



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
CUAUTITLÁN

“SISTEMAS NANOESTRUCTURADOS DE Au y Ag
SOPORTADOS EN TiO₂ y SiO₂ USADOS EN ESTUDIOS
SERS Y CATALÍTICOS”

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
INGENIERA QUÍMICA

PRESENTA:
VIRIDIANA MATURANO ROJAS

ASESOR: Dr. RODOLFO ZANELLA SPECIA
COASESOR: DR. ROBERTO SATO BERRÚ

CUAUTITLÁN IZCALLI, EDO. DE MEX.

2009



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

AGRADECIMIENTOS

Quiero agradecer a Dios por la vida y por todas las bendiciones otorgadas para ser feliz en ella, por permanecer en mi corazón, guiarme e iluminar mi camino cuando he estado distraída de las maravillas que me rodean.

A mis padres: Julio y Otilia, las personas que más amo en este mundo y a quienes debo todo lo que soy, porque en esta vida estoy por y para ustedes y sin su amor, comprensión y esfuerzo este trabajo no tendría el mismo significado.

A mis hermanos: Juan, Hugo, Elianne, Rogelio, Eduardo y Oscar porque el amor, respeto y admiración que siento por cada uno de ustedes siempre me ha inspirado para seguir adelante y cumplir mis metas.

A mis grandes amigos: Lilia, Miguel, Oscar y Lázaro, por llegar a mi vida en el momento indicado y convertirse en mi apoyo en más de una ocasión. Gracias por estar en los buenos y malos momentos, por todo el cariño, la confianza, los consejos dados y por siempre animarme para seguir adelante.

A aquellos que junto con Miguel se volvieron mi familia por más de dos años: Geovani, Michelle, Adriana e Isaac. Gracias por compartir conmigo algo más que deudas, aprendí tanto de ustedes y disfrute cada uno de los momentos que pasamos juntos; las fiestas, las horas de estudio, las pláticas nocturnas, etc., pero sobre todo gracias por todas esas risas que me animaban día a día.

A todos mis amigos y compañeros de generación, pero principalmente a: Alicia, Rosario, Verónica, Alberto, Diana, Víctor, Alejandro, Flor, Ubaldo y Leonel, gracias por su amistad y apoyo, por todas esas experiencias que dejaron en mi bellos recuerdos y porque su muy particular forma de ver la vida enriqueció la mía.

A Olaf, Víctor y Edson, por ser parte de una de las mejores experiencias de mi vida, gracias por los dos años de entrenamientos y cada uno de los partidos jugados, me divertía y disfrutaba tanto que a mis clases siempre entraba tarde pero relajada.

A mis asesores, el Dr. Rodolfo Zanella y muy especialmente al Dr. Roberto Sato, a ambos gracias por su comprensión, tiempo y apoyo incondicional en la elaboración de este trabajo.

Al CCADET y las personas que laboran ahí, por permitirme aprender de ellas y brindarme su apoyo cuando lo requerí.

Al Proyecto Universitario de Nanotecnología Ambiental (PUNTA), al proyecto PAPIIT IN 106507, al proyecto CONACYT-Ciencia Básica 055154 y al Instituto de Ciencias y Tecnología del Distrito Federal (IC y TDF) por el apoyo económico otorgado.

A la Universidad y muy particularmente a la FES Cuautitlán a la que debo mi preparación profesional.

ÍNDICE GENERAL

Lista de Figuras	vii
Lista de Tablas.....	ix
Resumen	x
Introducción.....	xi
Objetivos.....	xiii

Capítulo I. Generalidades

1.1 Nanotecnología.....	1
1.1.1 Clasificación y características	2
1.1.2 Aplicaciones de la nanotecnología	4
1.2 Catálisis y catalizadores	6
1.2.1 Uso de nanopartículas metálicas en catálisis.....	7
1.3 Espectroscopía Raman.....	10
1.3.1 Uso de nanopartículas metálicas en espectroscopía Raman.....	13

Capítulo II. Espectroscopía Raman de Superficