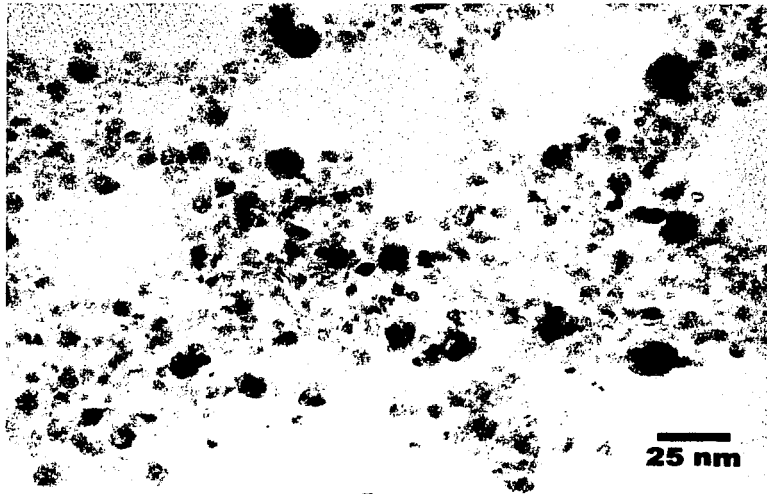


Figura 19. Vista de las nanopartículas de Ag en DMSO empleando la Microscopía de Transmisión Electrónica de Gran Resolución (HR-TEM).

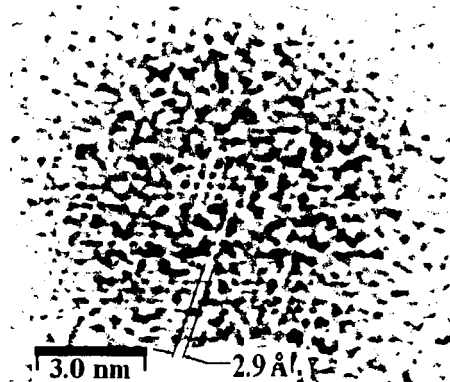


Figura 20. Imagen de una nanopartícula de Ag aislada, obtenida en HR-TEM.

### 3.4.3. Síntesis de NO

Se pesan las cantidades estequiométricamente necesarias de  $\text{NaNO}_2$  (2.1735 g) y  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (8.7576 g) para generar 1 L de NO a las condiciones de la Cd. de México (0.771 atm y  $25^\circ\text{C}$ ). En un matraz Kitasato, se disuelve el  $\text{NaNO}_2$  en la cantidad mínima de agua, mientras se preparan 25 mL de una disolución de la sal de hierro acidificando con 2.5 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado. Ambas disoluciones se saturan previamente con Ar durante 15 min.

Por otro lado, se coloca malla molecular de 4 Å, previamente secada al vacío<sup>[55]</sup> en otro matraz Kitasato, el cual debe estar perfectamente sellado, y se conecta con el matraz anterior, y a su vez con una aguja a través de mangueras de látex.

Se toman 10 mL de la disolución de hierro con una jeringa, y se lava el sistema con Ar durante 15 min. Cuando está listo el sistema, se regula el flujo de Ar a 0.6 L/min, con el objeto de diluir y arrastrar el NO que se vaya generando. Véase la figura 21.

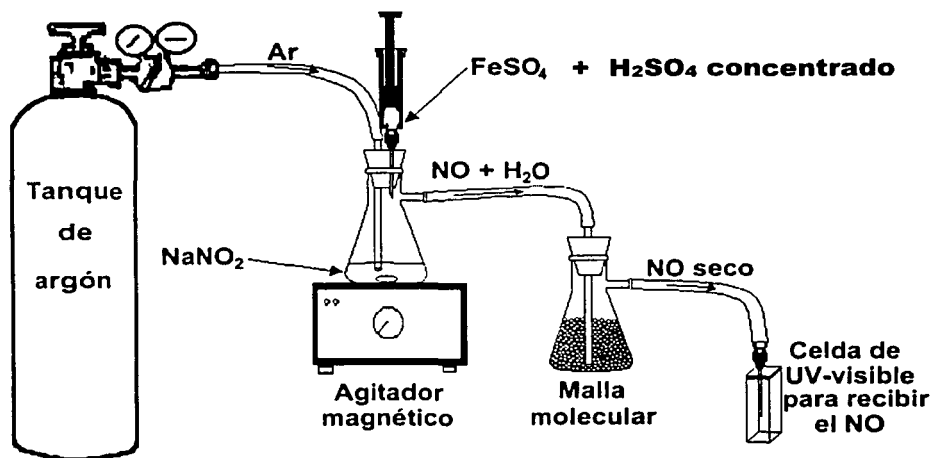
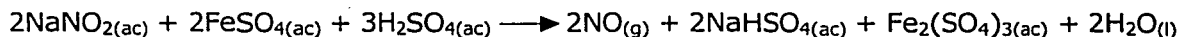


Figura 21. Esquema del aparato utilizado para la síntesis de NO seco.

La cantidad de NO se controla aproximadamente con adiciones de cantidades conocidas de FeSO<sub>4</sub>, al reaccionar con NaNO<sub>2</sub>. La reacción que se lleva a cabo, es la siguiente<sup>[8]</sup>:

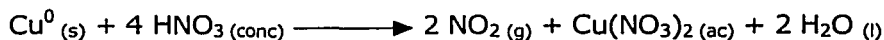


El gas se colecta en la celda de cuarzo sellada. Es importante mencionar que el sistema debe estar perfectamente sellado y libre de O<sub>2</sub>, por ello se lava con Ar para que éste sea desplazado. En caso contrario, el O<sub>2</sub> reaccionaría inmediatamente con NO, para formar NO<sub>2</sub>, lo que contaminaría la muestra. La malla molecular ayuda a eliminar el agua que es arrastrada por el NO. Se repite dos veces el experimento, llenando la celda con 3 mL de H<sub>2</sub>O y otra con DMSO, midiendo sus espectros respectivamente.

#### 3.4.4. Síntesis de NO<sub>2</sub> / N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

Se pesa 1.00 g de Cu<sup>0</sup> en láminas, necesario para producir 1 L de NO<sub>2</sub> a las condiciones de la Cd. de México, y se colocan en un matraz Kitasato. La malla molecular previamente secada al vacío<sup>[55]</sup> se pone en otro matraz igual que el anterior, cuya función será eliminar el agua arrastrada por el NO<sub>2</sub>. El sistema es muy similar al explicado para la generación de NO, sólo que éste sistema no requiere lavarse previamente con Ar, y se usará únicamente para arrastrar el NO<sub>2</sub> con un flujo de 0.6 L/min (Véase la figura 22).

La cantidad de NO<sub>2</sub> se controla aproximadamente con adiciones conocidas de HNO<sub>3</sub> concentrado. La reacción es la siguiente<sup>[6]</sup>:



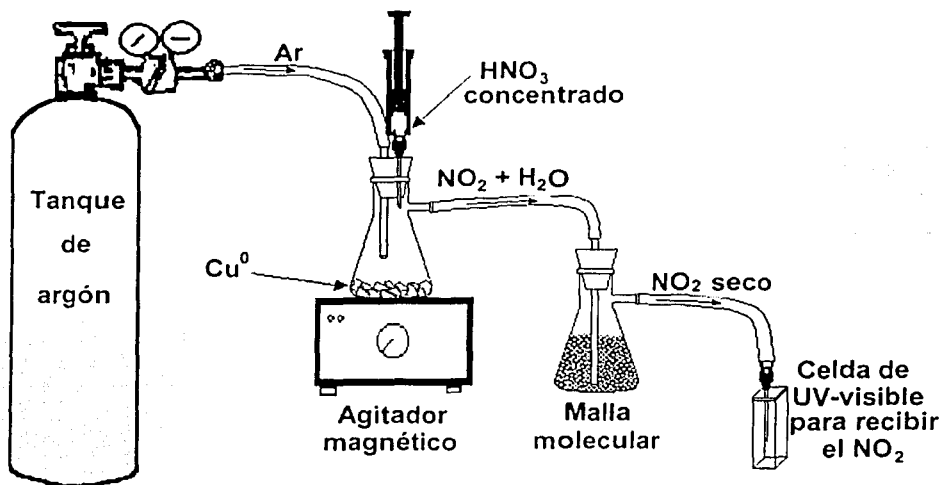


Figura 22. Esquema del aparato utilizado para la síntesis de  $\text{NO}_2$  seco.

El gas se colecta en la celda de cuarzo sellada. Como ya se explicó, el  $\text{NO}_2$  establece un equilibrio dinámico con el  $\text{N}_2\text{O}_4$ . El resultado es una mezcla de estos gases, cuyas concentraciones relativas dependen de la temperatura, de acuerdo con el principio de Le Châtelier. En éste caso, la agitación no es necesaria, pero se debe tener cuidado en no adicionar una cantidad tal de  $\text{HNO}_3$  que genere una sobrepresión del sistema.

Se repite dos veces el experimento, llenando la celda con 3 mL de  $\text{H}_2\text{O}$  y otra con DMSO, midiendo sus espectros respectivamente.



### 3.4.5. Síntesis de N<sub>2</sub>O

Se pesan 2.5120 g de NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> para generar 1 L de N<sub>2</sub>O a las condiciones antes descritas, y se colocan en un matraz de bola con salida lateral para gases. Se coloca además una "T" de vidrio encima de éste, donde se introduce un termómetro graduado hasta 400°C y se conecta al flujo de Ar de 0.6 L/min, el cual arrastrará al N<sub>2</sub>O generado. La sal de amonio es calentada con ayuda de una canastilla de calentamiento, o bien un mechero Bunsen. El N<sub>2</sub>O se genera como resultado de la descomposición térmica del NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, la cual se lleva a cabo a 247°C, de acuerdo con la siguiente reacción<sup>[6]</sup>:



Sin embargo, también se generan NO y N<sub>2</sub> como subproductos. Por ello, es necesario eliminar el NO al hacer pasar la corriente gaseosa a través de una disolución 4 M de NaOH<sup>[6]</sup>. La humedad se elimina con la malla molecular previamente secada al vacío<sup>[56]</sup>. Véase la figura 23.

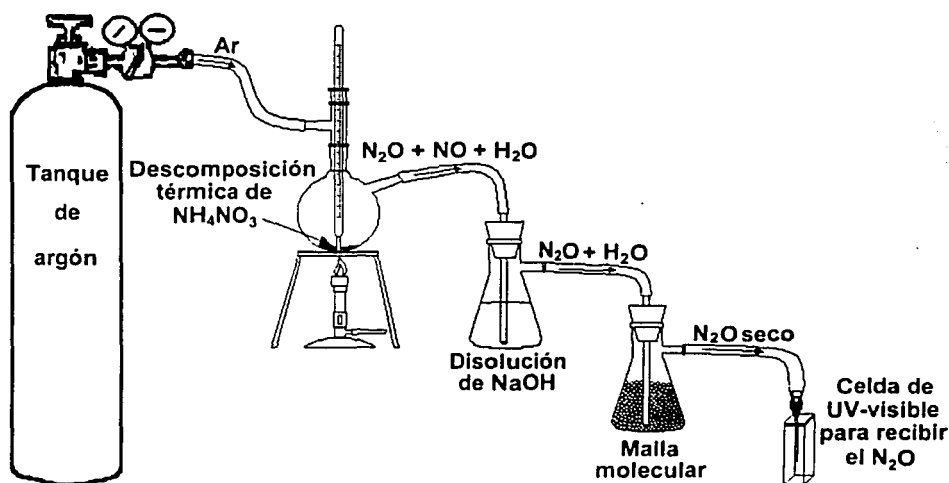


Figura 23. Esquema del aparato utilizado para la síntesis de N<sub>2</sub>O seco.

Es importante controlar la temperatura para evitar una explosión como resultado de la descomposición térmica del  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ .

Se repite dos veces el experimento, llenando la celda con 3 mL de  $\text{H}_2\text{O}$  y otra con DMSO, midiendo sus espectros respectivamente.

### 3.4.6. Interacción entre las dispersiones coloidales de $\text{Ag}^0$ y NO

El estudio abarcó dos medios de reacción en los que se prepararon las dispersiones de nanopartículas de plata coloidal, como son el  $\text{H}_2\text{O}$  y el DMSO. Los experimentos de las interacciones entre el NO y las dispersiones coloidales de plata se llevaron a cabo en una celda de cuarzo para UV-visible selladas y llenas con 3 mL de ambas dispersiones. El NO fue preparado a partir de la reacción entre  $\text{NaNO}_2$  y  $\text{FeSO}_4$ <sup>[8]</sup>. El gas y las dispersiones en DMSO fueron secados con malla molecular de 4 Å activadas previamente al vacío a 500°C durante 16 h<sup>[55]</sup>. El aparato utilizado es similar al mostrado en la figura 21. El NO fue arrastrado con un flujo de Ar de 0.6 L/min. La cantidad de NO fue controlada con adiciones de cantidades conocidas de la sal de hierro sobre la sal de nitrito, generando una cantidad menor a  $1 \times 10^{-7}$  mol en cada adición.

# **RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

## 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 4.1. Respuesta óptica de los gases

#### 4.1.1. Óxido nítrico

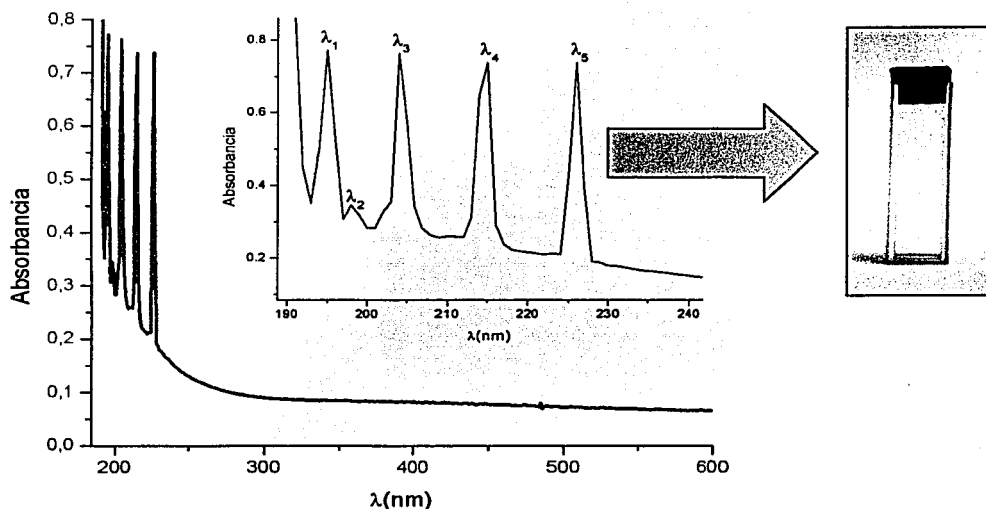


Figura 24. Espectro UV-vis del NO gaseoso.

En la figura 24 se muestra el espectro de absorción en la región UV-vis del NO seco, sintetizado como se describió en la parte experimental de éste trabajo. Éste espectro es muy semejante al informado por B. A. Thompson y cols.<sup>[56]</sup>

Como puede observarse en la fotografía, el NO es incoloro y por lo tanto, no absorbe en la región del visible. Sin embargo, éste gas presenta 5 bandas características en la región del UV, cuyas posiciones son:  $\lambda_1 = 195$ ,  $\lambda_2 = 198$ ,  $\lambda_3 = 204$ ,  $\lambda_4 = 215$  y  $\lambda_5 = 226$  nm. Dichas bandas de absorción son estrechas ( $\Delta\lambda = 11$  nm). El ancho tan fino de ellas, está relacionado con la absorción de la energía durante la transición entre orbitales de energía bien definida.

### 4.1.2. Dióxido de nitrógeno / tetróxido de dinitrógeno

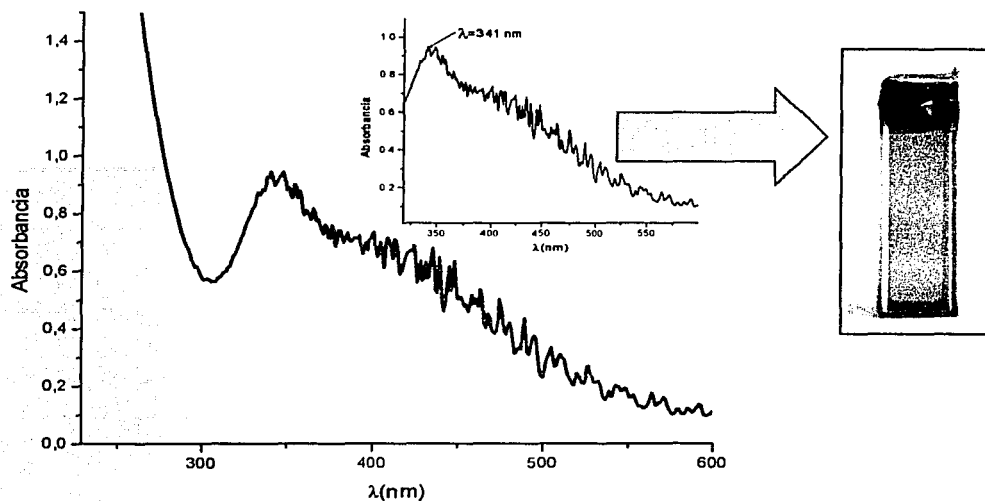


Figura 25. Espectro UV-vis del  $\text{NO}_2/\text{N}_2\text{O}_4$  gaseosos.

En la figura 25 se muestra el espectro UV-vis del  $\text{NO}_2$  en equilibrio dinámico con el  $\text{N}_2\text{O}_4$ , a una temperatura aproximada de  $25^\circ\text{C}$ . El espectro obtenido es muy semejante a los informados por J. A. Davidson y cols.<sup>[57]</sup> y M. H. Harwood y cols.<sup>[58]</sup>

Como se observa en la fotografía, ésta mezcla presenta un color café-rojizo, debido a la presencia del  $\text{NO}_2$ , aunque su concentración no es muy grande en comparación con la de su dímero. La mezcla comienza a absorber alrededor de 600 nm, y presenta una serie de bandas de forma dentada muy características entre dicho valor y 332 nm. Además, presenta un máximo en 341 nm, que corresponde con el máximo de absorción del  $\text{N}_2\text{O}_4$  puro.

### 4.1.3. Óxido nitroso

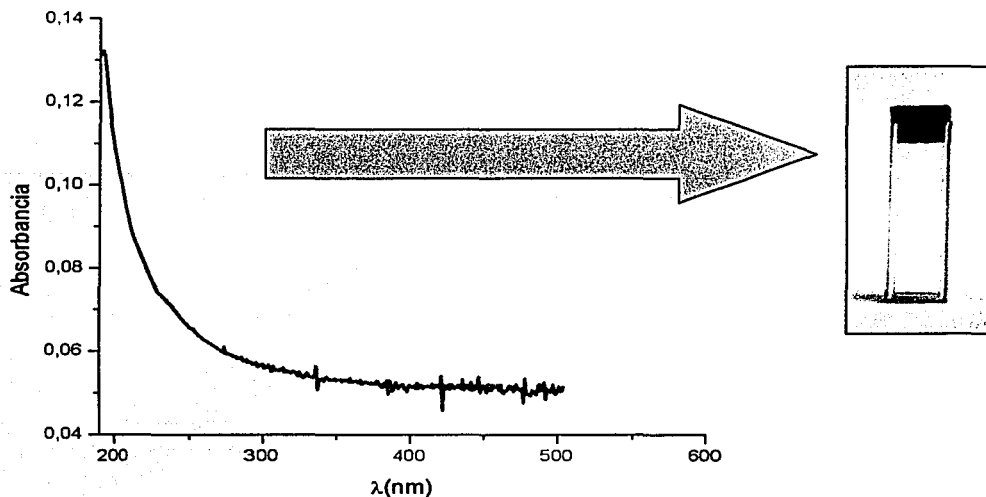


Figura 26. Espectro UV-vis del  $N_2O$  gaseoso.

En la figura 26 se presenta en espectro UV-vis del  $N_2O$  gaseoso, sintetizado como se indicó en la parte experimental. Éste espectro es muy similar al informado por G. Selwyn y cols.<sup>[59]</sup>

Como puede observarse, éste gas tampoco absorbe en la región del visible, pero comienza a absorber a 387 nm, en la región del UV, y no presenta las bandas de absorción características, como el NO y el  $NO_2/N_2O_4$ .

## 4.2. Espectros de los gases disueltos en H<sub>2</sub>O

### 4.2.1. Óxido nítrico

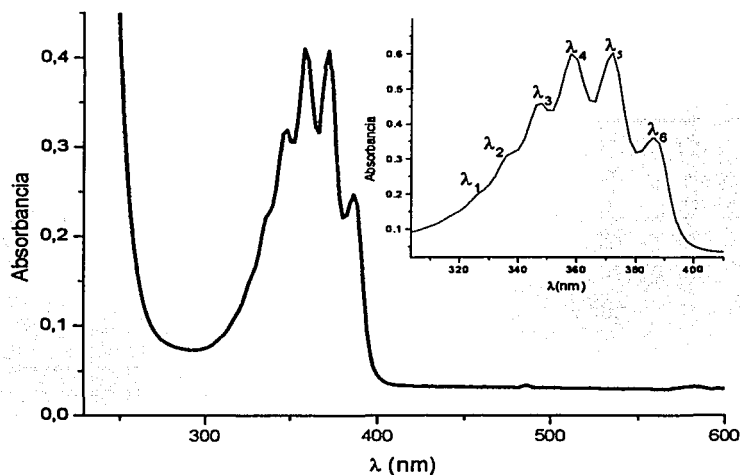


Figura 27. Espectro UV-vis del NO gaseoso disuelto en H<sub>2</sub>O.

En la figura 27 se muestra el espectro UV-vis del NO gaseoso disuelto en H<sub>2</sub>O. Como puede observarse, ésta disolución no absorbe en la región del visible, pero comienza a absorber en 410 nm, presentando 6 bandas características en la región del UV, cuyas posiciones son:  $\lambda_1 = 326$ ,  $\lambda_2 = 336$ ,  $\lambda_3 = 348$ ,  $\lambda_4 = 358$ ,  $\lambda_5 = 372$  y  $\lambda_6 = 386$  nm. Éstas bandas de absorción son estrechas, pero aparecen ensanchadas respecto al gas, de tal forma que se superponen. También llama la atención el hecho de que las bandas de absorción aparecen desplazadas hacia el rojo 160 nm, lo que implica una disminución de 1.863 eV en la diferencia de energía entre el último orbital ocupado ( $\pi^*$ ) y el último desocupado ( $\sigma^*$ ).

### 4.2.2. Dióxido de nitrógeno / tetróxido de dinitrógeno

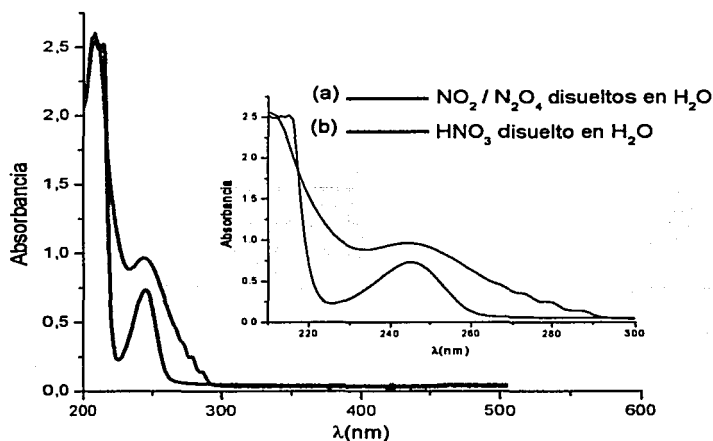


Figura 28. Espectro UV-vis de: (a) NO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> gaseosos disueltos en H<sub>2</sub>O; (b) HNO<sub>3</sub> 0.1 M disuelto en H<sub>2</sub>O.

En la figura 28, se muestra el espectro UV-vis del NO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> gaseosos disueltos en H<sub>2</sub>O, a una temperatura aproximada de 25°C. Además, se muestra también el espectro UV-vis del HNO<sub>3</sub> disuelto en H<sub>2</sub>O, a una concentración de 0.1 M. La mezcla gaseosa no absorbe en la región del visible, pero a partir de 297 nm comienza a absorber, presentando un máximo en 247 nm. Al comparar éste espectro con el del HNO<sub>3</sub>, también presenta un máximo en el mismo valor, y comienza a absorber en 270 nm. Esto indica que la mezcla de gases se hidrolizó, formando HNO<sub>3</sub> y HNO<sub>2</sub>, reacción que se explicó en las propiedades químicas de NO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> de éste trabajo.



### 4.2.3. Óxido nítrico

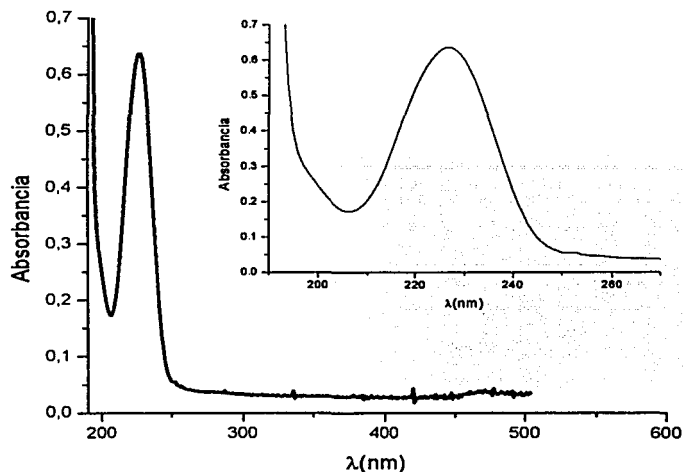


Figura 29. Espectro UV-vis del  $N_2O$  gaseoso disuelto en  $H_2O$ .

En la figura 29 se presenta el espectro UV-vis de la molécula de  $N_2O$  gaseoso disuelto en  $H_2O$ . Como puede observarse, la disolución no absorbe en la región del visible, pero a partir de 250 nm, comienza a absorber en la región del UV, presentando un máximo en 228 nm. En éste caso en particular, éste gas no presenta la serie de bandas características como en el  $NO$  disuelto en  $H_2O$ .

### 4.3. Respuesta óptica de los gases disueltos en DMSO

#### 4.3.1. Óxido nítrico

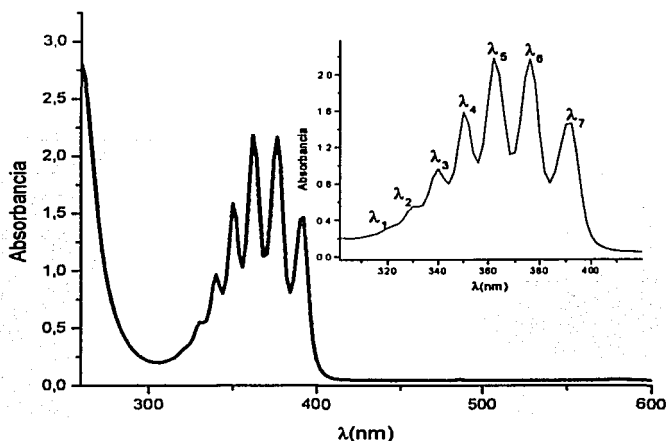


Figura 30. Espectro UV-vis del NO gaseoso disuelto en DMSO.

En la figura 30 se muestra el espectro UV-vis del NO gaseoso disuelto en DMSO. Como puede observarse, ésta disolución no absorbe en la región del visible, pero comienza a absorber en 416 nm, presentando 7 bandas características en la región del UV, cuyas posiciones son:  $\lambda_1 = 320$ ,  $\lambda_2 = 332$ ,  $\lambda_3 = 340$ ,  $\lambda_4 = 350$ ,  $\lambda_5 = 362$ ,  $\lambda_6 = 376$  y  $\lambda_7 = 392$  nm. Éstas bandas de absorción son estrechas ( $\Delta\lambda = 12$  nm).

Es importante hacer notar que las bandas de absorción características que presenta éste gas, aparecen desplazadas hacia el rojo 166 nm respecto al gas y 6 nm respecto al NO disuelto en  $H_2O$ , lo que implica una disminución de 2.323 eV y 0.049 eV respectivamente, en la diferencia de energía entre el último orbital ocupado ( $\pi^*$ ) y el último desocupado ( $\sigma^*$ ).

### 4.3.2. Dióxido de nitrógeno / tetróxido de dinitrógeno

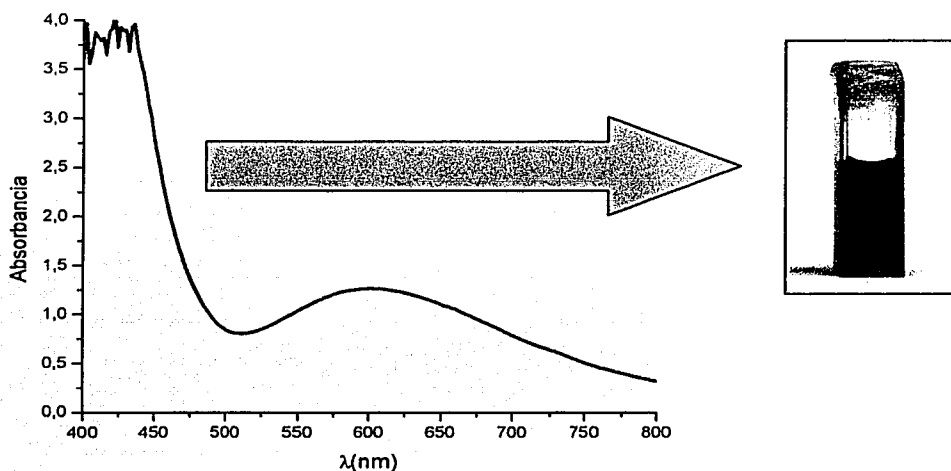
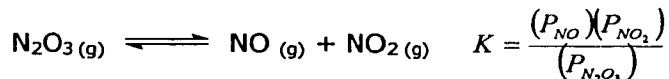


Figura 31. Espectro UV-vis del  $\text{NO}_2/\text{N}_2\text{O}_4$  gaseosos disueltos en DMSO.

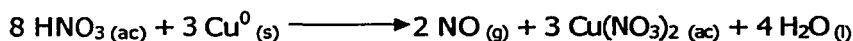
En la figura 31, se muestra el espectro UV-vis de la mezcla  $\text{NO}_2/\text{N}_2\text{O}_4$  disueltos en DMSO, a una temperatura de  $25^\circ\text{C}$ . Cuando ésta mezcla gaseosa se disuelve a sobrepresión, la disolución adquiere un color verde, tal y como se observa en la fotografía, debido a la absorción en la región del visible, presentando un máximo en 600 nm. El color verde indica la presencia de una mezcla de  $\text{NO}_2$  (café rojizo),  $\text{N}_2\text{O}_4$  (incolore) y otro  $\text{NO}_x$  poco estable, conocido como trióxido de dinitrógeno ( $\text{N}_2\text{O}_3$ ) el cual es azul<sup>[60]</sup>. Ésta última especie se ve favorecida a altas presiones y bajas temperaturas, cuando el  $\text{NO}$  reacciona con el  $\text{NO}_2$ . Sin embargo, a 1 atm y  $25^\circ\text{C}$ , la reacción puede ocurrir en fase gaseosa, permaneciendo sólo el 20% del  $\text{N}_2\text{O}_3$ <sup>[6]</sup>:



La constante de disociación  $K$  para el  $\text{N}_2\text{O}_3$  a  $25^\circ\text{C}$ , es de 1.91 atm, mientras que su energía de disociación es de 9.69 Kcal/mol<sup>[6]</sup>.

Además, ésta reacción es también factible en DMSO a condiciones normales de presión y temperatura, siempre y cuando el sistema éste cerrado para impedir que escapen los gases.

La presencia del NO que impurifica la mezcla de gases  $\text{NO}_2/\text{N}_2\text{O}_4$ , se debe a que la concentración del  $\text{HNO}_3$  durante la reacción para generar dichos gases no es constante, ya que se va diluyendo en cada adición, favoreciéndose la formación de NO, de acuerdo con la siguiente reacción<sup>[6]</sup>:



### 4.3.3. Óxido nitroso

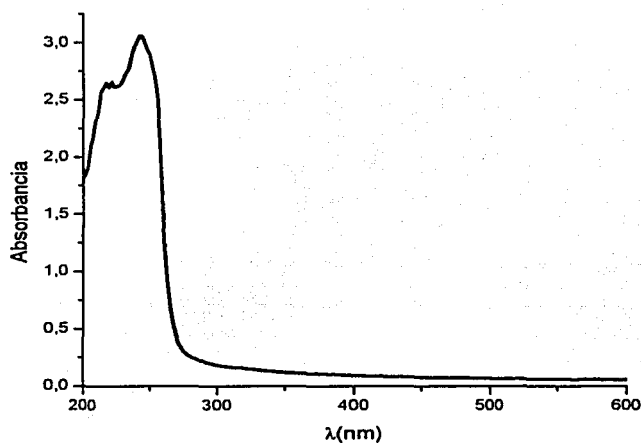


Figura 32. Espectro UV-vis del  $\text{N}_2\text{O}$  gaseoso disuelto en DMSO.

En la figura 32 se muestra el espectro UV-vis del  $\text{N}_2\text{O}$  disuelto en DMSO. Como puede observarse, el espectro de absorción del  $\text{N}_2\text{O}$  se encuentra en la misma región en donde absorbe el DMSO, y por consiguiente, no es posible separar las contribuciones de ambos en dicho espectro. Ésta disolución no absorbe en la región del visible, pero comienza a absorber en 280 nm en la región del UV.

#### 4.4. Respuesta óptica de las interacciones entre NO y nanopartículas de Ag<sup>0</sup>

En ambas series de experimentos (dispersiones de Ag acuosas y en DMSO), los espectros del 1 al 6 corresponden a adiciones consecutivas de NO seco en la dispersión coloidal. Véanse las condiciones experimentales en las figuras 33, 34 y 35.

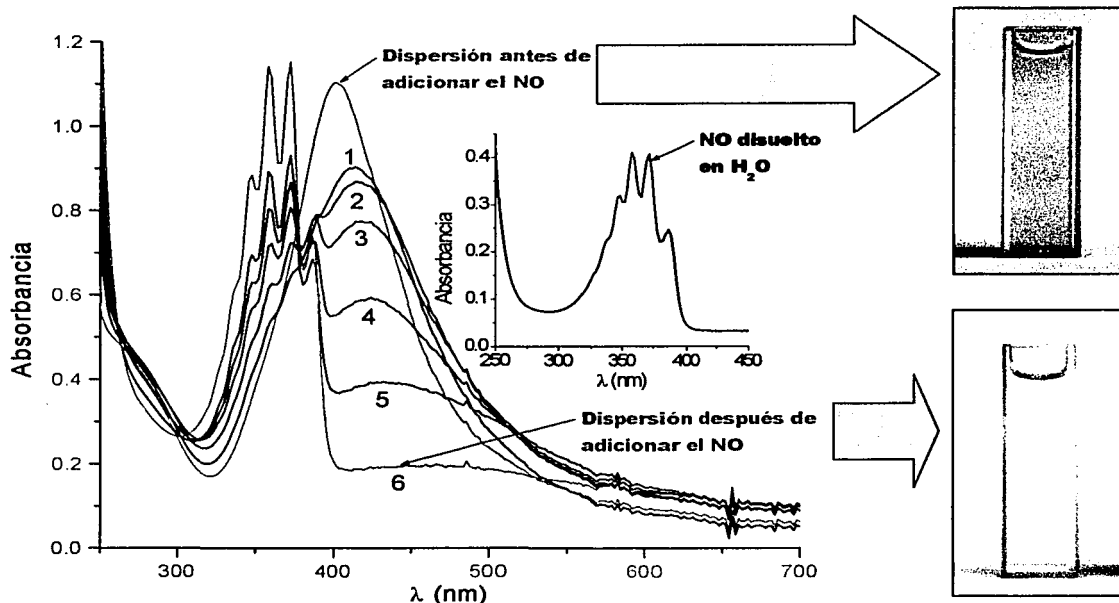


Figura 33. Evolución de los espectros UV-visible de la interacción del NO con nanopartículas de Ag en medio acuoso, obtenidas a partir de  $\text{AgNO}_3$   $1 \times 10^{-4}$  M, utilizando como reductor  $\text{NaBH}_4$  ( $6 \times 10^{-3}$  M). Los números 1 al 6 indican adiciones sucesivas de NO seco del orden de  $1 \times 10^{-7}$  mol, diluido en Ar.

Cuando se utiliza un medio de reacción acuoso, ocurre una reacción colateral de hidrólisis de las pequeñas impurezas de  $\text{NO}_2$  que contaminan al NO, la cual genera como producto principal ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ), el que a su vez provoca la disolución de Ag, lo que impide una interacción eficiente con el NO. Además, se observa que en cada adición de NO (Figura 34), el máximo de la banda de resonancia plasmónica se va recorriendo a longitudes de onda mayores, debido a que el tamaño de partícula crece y a la modificación de la superficie de las nanopartículas, provocado por el medio ácido.

Por otro lado, se realizó el mismo estudio con las dispersiones de plata en DMSO y se demostró que aún las pequeñas cantidades de  $H_2O$  que impurifican al DMSO, interfieren en las interacciones del NO y las nanopartículas de Ag. En ésta ocasión, el medio ácido generado por la presencia de  $H_2O$ , provoca que las nanopartículas se aglomeren y posteriormente precipiten, impidiendo observar su interacción directa. Éste problema se resolvió secando las dispersiones con malla molecular. Un segundo inconveniente es la introducción de  $O_2$  en el sistema, ya que reacciona con NO para formar inmediatamente  $NO_2$ , el cual también provoca su aglomeración y posterior precipitación. Esto se resolvió sellando perfectamente el sistema y lavándolo con Ar. Véase la figura 35. En ambos casos, la precipitación de la plata provoca que la línea base aumente debido a un incremento en el fenómeno de la dispersión de la luz.

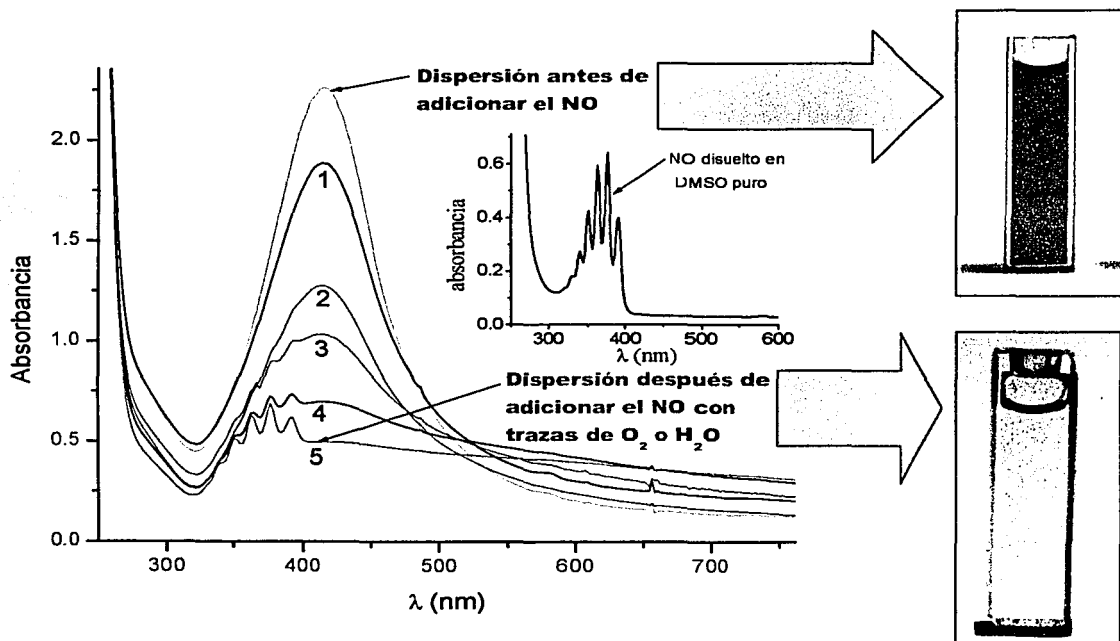


Figura 34. Evolución de los espectros UV-visible de la interacción del NO con nanopartículas de Ag en DMSO, obtenidas a partir de Ag(ethex)  $2.5 \times 10^{-4}$  M, utilizando como agente estabilizante  $Na_3Cit \cdot 2H_2O$  ( $2.5 \times 10^{-4}$  M), cuando la dispersión o el gas no están secos o bien se introduce  $O_2$  al sistema. Los números 1 al 5 indican adiciones sucesivas de NO del orden de  $1 \times 10^{-7}$  mol. diluido en Ar.

En la figura 35 se muestran los espectros de absorción electrónica, en la región UV-visible, obtenidos consecutivamente de la reacción entre el NO y la dispersión coloidal de plata. El primer espectro muestra el comportamiento óptico de la plata, cuya banda de resonancia plasmónica presenta un máximo centrado en 414 nm y un ancho a la mitad de la altura de 90 nm. Ésta banda decrece en cada adición de NO, manteniéndose en el mismo valor de longitud de onda máximo, hasta la disolución total del metal. El área bajo la curva disminuye proporcionalmente con cada adición de NO.

Después de las seis adiciones, el espectro resultante al final, es similar al obtenido a partir del NO en DMSO, debido al exceso de gas.

En las condiciones experimentales en las que se llevó a cabo éstas interacciones, no fue posible determinar la estequiometría de la reacción, ya que la concentración del NO no se conoce con exactitud. Sin embargo, se tiene la certeza de que hay reacción entre NO y las nanopartículas de plata, y los productos más probables son  $N_2O$ ,  $N_2$  y  $O_2$ , de acuerdo con estudios previos, en donde ocurre la disociación del NO sobre plata metálica<sup>[61]</sup>.

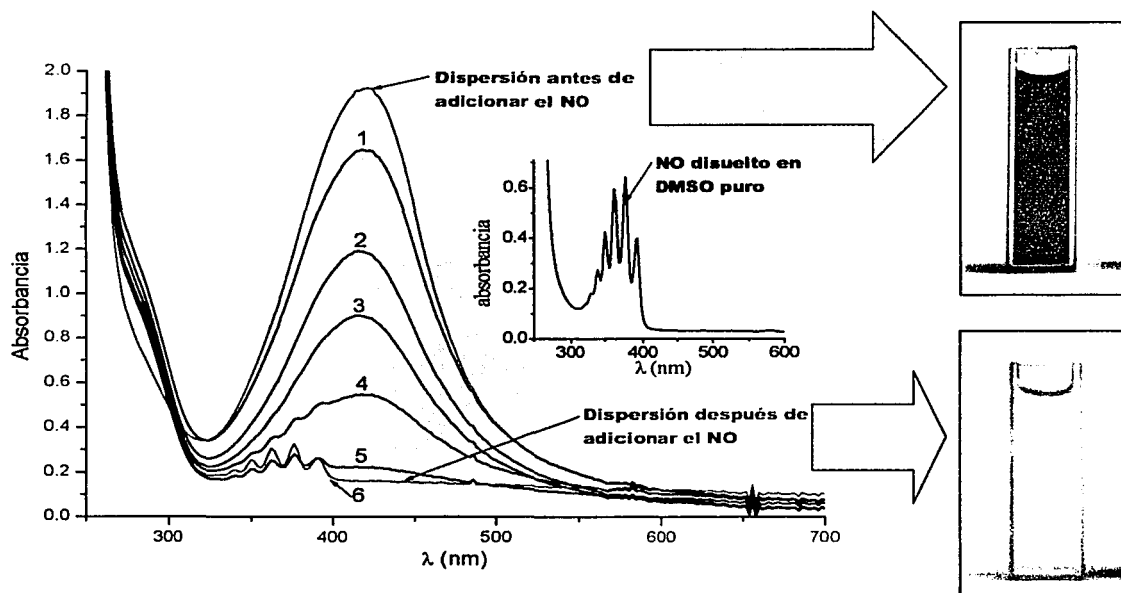
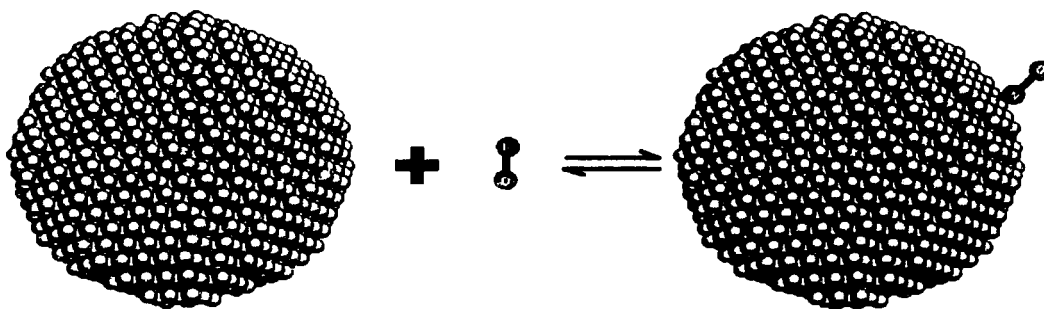


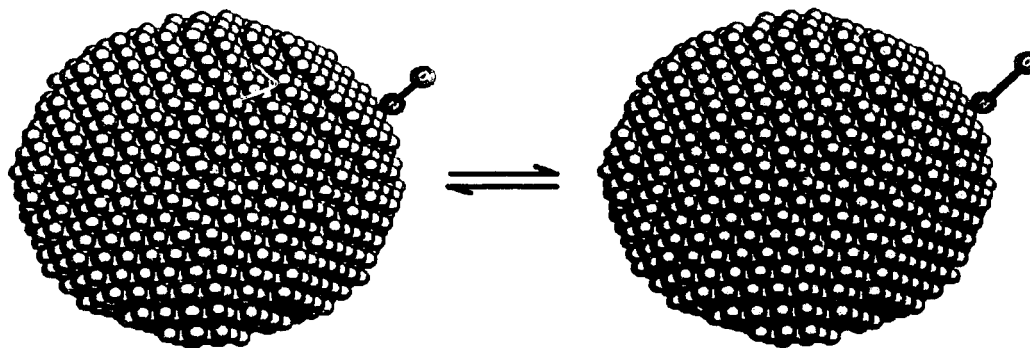
Figura 35. Evolución de los espectros UV-visible de la interacción del NO con nanopartículas de Ag en DMSO, obtenidas a partir de  $Ag(ethex) 2.5 \times 10^{-4} M$ , utilizando como agente estabilizante  $Na_3Cit \cdot 2H_2O (2.5 \times 10^{-4} M)$ . Los números 1 al 6 indican adiciones sucesivas de NO seco del orden de  $1 \times 10^{-7} mol$ , diluido en Ar.

La reacción ocurre en una serie de pasos propuestos que se describirán a continuación, basándose en estudios informados por José A. Rodríguez y cols.<sup>[62]</sup> y A. Citra y cols.<sup>[63]</sup> Los esquemas que representan el mecanismo de reacción, se hicieron empleando los programas PC Spartan Plus versión 1.52<sup>[64]</sup> y Carine Crystallography versión 3.1<sup>[65]</sup>.

1. La molécula de NO se aproxima a la superficie de la nanopartícula de plata, para interactuar con el metal.

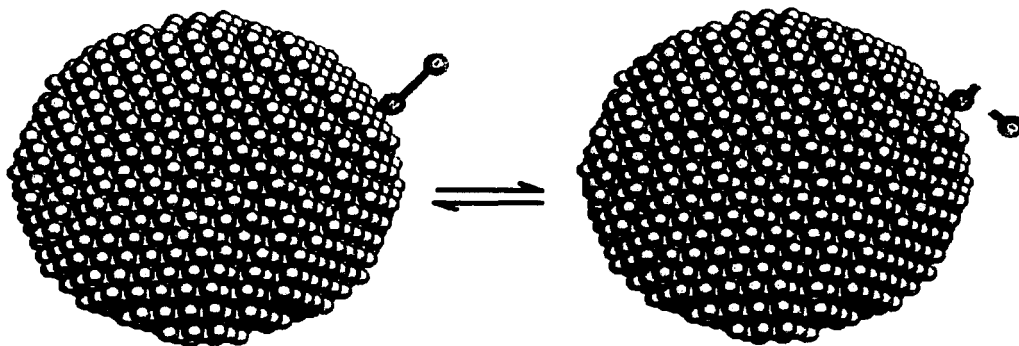


2. La interacción del NO ocurre preferentemente entre dos átomos de plata a través del átomo de nitrógeno, a una distancia de 2.15 Å, estimada a partir de los valores del radio metálico de la plata y del radio covalente del nitrógeno<sup>[61]</sup>. En ésta etapa, el enlace N-O se alarga, debilitándose.



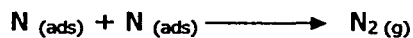


3. El enlace N-O se rompe homolíticamente, formándose las especies O y N.

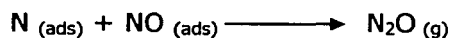


4. En ésta etapa pueden ocurrir simultáneamente tres casos:

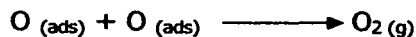
a) El átomo de N adsorbido en la superficie de la plata se encuentra con otro átomo de N, reaccionando y produciendo  $\text{N}_2$ :



b) El átomo de N adsorbido en la superficie de la plata se encuentra con una molécula de NO absorbida, reaccionando y produciendo  $\text{N}_2\text{O}$ :



c) El átomo de O adsorbido en la superficie de la plata se encuentra con otro átomo de O, reaccionando y generando  $\text{O}_2$ :



Durante estos procesos, ocurre la oxidación de la plata metálica, hasta su total disolución. Es probable que en el proceso de oxidación de éste metal participe el DMSO, pero todavía no se tienen evidencias de cómo ocurre exactamente su oxidación. Véase la figura 36.

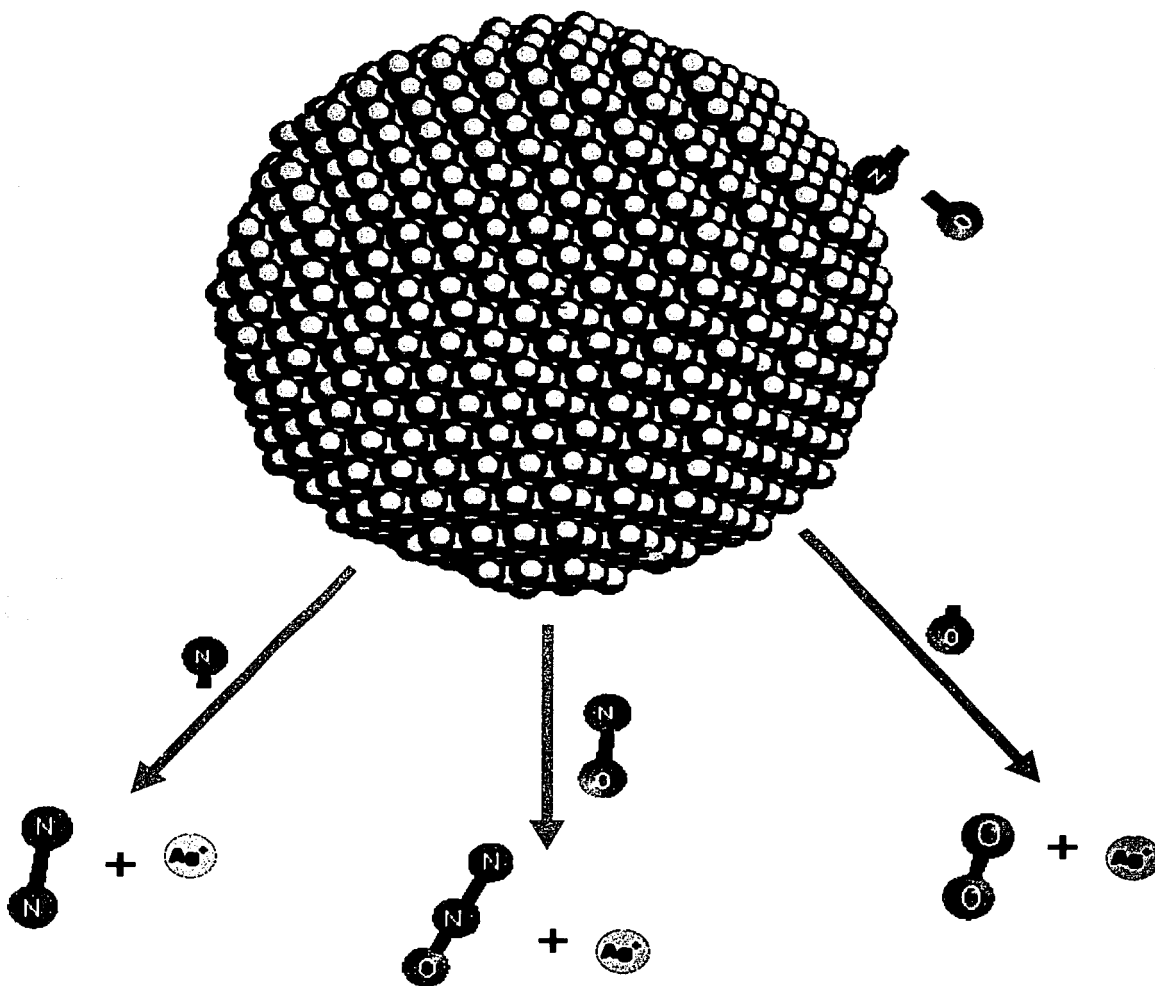


Figura 36. Esquema que muestra el mecanismo de reacción probable para la reducción del NO, empleando las nanopartículas de plata en dispersión coloidal preparadas en DMSO.

Las interacciones entre el NO y las nanopartículas de plata en dispersión coloidal son posibles debido a que el NO es una especie  $\sigma$ -donadora y  $\pi$ -aceptora de carga. Esto quiere decir que puede aceptar carga en el orbital molecular  $\pi$ -antienlazante ( $\pi^*$ ), o bien, donar carga procedente del par de electrones  $\sigma$ -enlazantes ( $\sigma$ ) y de ésta forma interactuar con los átomos de plata. La interacción del NO sobre la superficie de la plata se debe primordialmente a los orbitales 5s y 5p de la plata. Éste metal, puede donar carga procedente principalmente de los electrones de la capa de valencia ( $5s^1$ ), y de los orbitales d ocupados ( $4d^{10}$ ), o bien aceptar carga en los orbitales 5p vacíos y los 5s semillenos. El porcentaje de la participación de los orbitales de la plata en la absorción del NO son aproximadamente: 5s = 27%, 5p = 68% y 4d = 5%<sup>[61]</sup>.

**ESTA TESIS NO SALI  
DE LA BIBLIOTECA**

# CONCLUSIONES

## 5. CONCLUSIONES

- Se estudió la interacción entre el NO y las nanopartículas de Ag en dispersión coloidal a través de la espectroscopía de absorción electrónica UV-visible, quedando demostrado que reaccionan entre sí, tanto en H<sub>2</sub>O como en DMSO.
- En medio acuoso, se demostró que aún las pequeñas cantidades de NO<sub>2</sub> que impurifican al NO sintetizado, producen HNO<sub>3</sub>, el cual a su vez causa la aglomeración y posterior precipitación de la plata.
- El DMSO resultó ser un disolvente apropiado que favorece la interacción entre el NO y las nanopartículas de Ag en dispersión coloidal, que propician la formación de Ag<sup>+</sup> en disolución, así como la reducción del NO, generando probablemente N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> y N<sub>2</sub>O.
- Se encontró un método sencillo para generar un aducto DMSO-N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a temperatura y presión ambiente.

# REFERENCIAS

## 6. REFERENCIAS

- [1] Manahan, S. E. *Environmental Chemistry*. 4<sup>th</sup> Ed. Willard Grant Press, Boston. 1984. Chap. 12. pp 336-342.
- [2] Grzybek, T.; Papp, H., *Appl. Catal. B: Environmental*. **1992**, *1*, 271.
- [3] Rodríguez, G.; Díaz, D.; Rendón, L.; Hernández, G. O. Aceptado para su publicación en *J. Phys. Chem. B*. (2 de diciembre de 2001).
- [4] Greenwood, N. N.; Earnshaw, A. *Chemistry of the Elements*. 2<sup>nd</sup> Ed. Butterworth Heinemann, Oxford. 1997. pp 444.
- [5] Rayner, C. G. *Química Inorgánica Descriptiva*. 2<sup>o</sup> Ed. Prentice Hall, New York. 2000. Cap. 14. pp 312-316.
- [6] Bailar, J. C.; Emeléus, H. J.; Nyholm, R.; Trotman, A. F. *Comprehensive Inorganic Chemistry*. Pergamon-Press, New York. 1973, *2*; Chapter 28. pp 316-354.
- [7] Chang, R. *Química*. 6<sup>o</sup> Ed. Mc Graw Hill. México. 1999, pp 352.
- [8] Bruce King, R. *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*. Wiley, New York. 1994, *5*; pp 2532-2536.
- [9] Dean, J. A. *Manual de Química*. 13<sup>o</sup> Ed. Mc Graw Hill. México. 1997, *1*; Cap. 9 pp 43-44.
- [10] Perry, H. R. *Manual del Ingeniero Químico*. 5<sup>o</sup> Ed. Mc Graw Hill. México. 1992, *1*; Cap. 3 pp 122.
- [11] Bögner, W.; Krämer, M.; Krutzsch, B.; Pischinger, S.; Voigtländer, D.; Wenninger, G.; Wirbeleit, F.; Brogan, M. S.; Brisley, R. J.; Webster, D. E. *Appl. Catal. B: Environmental*. **1995**, *7*, 153-154.
- [12] Johnston, H. S. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1992**, *43*, 4.
- [13] Armor, J. M. *Environmental Catalysis*. Wiley. New York. 1994, pp 2-3.
- [14] Greenwood, N. N.; Earnshaw, A. *Chemistry of the Elements*. 2<sup>nd</sup> Ed. Butterworth Heinemann, Oxford. 1997. pp. 1176-1180.
- [15] Sington, A. *Atlas Universal*. Círculo de Lectores. Barcelona. 2000, pp 74.

- [16] Panczner, W. D. *Minerals of Mexico*. Van Nostrand Reinhold Co. New York. 1987, pp 340-346.
- [17] Bassols, B. A. *Recursos Naturales de México*. 21<sup>o</sup> Ed. Nuestro Tiempo. México. 1991, pp 271.
- [18] Rentería Tapia, V. M. Tesis Doctoral *Propiedades ópticas de partículas metálicas de plata generadas en nanoreactores sol-gel*. UAM-Iztapalapa, 2002. pp 33-34.
- [19] Bär, T.; Visart de Bocarmé, T.; Kruse, N. *Surf. Sci.* **2000**, 240.
- [20] Meunier, F. C.; Zuzaniuk, V.; Breen, J. P.; Olsson, M.; Ross, J. R. *Catal. Today*. **2000**, 59, 287.
- [21] Matsuoka, M.; Matsuda, E.; Tsuji, K.; Yamashita, H.; Anpo, M. *Chem. Lett.* **1995**, 375.
- [22] Haneda, M.; Kintaichi, Y.; Inaba, M.; Hamada, H. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1997**, 70, 499.
- [23] Rodríguez, J. A.; Hrbek, Jan. *J. Vac. Sci. Technol. A.* **1994**, 12(4), 2140.
- [24] Calligaris, M.; Carugo, O. *Coord. Chem. Rev.* **1996**, 153, 90, 98
- [25] Steiner, E. C.; Gilbert, J. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, 87, 382.
- [26] Parker, A. J. In *Advances in Organic Chemistry*. Wiley, New York, 1965, 5, Raphael, R. A.; Taylor, E. C.; Wynnberg, H., Eds. Interscience, New York, 1965; pp 1-46.
- [27] MacGregor, W. S. *Chemical and Physical Properties*. New York. pp 3-5, 13.
- [28] Holey, J. Oxidation of Sulphoxides and Sulphones, In *The Chemistry of Sulphones and Sulphoxides*; Patai, S.; Rappoport, Z.; Stirling, C, (Eds). Wiley. New York. 1988, pp 969.
- [29] Díaz D.; Rivera M.; Tong Ni; Rodríguez J. C.; Castillo-Blum S. E.; Nagesha D.; Robles J.; Álvarez-Fregoso O. J; Kotov N. A. *J. Phys. Chem. B.* **1999**, 103, 9854.
- [30] Antelman, M. S. *Encyclopedia of Chemical Electrode Potentials*. Plenum Press, New York. 1982, pp 250.
- [31] Lancashire, R. J. Silver, In *Comprehensive Coordination Chemistry*; Wilkinson, Geoffrey Ed. Pergamon-Press, Oxford. 1987, 5; pp 810.
- [32] Hunter, R. J. *Foundations of Colloid Science*. Clarendon Press. Oxford. 1987, 2, 424.



- [33] Atkins, P. W. *Fisicoquímica*. Addison-Wesley. Wilmington. 1987, pp 738.
- [34] Toral, T. *Fisicoquímica de Superficies y Sistemas Dispersos*. Urmo. Bilbao. 1973, pp 127.
- [35] Hiemenz, C. P. *Principles of Colloid and Surface Chemistry*. 2<sup>nd</sup> Ed. Marcel Dekker Inc. New York. 1986, pp 11.
- [36] Ozin, G. A. *Adv. Mater.* **1992**, 4, 612.
- [37] Weller, H. *Angew. Chem. Int.* **1993**, 5, 88.
- [38] Weller, H. *Angew. Chem. Int.* **1993**, 32, 41.
- [39] Hunter, R. J. *Introduction of Colloid Science*. Oxford University Press. Oxford. 1993, pp 33.
- [40] Kerker, M. *The Scattering of Light*. Academic Press Inc. 1969, pp 58.
- [41] G. Mie, *Ann. Phys.* **1908**, 25, 377.
- [42] Gacoin, M. T. Propriétés Optiques et Électroniques des Nanoparticules, Dans *Galerie 98, De la Molécule au Solide*. Palaiseau. 1996, pp 91.
- [43] Alivisatos, A. P. *Science*. **1996**, 933.
- [44] Lee, P. C.; Miesel, D. *J. Phys. Chem.* **1982**, 86, 3391.
- [45] Creighton, J.; Blatchford, C.; Albrecht, M. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1979**, 75, 790.
- [46] Shirtcliffe, N.; Nickel, U.; Schneider, S. *J. Colloid Interface Sci.* **1999**, 211, 122.
- [47] Ayyappan, S.; Srinivasan Gopalan, R.; Subbana, G. N.; Rao, C. N. R. *J. Mater. Res.* **1997**, 12, 2, 398.
- [48] Vasan, H. N.; Rao, C. N. R. *J. Mater. Chem.* **1995**, 5, 1755.
- [49] Pastoriza-Santos, I.; Liz-Marzan, L. M. *Langmuir* **1999**, 15, 948.
- [50] Earl, D. R.; Bromels, E.; Kibby, L. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, 84, 886.
- [51] Van Hying, D. L.; Zukoski, C. F. *Langmuir*. **1998**, 14, 7034-7046.
- [52] Henglein, A.; Giersig, M. *J. Phys. Chem. B.* **1999**, 103, 9533.
- [53] Shirtcliffe, N.; Ulrich, N.; Schneider, S. *J. Colloid Interface Sci.* **1999**, 211, 127.
- [54] Rodríguez Gattorno, G. Tesis Doctoral *Síntesis, caracterización y aplicaciones de nanocristales de materiales semiconductores y metálicos, obtenidos a partir de dispersiones coloidales*. En proceso. Fac. de Quím. UNAM.

- [55] Kissinger, P. T.; Heineman, W. R. *Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry*. Marcel Dekker Inc. 1984, pp 377.
- [56] Thompson, B. A.; Harteck, P.; Reeves, R. R. *J. Geoph. Research* **1963**, *68*(24), 6435.
- [57] Davidson, J. A.; Cantrell, A. H.; McDaniel, A. H.; Shetter, R. E.; Madronich, S.; Calvert, J. G. *J. Geoph. Research* **1988**, *93*(D6), 7107.
- [58] Harwood, M. H.; Jones, R. L. *J. Geoph. Research* **1994**, *99*(D11), 957.
- [59] Selwyn, G.; Podolske, J.; Jonston, S. H. *Geoph. Research Lett.* **1977**, *4*(10), 429.
- [60] Hall, T. C.; Blacet, F. E. *J. Chem. Phys.* **1952**, *20*, 1745.
- [61] Carley, A. F.; Davies, P. R.; Roberts, M. W.; Santra, A. K.; Thomas K. K. *Surf. Sci. Lett.* **1998**, 406, L58.
- [62] Rodríguez, J. A. *Surf. Sci.* **1990**, *226*, 104.
- [63] Citra, A. ; Andrews, L. *J. Phys. Chem. A.* **2001**, *105*, 3042.
- [64] PC Spartan Plus Version 1.52. Wavefunction, Inc. (1996-1998) Irvine, CA 92612.
- [65] Boudias, C.; Monceau, D. Carine Crystallography Versión 3.1. Divergent S.A. (1989-1998) Compiègne, 60200 France.

# ANEXOS

# ESTUDIO DE LAS INTERACCIONES ENTRE ÓXIDO NÍTRICO Y NANOPARTÍCULAS DE PLATA EN DISPERSIÓN COLOIDAL

Sustentante: Gerardo Omar Hernández Segura.

Tutor: Dr. David Díaz.

Supervisor Técnico: M. en C. Geonel Rodríguez Gattorno.

Facultad de Química, UNAM, Departamento de Química Inorgánica y Nuclear, Laboratorio 213.

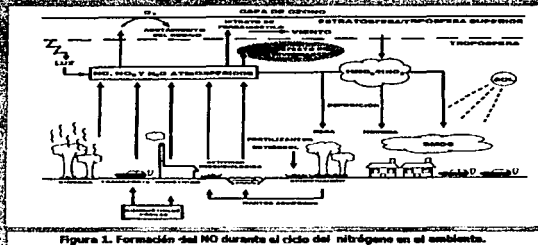


Figura 1. Formación del NO durante el ciclo del nitrógeno en el ambiente.

El nitrógeno molecular (N<sub>2</sub>) puede ser fijado por rayos en nitrato (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) y nitrito (NO<sub>2</sub><sup>-</sup>). Estos se reducen a amoníaco (NH<sub>3</sub>), que puede ser volátil y escapar al ambiente. El amoníaco puede ser oxidado a nitrato y nitrito, o a nitrógeno molecular (N<sub>2</sub>). El nitrógeno molecular puede ser fijado por bacterias en amoníaco, que puede ser oxidado a nitrato y nitrito, o a nitrógeno molecular. El nitrógeno molecular puede ser fijado por rayos en nitrato y nitrito.

El estudio en este trabajo se centra en la interacción del NO con las nanopartículas de plata en dispersión coloidal en DMSO, un solvente que favorece la dispersión de las nanopartículas de plata.

## Resultados

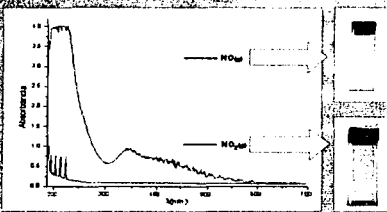


Figura 3. Espectros UV-visible de NO y NO<sub>2</sub> en fase gaseosa.

## Parte experimental

Síntesis de Ag en H<sub>2</sub>O<sup>[2]</sup>



Síntesis de Ag en DMSO<sup>[2]</sup>



Síntesis de NO<sup>[1]</sup>

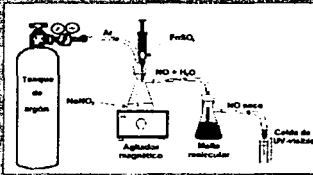
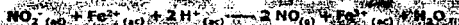


Figura 2. Esquema del aparato utilizado para la reacción entre las dispersiones coloidales de Ag y NO seco.

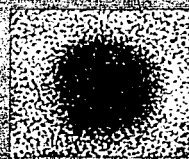


Figura 7. Imagen de una nanopartícula de Ag aislada, obtenida en HR-TEM.

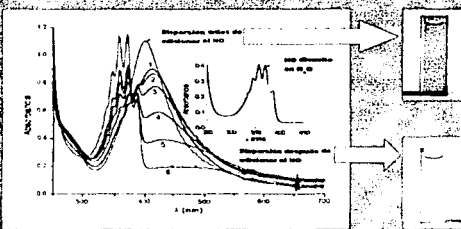


Figura 4. Evolución de los espectros UV-visible de la interacción del NO con nanopartículas de Ag en medio acuoso, obtenidas a partir de AgNO<sub>3</sub> 1x10<sup>-4</sup> M, utilizando como reductor NaBH<sub>4</sub> (5x10<sup>-3</sup> M). Los números 1 al 6 indican adiciones sucesivas de NO seco del orden de 1x10<sup>-7</sup> mol, diluido en Ar.

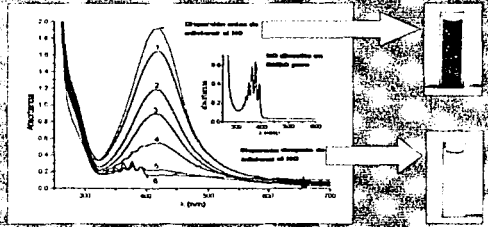


Figura 5. Evolución de los espectros UV-visible de la interacción del NO con nanopartículas de Ag en DMSO, obtenidas a partir de AgNO<sub>3</sub> 2.5x10<sup>-4</sup> M, utilizando como agente estabilizante Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>·10H<sub>2</sub>O (2.5x10<sup>-2</sup> M). Los números 1 al 6 indican adiciones sucesivas de NO seco del orden de 1x10<sup>-7</sup> mol, diluido en Ar.



Figura 6. Vista de las nanopartículas de Ag en DMSO empleando la Microscopía de Transmisión Electrónica de Gran Resolución (HR-TEM).

## Conclusiones

En medio acuoso, no fue posible observar la interacción directa entre el NO y las nanopartículas de plata coloidal, debido a la hidratación del NO, que genera un complejo ácido que provoca la aglomeración, precipitación y posterior reducción de la plata. En cambio, en DMSO sí fue posible observar esta interacción, cuando demostramos que cuando reaccionamos el NO para dar lugar a la formación de la plata metálica. Además, se generaron los complejos supramoleculares del sistema para observar la interacción directa entre NO y las nanopartículas de plata en dispersión coloidal en DMSO, en condiciones ácidas y alcalinas.

## Bibliografía

- [1] Patai, S. *Nitrogen Compounds*. 4<sup>th</sup> Ed. Wiley-Interscience, London, 1969, Chapter 13.
- [2] Van Hest, R. L.; Zubotti, C. *Langmuir*. 1996, 14, 7934-7946.
- [3] Rodríguez, G.; Díaz, D.; González, L.; Hernández, G. *Soledad y evolución en J. Phys. Chem. B*.
- [4] Basco, M. *Supramolecular Inorganic Chemistry*. John Wiley & Sons, 1994, 5, 2533.

## Agradecimientos

Al proyecto PAPIIT IN167766, a David Díaz, Geonel Rodríguez, Luis Ortiz, Andrés Vázquez, Guadalupe Ochoa e Ivonne Hernández por sus valiosas aportaciones en la realización de este trabajo.



# The Journal of Physical Chemistry

PUBLISHED BY  
THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY

National Renewable Energy Laboratory  
1617 Cole Boulevard  
Golden, Colorado 80401  
Phone: (303) 499-6145  
Fax: (303) 499-5707

Arthur J. Nozik, *Senior Editor*

December 2, 2001

Dr. David Diaz  
Facultad de Quimica  
Universidad Nacional Autonoma de Mexico  
Coyoacan, Mexico D. F., 04510  
MEXICO

Ms No.: JP012670C

Ms title: Metallic Nanoparticles from Spontaneous Reduction of Silver (I) in DMSO. Interaction between Nitric Oxide and Silver Nanoparticles

Dear Dr. Diaz,

I am pleased to inform you that your revised manuscript has been accepted for publication in The Journal of Physical Chemistry as a regular article. You should receive galley proofs for proof-reading approximately four weeks prior to publication in the Journal; the publication date is estimated to be in 6 to 8 weeks. Publication on the Web will be in 4-5 weeks. Further correspondence regarding this manuscript should be addressed to Stephanie Harrell, Journal Publications, American Chemical Society, P.O. Box 3330, Columbus, Ohio 43210 (Tel: 614-447-3600, Ext 2126).

Please note that a new policy for The Journal of Physical Chemistry is now in effect that eliminates all page charges for all published manuscripts.

Sincerely yours,

A.J. Nozik  
Senior Editor

AJN/ra  
Encl.

# Metallic Nanoparticles from Spontaneous Reduction of Silver(I) in DMSO. Interaction between Nitric Oxide and Silver Nanoparticles

G. Rodríguez-Gattorno,<sup>†</sup> D. Díaz,<sup>\*†</sup> L. Rendón,<sup>‡</sup> and G. O. Hernández-Segura<sup>†</sup>

Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Coyoacán, México DF, 04510 Mexico, and Instituto de Física, Dpto. de Materia Condensada, Universidad Nacional Autónoma de México, Coyoacán, México DF, 04510 Mexico

Received: July 12, 2001; In Final Form: November 29, 2001

Here we report a novel pathway for the synthesis of silver nanoparticles. Spontaneous reduction of silver 2-ethylhexanoate [Ag(ethex)] takes place in dimethyl sulfoxide (DMSO) at room temperature. The reaction is slow and markedly depends on temperature leading to the formation of silver nanoparticles (NPs) with a surface plasmon resonant band maximum centered at 424 nm. Colloidal silver is not stable in DMSO without stabilizing agents. When sodium citrate ( $1 \times 10^{-4}$  M) is utilized as a capping agent, the surface plasmon shifts to 414 nm and the surface-modified silver nanoparticles are stable for more than 6 months. The resulting nanoparticles are quite stable but at the same time reactive enough for catalytic purposes. An HR-TEM study shows a nanoparticles size distribution centered in 4.4 nm of diameter ( $SD = 1.2$ ) and a considerable number of defects such as stacking faults and twined particles. From *ab initio* quantum mechanical calculations, we propose a possible precursor for the spontaneous reduction of [Ag(ethex)] in DMSO. In addition, the interaction between NO and silver nanoparticles was tested. UV-visible spectra show the oxidation of silver and the reduction of NO at room temperature. The most probable products of this reaction are  $N_2O$ , molecular nitrogen, and oxygen. Therefore, we have a simple catalytic colloidal system for NO.

## Introduction

Different chemical methods have been used for the synthesis of metallic nanoparticle (NP) dispersions, the most common involving the use of an excess of reducing agents such as sodium citrate<sup>1</sup> or sodium borohydride.<sup>2,3</sup> Other simple methods involve the reduction of metallic salts by the solvent used to prepare colloidal dispersions. For example, Toshima et al. have reported a well-established method to obtain metallic and bimetallic nanoclusters using alcohols in the presence of poly(*N*-vinyl-2-pyrrolidone) (PVP).<sup>4-7</sup> Vasani and Rao prepared Ag-Pd and Cu-Pd nanoparticle alloys by using methanol or ethanol,<sup>8</sup> and Ayyappan et al.<sup>9</sup> obtained Ag, Au, Pd, and Cu nanoparticles by the reduction of metallic salts in dry ethanol. More recently, Pastoriza and Liz-Marzan<sup>10</sup> reported the preparation of silver particles by the spontaneous reduction of  $AgNO_3$  in *N,N'*-dimethylformamide. These contributions represent some of the simplest ways to obtain colloidal dispersions because they require a minimum number of components, thus avoiding undesirable excess of reducing agents and reaction byproducts. Dimethyl sulfoxide (DMSO) is a relatively inexpensive, stable, environmental compatible, and very useful solvent in organic and inorganic synthesis due to its specific chemical and physical properties. The dielectric constant of DMSO (46.7)<sup>11</sup> is high enough to allow charge separation; consequently, it becomes a good solvent for ionic solids, polar and polarizable molecules.<sup>12</sup> DMSO is miscible with water in all proportions. In general, sulfoxides are potential reducers by oxidizing itself to sulfones.<sup>13</sup> Despite DMSO being one of the few solvents for

which many applications have been found (e.g. physical chemistry, medicine, and biology), there is little information about the synthesis of metal nanoparticles in this medium. A previous paper<sup>14</sup> demonstrated the feasibility of using the 2-ethylhexanoate anion as a capping agent of CdS nanoparticles in DMSO; this synthesis pathway is used in the present paper.

Here we investigated the preparation of silver nanoparticle dispersions by the simple dissolution of silver 2-ethylhexanoate in DMSO. To ensure stability of the silver dispersions, sodium citrate was used as an additional stabilizing agent. The advantages of such a nanoparticle synthesis method can be found in the applications of silver nanoclusters as catalysts (most organic reactions take place in nonaqueous solvents), and in the study of the changes in surface chemistry the adsorption of different moieties depends on the surrounding medium. Even more, it has been known since ancient times that metallic silver colloids act as an efficient bactericide, while DMSO has the ability to easily penetrate the biological membranes; both combined properties (i.e. silver nanoparticles suspended in DMSO) could find application in the preparation of very effective disease-fighting drugs.<sup>15-18</sup>

In addition, the novel reaction presented here opens new possibilities in the field of solvent exchange, which represents one of the main challenges in metal colloids with nanometer size range. This should allow for dispersions of the particles in both polar and nonpolar solvents thus avoiding particle aggregation during the process.

Our results suggest the formation of a silver precursor species with a convenient LUMO energy, which favors the silver reduction process. To support the proposed mechanism for silver reduction in DMSO, we performed *ab initio* quantum mechanical computations arising to a simple silver complex structure as the most probable precursor species. We also explored the

\* To whom correspondence should be addressed. E-mail: david@servidor.unam.mx.

<sup>†</sup> Facultad de Química.

<sup>‡</sup> Instituto de Física, Dpto. de Materia Condensada.

interaction between silver dispersions and nitric oxide (NO) under anhydrous, anaerobic conditions and at room temperature, by means of UV–visible spectroscopy.

### Experimental Section

**Materials.** Silver 2-ethylhexanoate {[Ag(ethex)] (Strem Chemical, 99%)}, trisodium citrate dihydrated [Na<sub>3</sub>Cit·2H<sub>2</sub>O (Aldrich, 99%)], sodium 2-ethylhexanoate [Na(ethex) (Aldrich, 97%)], sodium borohydride [NaBH<sub>4</sub> (Aldrich, 98%)], silver nitrate [AgNO<sub>3</sub> (Aldrich, 99%)], silver citrate hydrate [AgO<sub>2</sub>-CCH<sub>2</sub>C(OH)(CO<sub>2</sub>Ag)CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>Ag·xH<sub>2</sub>O (Aldrich, 99%)], silver perchlorate monohydrate [AgClO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O (Strem Chemical, 99%)], silver metavanadate [AgVO<sub>3</sub> (Aldrich, 98%)], FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O (Baker, 99.6%), NaNO<sub>2</sub> (Baker, 99.99%), and argon (Praxair Inc., 99.998%) were used as starting materials. These chemical reagents were used without further purification. DMSO used was Sigma (ACS reagent). It is strongly recommended to check the purity of DMSO, especially to avoid the presence of volatile contaminants. A procedure to eliminate the majority of the volatile contaminants from DMSO includes the use of a rotary evaporator at 50 °C during 2–3 h, under vacuum (10 mmHg). The electronic absorption spectra were collected in a Hewlett-Packard 8452A UV–visible spectrophotometer. An HR-TEM study was carried out in a JEOL 4000EX at 400 KV, depositing a drop of the sample over a carbon/collodion coated copper grid, no special care being taken to avoid aggregation.

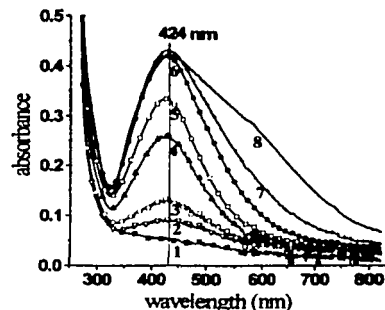
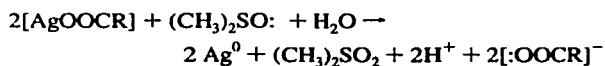
The size distribution was obtained from a digitalized amplified micrograph by averaging the larger and smaller axis diameters measured for each particle. *Ab initio* quantum mechanical calculations of the type restricted closed-shell, Hartree–Fock with a 3-21G(\*) split valence basis set were carried out; all the structures were previously optimized at the same level of theory, HF/STO3-21G(\*)//HF/STO3-21G(\*). These computations were performed using the version 1.5.2 of the PC-Spartan Plus program.<sup>19</sup>

**Colloid Preparation.** The required quantity of [Ag(ethex)] (0.00125 g) was mixed with 50 mL of DMSO (previously saturated with argon) in an Erlenmeyer flask to a final concentration of 1 × 10<sup>-4</sup> M. Stirring ensured the rapid solubilization of the silver salt. The colloidal dispersions were protected from light. Preparations at 60 °C were performed in a hot plate thermostat.

Glassware was cleaned with moderately concentrated nitric acid and then washed with Alconox detergent and wiped away with plenty of ultrapure water (18 MΩ, obtained from a Bamsted E-pure deionization system). Experiments of silver colloid dispersion interactions with NO were carried out in a sealed UV–visible cell filled with 3 mL of 2.5 × 10<sup>-4</sup> M silver dispersion. NO was generated from the reaction between FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O and NaNO<sub>2</sub>.<sup>20</sup> The gas and silver dispersions were dried with previously activated Linde 4 Å sieves at 500 °C for 16 h.<sup>21</sup> NO was dragged with an argon gas flow of 0.6 L/min. The quantity of NO was approximately controlled by careful additions of known quantities of the ferrous salt over the nitrite salt, yielding NO in an amount lower than 1 × 10<sup>-7</sup> mol.

### Results and Discussion

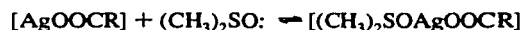
Since the oxidation of DMSO implies the formation of dimethyl sulfone,<sup>22</sup> the following total reaction might take place during the reduction of [Ag(ethex)]:



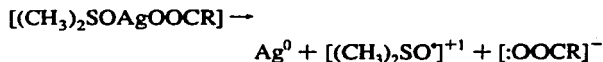
**Figure 1.** Evolution of UV–visible spectrum during the formation of silver NPs in DMSO, from the spontaneous reduction of [Ag(ethex)] (1 × 10<sup>-4</sup> M) in DMSO at room temperature. Numbers indicate the spectra for different times: (1) recently dissolved; (2) 10 min; (3) 27 min; (4) 80 min; (5) 120 min; (6) 240 min; (7) 420 min; (8) 24 h.

Here R = -(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)CH(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>.

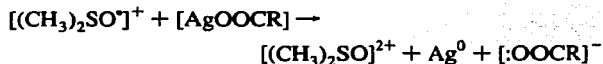
Water is required for mass balance reasons; enough of it comes from the hydrated solvent. This reaction seems to take place conforming to a reported mechanism by initial complexation of the (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO: to the metal ion species,



followed by electron transfer to form a sulfoxide radical cation ([ (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO<sup>•+</sup> ],



which then transfers a second electron,



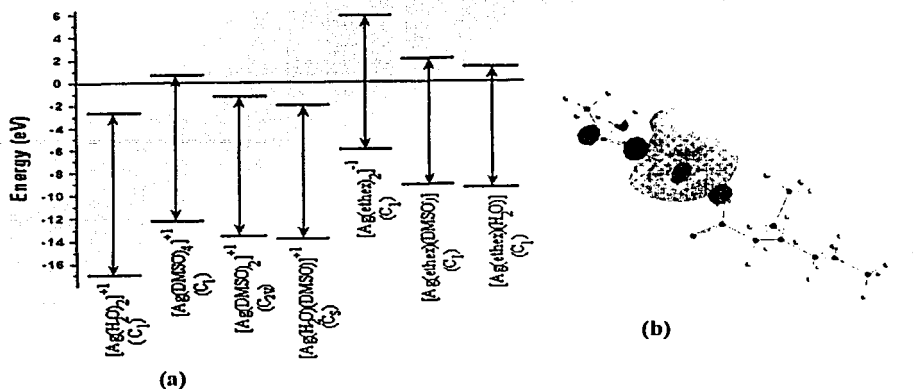
Therefore, the cationic species ([ (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO<sup>2+</sup> ]) is attacked by water forming the sulfone:



This happens in the same way with other transition metals (for example, Ce<sup>4+</sup>) used to oxidize sulfoxides to sulfones.<sup>13</sup>

In addition, under darkness and in anaerobic conditions, the silver reduction reaction in DMSO takes place.

The silver reduction reaction becomes apparent after 10–15 min at room temperature (approximately 23 °C); the colorless and transparent DMSO solution turns from light yellow to yellowish-orange. Figure 1 shows the time evolution spectra of the typical surface plasmon resonant band for silver NPs resulting from the reduction of 1 × 10<sup>-4</sup> M [Ag(ethex)] in DMSO. As can be seen, the process is slow, and after 24 h the relative increase of the half-width at the maximum of the peak becomes more significant than its increase in intensity. This implies an increment in particle size, easily verified by the gradual appearance of a silver precipitate. The reaction, however, cannot be observed at room temperature, after 1 week, when the silver salt concentration is as low as 0.5 × 10<sup>-4</sup> M, probably due to the slowness of the reaction. Though raising the temperature can accelerate the progress of the reaction, the agglomeration of nanoparticles is also favored.



**Figure 2.** (a) Diagram of calculated HOMO and LUMO energies resulting from *ab initio* quantum mechanics computations HF/STO3-21G(\*)//HF/STO3-21G(\*) for several possible precursor species in the reduction of silver 2-ethylhexanoate in DMSO. In parentheses are the resulting point groups for each molecule. (b) Image shows a projection of the calculated LUMO surface for the [Ag(ethex)(DMSO)] species.

Other silver salts such as the nitrate, perchlorate, and metavanadate were also tested as silver sources, but DMSO does not reduce them even upon heating to 80 °C. However, silver citrate starts to reduce at 70 °C in DMSO. In this case, silver citrate yields silver nanoparticles that are stable for less than 12 h. To stabilize them it is necessary to add at least a 4-fold excess of citrate anions to the total silver concentration. An explanation can be that citrate acts both as reducing and stabilizing agent. During these preparations, it was found that silver nitrate was slowly reduced to silver nanoparticles in DMSO at room temperature but only in the presence of trisodium citrate, which suggests that it proceeds by the direct reaction between  $\text{Ag}^+$  and the citrate anion. The optical response in this case is similar to that reported by Rivas et al.<sup>23</sup> for particles ranging between 30 and 60 nm in diameter, where the absorption electronic spectrum displays an asymmetric plasmon resonant band centered in 434 nm. In water this reduction reaction is not observed at room temperature.

For the purpose of finding out which silver species acts as a precursor in the reduction process of this metal, we carried out the following experiment: A  $\text{AgNO}_3$  solution (with final concentration  $1 \times 10^{-3}$  M) was mixed with equimolar Na[ethex] solution, in DMSO, at room temperature. After 5 min, the starting colorless solutions turned into a brownish-orange transparent dispersion. A wide plasmon band centered at 418 nm was developed in the electronic absorption spectra. These results suggest the formation of a silver–ethex coordination compound as the precursor species for the silver reduction reaction.

To support the silver–ethex precursor formation we carried out several *ab initio* quantum mechanic geometry optimizations at the restricted Hartree–Fock level and with the 3-21G (\*) basis set, i.e., at the HF/3-21G(\*)//HF/3-21G(\*) level of theory, for the following molecules:  $[\text{Ag}(\text{DMSO})_4]^+$ ;  $[\text{Ag}(\text{DMSO})_2]^+$ ;  $[\text{Ag}(\text{H}_2\text{O})(\text{DMSO})]^+$ ;  $[\text{Ag}(\text{ethex})_2]^-$ ;  $[\text{Ag}(\text{ethex})(\text{H}_2\text{O})]$ ;  $[\text{Ag}(\text{ethex})(\text{DMSO})]$ . All the calculated structures were previously optimized using the same calculation level. Some of the more relevant results are shown in Figure 2. We took in account the following experimental facts. It is well-known that the  $\text{Ag}^+$  ion shows a pronounced tendency to exhibit linear, 2-fold coordination.<sup>24</sup> However, the silver cation in DMSO can form di- and tetrasolvated species  $[\text{Ag}(\text{DMSO})_2]^+$  and  $[\text{Ag}(\text{DMSO})_4]^+$ , as reported by Ahrlund.<sup>25</sup> Since other silver salts soluble in DMSO (e.g.  $\text{AgNO}_3$ ) are not reduced spontaneously in this solvent, it

can be deduced that the anion 2-ethylhexanoate should be part of the most probable precursor species such as  $[\text{Ag}(\text{ethex})(\text{DMSO})]$ . It is well-known that DMSO interacts with many different transition cations generating stable complex species, as  $[\text{Cu}(\text{DMSO})_2]^{2+}$ ,  $[\text{Hg}(\text{DMSO})_6]^{2+}$ ,  $[\text{Cd}(\text{DMSO})_6]^{2+}$ ,  $[\text{Mn}(\text{DMSO})_6]^{2+}$ , and many others.<sup>26</sup>

In aqueous solutions, silver salts may generate  $[\text{Ag}(\text{H}_2\text{O})_2]^+$ ; however, the addition of DMSO to water may cause dehydration of the  $\text{Ag}^+$  ion to leave free coordination sites for DMSO molecules.<sup>27</sup> On the other hand, the interaction  $\text{DMSO}-\text{H}_2\text{O}$  is stronger than  $\text{Ag}^+-\text{H}_2\text{O}$ ; therefore, we reject the idea of possible formation of a complex containing coordinated water.

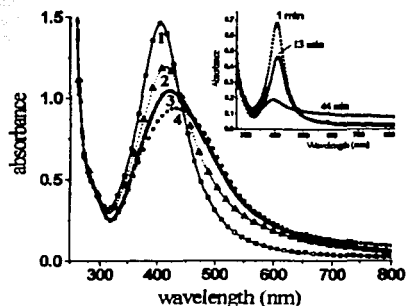
On the basis of Koopmans' theorem, the negative values of the HOMO and LUMO energies can be related to the ionization potentials and the electron affinity, respectively.<sup>28,29</sup> From the results of our calculations, it is possible to propose the species that would act as precursor for silver reduction, on the basis of the fact that this precursor should have the highest LUMO energy and the lowest difference between HOMO–LUMO gap (hardness). In Figure 2, we show an energy scheme in which the calculated HOMO and LUMO energies were plotted for each possible precursor.

As can be seen, the highest LUMO energy corresponds to the  $[\text{Ag}(\text{ethex})_2]^-$  molecule but its formation is very unlikely because there are not sufficient ethex anions to complete this composition. The molecule  $[\text{Ag}(\text{ethex})(\text{DMSO})]$  is the next with an adequate value for the LUMO energy and is the only molecule for which we do not have arguments to discard as the most possible precursor for silver reduction in DMSO from silver 2-ethylhexanoate. At the right side of the energy diagram it is shown the LUMO surface of this molecule where one can observe that the charge acceptor site is centered over the silver atom, as can be expected.

Due to silver nanoparticles dispersions being unstable, it is necessary to use capping agents to stabilize them. Among the known stabilizers, trisodium citrate is a simple molecule with a well-defined composition, which is recognized as a good silver stabilizer.<sup>30</sup>

Other stabilizers such as sodium dodecyl sulfate (SDS) and ammonium tetrathiomolybdate were tested, but the former does not work and, especially, the latter blocks the surface plasmon resonant band. Also was tested poly(*N*-vinyl-2-pyrrolidone) (PVP) as capping agent, which shows a plasmon resonant band centered in 401 nm that shifts to higher wavelength in few days;





**Figure 3.** Electronic absorption spectra of silver nanoparticles in DMSO obtained from  $\text{AgNO}_3$  ( $1 \times 10^{-4}$  M) using a stoichiometric quantity of sodium borohydride and sodium citrate as a stabilizing agent ( $1 \times 10^{-4}$  M): (1) after mixing; (2) 12 min; (3) 43 min; (4) 120 h. Top insert shows the spectral changes at different times of naked silver nanoparticles in DMSO obtained from  $\text{AgNO}_3$  ( $1 \times 10^{-4}$  M) by reduction with a stoichiometric quantity of sodium borohydride.

stability appears to be low because after 1 week the plasmon becomes broad and asymmetric. Finally, after 8 days the PVP-capped silver nanoparticles start to aggregate, which could be a result of the stronger interaction of PVP–DMSO in comparison with PVP–silver nanoparticles interactions. PVP is a good stabilizing agent for metallic nanoparticles; consequently, we do not discard the possibility that the stability, in the case of PVP–silver nanoparticles, could depend on PVP concentration.

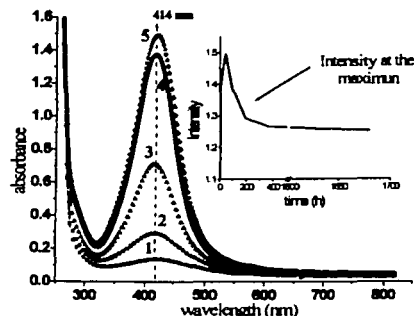
To test the stabilizing effect of DMSO on the particles we decided to carry out the reduction of silver nitrate ( $1 \times 10^{-4}$  M) using a conventional reductor, sodium borohydride,<sup>31</sup> in 1:1 stoichiometric ratio, it produces NPs that are stable for less than 40 min (see insert in Figure 3). In addition, any attempt to stabilize the nanoparticles thus obtained using sodium citrate as a stabilizer resulted in dispersions containing larger particles, which precipitated after 5 days.

It is clear from Figure 3 (see insert) that citrate stabilizes the nanoparticles (in comparison with the same system without citrate) and also contributes considerably to the increase of the plasmon resonance band not only by raising the intensity but also by broadening it.

We prefer to introduce the capping agent at the very beginning of the reaction, keeping in mind that it is important to disperse the nanoparticles before they grow. A disadvantage of sodium citrate is its low solubility in DMSO, a difficulty that can be overcome by heating or dissolving it in a minimal amount of water. We decided to raise the temperature to 60 °C for 20 min to allow the rapid formation of silver nuclei. Under these conditions, the reduction of silver ethex would proceed via a simultaneous and cooperative reaction with DMSO and citrate ions.

Figure 4 shows the UV–visible spectra at different times for the formation of silver nanoparticles in DMSO using [Ag(ethex)] ( $1 \times 10^{-4}$  M) as a starting material and trisodium citrate ( $1 \times 10^{-4}$  M) as a capping agent. The stability of these NPs is outstanding since they remain stable for over 6 months. By examining the results already presented, one can summarize as follows: 2-ethylhexanoate behaves as a stabilizer since the resulting NPs are more stable than either of the naked ones obtained via the stoichiometric borohydride reduction.

Silver nanoparticles from silver citrate, with an excess of citrate, are as interesting as those obtained from 2-ethylhexanoate but with less stability, which leads us to the next statement.

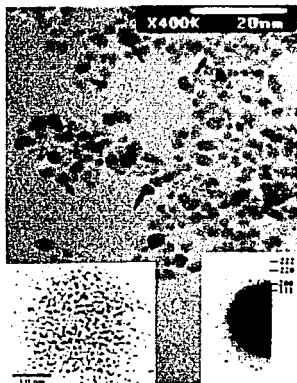


**Figure 4.** Spectral variations with time during the silver NPs synthesis in DMSO from Ag(ethex) ( $1 \times 10^{-4}$  M) in the presence of sodium citrate ( $1 \times 10^{-4}$  M), heated at 60 °C for 20 min: (1) 7 s after mixing; (2) 18 s; (3) 34 s; (4) 2 h; (5) 44 h. Top plot shows the variation of the intensity at the maximum of the plasmon resonance band versus time.

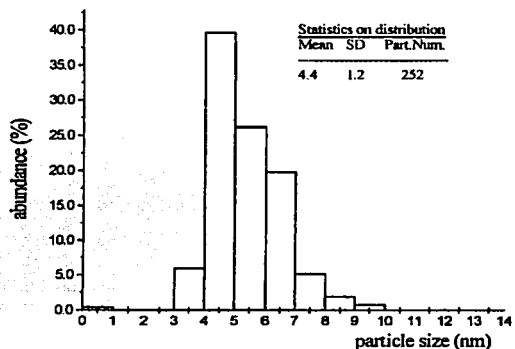
Sodium citrate acts as a stabilizer, but when combined with the starting material, 2-ethylhexanoate, the silver nanoparticles are stable for longer periods (compare Figures 3 and 4).

Otherwise, the absorbance at the maximum of the plasmon resonance band was plotted against time for further clarity; see the upper insert in Figure 4. The absorbance increased up to a maximum value of 1.5 after 40 h. After this time the absorbance decreased by 17% of the maximum value, becoming constant after 11 days of preparation. No substantial changes in width at half-height are noticed in the UV–visible spectra ( $88 \pm 2$  nm). This means that no important variation occurs in size or size distribution of the silver NPs. These variations could be related with two possible events: small displacement in size distribution or slow equilibrium of absorption over the surface of the nanoparticles. To validate this interpretation concerning with such spectral variations it is necessary to carry out more experiments supported by HR-TEM.

To rationalize our spectroscopic results with the nanoparticle size distribution we performed Mie's standard calculations to simulate the electronic absorption spectrum by using the Drude correction of the dielectric constants<sup>32</sup> for the damping of electrons at particle size near or under 5 nm. The calculations were performed with the Mietab v.6.38 software.<sup>33</sup> Routines of this calculations have been previously described in detail.<sup>34</sup> Contributions from particle size distribution were taken into account, by assuming that HR-TEM micrographs approximately describe our dispersion in this sense.<sup>35</sup> The calculated absorption maximum appears at 411 nm, differing by only 5 nm from the experimental one ( $416 \pm 2$  nm), while the width at half-height is 57 nm compared to 88 nm for the experimental value. These differences have been attributed to the nature of the molecular interactions of the surrounding medium with the surface of the particle.<sup>36,37</sup> The red shift of the peak position in our dispersions with respect to classical aqueous silver colloids is predictable since the higher refractive index of DMSO (1.4170) can be compared to 1.333 for water at 20 °C.<sup>38</sup> Additionally, Wang et al. reported the same optical behavior (plasmon centered at 413 nm and a full width at half-maximum of 90 nm) for nanoparticles of similar sizes capped with unsaturated carboxylates;<sup>39</sup> then, we cannot discard the possibility that the position of the peak is significantly influenced by the interaction of metallic silver with the carboxylic groups of citrate and 2-ethylhexanoate anions. Therefore, the silver molecular surroundings, solvent and capping agents, determinate the plasmon resonance band position.



**Figure 5.** HR-TEM micrographs of the citrate- and 2-ethylhexanoate-stabilized silver nanoparticles in DMSO from Ag(ethex). The arrows point out some defects present in nanoparticles. The sample stabilized after 11 days. The insertions show the corresponding diffraction pattern ( $d_{hkl}$  calculated match with metallic silver) and a magnification of a single silver nanoparticle oriented along the 110 direction.



**Figure 6.** Size distribution in the sample illustrated in Figure 6. A total of 250 particles were counted. Particles not well defined in the largest lumps were not considered.

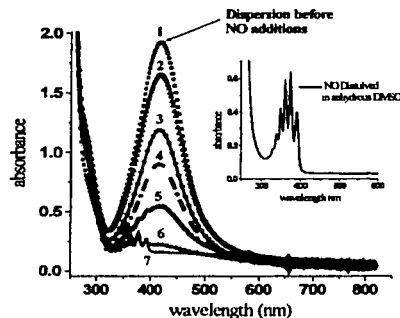
**TABLE 1: Approximate Dispersion Characteristics Estimated from the Size Distribution in Figure 6, Assuming Spherical Particles**

concn (atoms/mL)	cluster concn (particles/mL)	tot. surf (m <sup>2</sup> )	surf/vol ratio (m <sup>-1</sup> )	% of atoms at the surf
$6.02 \times 10^{16}$	$8 \times 10^{11}$	$5 \times 10^3$	$1 \times 10^8$	24

Another explanation for the overenlarged plasmon bands has been proposed by Henglein, who argues that this is due to the lattice imperfections that would act as potential barriers for electrons in the conduction bands by shortening its pathway, i.e., by increasing the damping of the electrons.<sup>40</sup>

Figure 5 shows HR-TEM micrographs of silver nanoparticles capped with sodium citrate in DMSO, prepared from [Ag(ethex)] and measured after 11 days. Roughly spherical nanoparticles can be observed. By counting over 250 particles, we were able to obtain the particle size distribution shown in Figure 6. Large lumps, probably formed during sample preparation, were not considered.

From the size distribution in Figure 6, it is possible to obtain the features of the dispersions that are summarized in Table 1. Parameters are approximate because they were calculated on the assumption that the particles were spheres. The metallic



**Figure 7.** Electronic absorption spectra of silver NPs ( $2.5 \times 10^{-4}$  M) after additions of equal quantities of NO. The top insert shows the spectrum of NO dissolved in anhydrous DMSO. Key: (1) dispersion as prepared; spectra 2–7 correspond to equal successive additions of NO.

silver concentration is  $1 \times 10^{-4}$  M (i.e. quantitative reaction), and the cell parameters correspond to those known for bulk silver ( $\alpha = 4.06 \text{ \AA}$ ).

In accordance with the report of Henglein,<sup>30</sup> we found in our samples a considerable number of particles that present massive defects, such as multiple twinning and stacking faults, which gives strong support to Henglein's proposition. In general, many of the defects are destroyed during the sample observation as a consequence of the unavoidable increase in temperature during the observation process. Thus, it is not possible to get a quantitative relationship between defects and optical response; however, we do not discard the possibility that citrate species allow the generation of such defects, this statement so far remaining only a suggestion.

**Interaction of Silver Nanoparticles with NO.** The adsorption and reactions of NO on various macrocrystalline transition metal surfaces has received considerable attention. The presence of an unpaired electron in the  $2\pi$  molecular orbital of NO makes its behavior much more complicated and less understood than that of CO. NO is also technologically important in air pollution and as a strong oxidizing agent. Besides, the majority of the chemical model systems to study the interaction between metallic silver and NO<sub>x</sub> utilize silver macrocrystals under high vacuum and low temperatures, or else the silver is deposited over a solid support as alumina or zirconia. In the previous case, the interaction with NO<sub>x</sub> takes place under higher temperatures.<sup>41–44</sup> Reports related with the interaction of NO<sub>x</sub> and colloid dispersions are too scarce in the literature. In 1999, Henglein reported the interaction of N<sub>2</sub>O with metallic lead nanoparticles at room temperature.<sup>45</sup>

Very stable capped silver nanoparticles have been synthesized; it was an important question to evaluate their catalytic activity. Are they reactive enough for catalytic purposes? To test silver NPs reactivity with NO it was necessary to remove any remaining water in the reaction system. To keep NO gas and silver colloids dry, pretreated 4 Å zeolites were used.

Nitric oxide in water generates an acidic medium, which leads to spontaneous silver NP agglomeration. Figure 7 shows the electronic absorption spectra of a silver colloid dispersion reacting with NO. In this case, the silver concentration was  $2.5 \times 10^{-4}$  M, allowing the collection of several spectra on consecutive additions of NO. When water is removed from dispersions by using zeolites, the silver nanoparticles react with the NO until the silver metal is completely dissolved. The

plasmon resonance band decreases with each NO addition; the area under the curve diminishes proportionally to NO additions.

After six additions of NO, the spectrum is similar to that of NO in DMSO as a consequence of an excess of the dissolved gas (for comparison purposes, the spectrum of NO in DMSO was inserted in the upper part of Figure 7).

The colloid is not regenerated upon heating the dispersion used in this experiment. Under our reaction conditions, it was not possible to determine the NO and silver stoichiometric coefficients exactly because the NO concentration was not accurately known. We are certain that there is a reaction between NO and Ag NPs, where the reduction of NO takes place; therefore, the products are most probably N<sub>2</sub>O or N<sub>2</sub>, as previously reported in studies of NO dissociation over metallic silver.<sup>42</sup>

## Conclusions

A new and reproducible method for the synthesis of silver nanoparticles is reported in this work. Very stable capped silver nanoparticles with average diameter close to 4.4 nm and narrow size distribution are prepared by addition of silver 2-ethylhexanoate to DMSO in the presence of trisodium citrate as a stabilizer. Probably DMSO and citrate ions act as simultaneous reducers of this silver salt. Our experimental and theoretical results suggest that, in these colloidal DMSO dispersions, the silver reduction takes place through a precursor species such as [Ag(DMSO)<sub>2</sub>ethex]. High concentration of defects, such as stacking faults and twins, and citrate species interacting in nanoparticles surface would be responsible for the modification in the optical response of silver nanoparticles by enhancing damping during plasmon resonance, thus overenlarging the width of electronic absorption spectra.

UV-visible spectra show that silver nanoparticles in DMSO react with NO, thus causing the dissolution of metal when the dispersion is dry. Therefore, we have found a novel, simple, and inexpensive chemical model system to study the interaction of NO with metallic silver under anhydrous, anaerobic, and room-temperature conditions. Ongoing research is concerned with the reduction of different silver salts in DMSO, in the presence of different solid supports.

**Acknowledgment.** The authors thank the DGAPA-UNAM for financial support through projects IN-100398 and IN-107700. G.R.-G. thanks the DGEF-UNAM for a scholarship. The authors express their gratefulness to Drs. A. R. Vázquez-Olmos, E. Zeller, J. Robles-García, and S. E. Castillo-Blum for their revision and suggestions to this work. Also, we want to thank to Mr. L.-A. Ortiz-Frade for his help in the experimental part.

## References and Notes

- Lee, P. C.; Miesel, D. *J. Phys. Chem.* **1982**, *86*, 3391.
- Creighton, J.; Blatchford, C.; Albrecht, M. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1979**, *75*, 790.
- Shircliffe, N.; Nickel, U.; Schneider, S. *J. Colloid Interface Sci.* **1999**, *211*, 122.
- Toshima, N.; Harada, M.; Yonezawa, T.; Kushibashi, K.; Asakura, K. *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 7448.
- Toshima, N.; Harada, M.; Yamazaki, Y.; Asakura, K. *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 9927.
- Toshima, N.; Yonezawa, T.; Kushibashi, K. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1993**, *89*, 2537.
- Hirai, H. *J. Macromol. Sci., Chem.* **1979**, *A13*, 633. (d) Hirai, H.; Nakao, Y.; and Toshima, N. *J. Macromol. Sci., Chem.* **1979**, *A13*, 727.
- Vasan, H. N.; Rao, C. N. R. *J. Mater. Chem.* **1995**, *5*, 1755.
- Ayyappan, S.; Srinivasan Gopalan, R.; Subbana, G. N.; Rao, C. N. R. *J. Mater. Res.* **1997**, *12*, 2, 398.
- Pastoriza-Santos, I.; Liz-Marzan, L. M. *Langmuir* **1999**, *15*, 948.
- Steiner, E. C.; Gilbert, J. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 382.
- Parker, A. J. In *Advances in Organic Chemistry*; Raphael, R. A.; Taylor, E. C.; Wynnberg, H., Eds.; Wiley Interscience: New York, **1965**; Vol. 5, pp 1-46.
- Hoyle, J. Oxidation of Sulphoxides and Sulphones. In *The Chemistry of Sulphones and Sulphoxides*; Patai, S.; Rappoport, Z.; Stirling, C., Eds.; Wiley: New York, **1988**; p 969.
- Díaz D.; Rivera M.; Tong Ni; Rodríguez J. C.; Castillo-Blum S. E.; Nagesha D.; Robles J.; Alvarez-Fregoso O. J.; Kotov N. A. *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 9854.
- Hill, J. *Colloidal Silver. A Literature Review. Medical Uses, Toxicology & Manufacture*, 2nd ed.; Clear Springs Press: Rainier, WA, **2000**.
- Thurman, R. B.; Gerba, C. P. The molecular mechanisms of copper and silver ion disinfection of bacteria and viruses. In *CRC Critical Reviews in Environmental Control*; CRC Press: Boca Raton FL, **1989**; Vol. 18, p 295.
- Deitch, E. A.; Marino, A. A.; Gillespie, T. E.; Albright, J. A. *Antimicrob. Agents Chemother.* **1983**, *23*, 356.
- Santos, L.; Tipping, P. G. *Immunol. Cell Biol.* **1994**, *72*, 406.
- PC-Spartan Plus, version 1.5.2; Wavefunction Inc.: Irvine, CA, **1998**.
- Bruce King, R. *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*; Wiley: New York, **1994**; Vol. 5, p 2533.
- Kissinger, P. T.; Heineman, W. R. *Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry*; Marcel Dekker Inc.: New York, **1984**; p 377.
- Antelman, M. S. *Encyclopedia of Chemical Electrode Potentials*; Plenum Press: New York, **1982**; p 250.
- Rivas, L.; Sanchez-Cortes, S.; García-Ramos, J. V.; Morcillo, G. *Langmuir* **2001**, *17*, 574.
- Cotton, F. A.; Wilkinson, G. *Advance Inorganic Chemistry*, 4th ed.; Wiley: New York, **1980**; p 968.
- Elding, L. I. A Celebration of Inorganic Lives: An Interview with Sten Ahrlund (Lund University, Sweden). *Coord. Chem. Rev.* **1996**, *153*, 1.
- Calligaris, M.; Carugo, O. *Coord. Chem. Rev.* **1996**, *153*, 83.
- Sreekumar, T. K.; Janardhanan, S.; Kalidas, C. *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 9.
- Jensen, W. B. *The Lewis Acid-Base Concepts. An overview*; Wiley: New York, **1980**; p 214.
- Atkins, P. W. *Quanta. A Handbook of Concepts*; Clarendon Press: Oxford, U.K., **1974**; p 186.
- Henglein, A.; Giersig, M. *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 9533.
- van Hynning, D. L.; Zukoski, C. F. *Langmuir* **1998**, *14*, 7034.
- Johnson, P. B.; Christy, R. W. *Phys. Rev. B* **1972**, *6*, 4370.
- Miller, A. MieTab version 6.38 for Windows, **1998**.
- van de Hulst, H. C. *Light Scattering by Small Particles*; Dover Publications: New York, **1981**; Part II, chapter 9.
- Note: Mietab Software provides extinction coefficient; therefore, to obtain absorbance values, classical Lambert-Beer law was applied using a total concentration  $N = 7.8 \times 10^{11}$  part/cm<sup>3</sup>, calculated by assuming spheres of diameter equal to the particle size and taking into account partial contribution of each diameter from Figure 6.
- Charlé, K. P.; Schulze, W. *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* **1984**, *88*, 350.
- Taleb, A.; Petit, C.; Pileni, M. P. *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 2214.
- CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 75th ed.; CRC Press: Boca Raton, FL, **1995**; p 3-207.
- Wang, W.; Chen, X.; Efrima, S. *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 7238.
- Gutiérrez, M.; Henglein, A. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 11368.
- Ludviksson, A.; Huang, C.; Jänsch, H. J.; Martin, R. M. *Surf. Sci.* **1993**, *284*, 328.
- Carley, A. F.; Davies, P. R.; Roberts, M. W.; Santra, A. K.; Thomas, K. *Surf. Sci.* **1998**, *406*, L587.
- Citra, A.; Andrews, L. *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 3042.
- Keshavaraja, A.; She, X.; Flytzany-Stephanopoulos, M. *Appl. Catal., B* **2000**, *27*, L1.
- Henglein, A. *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 9302.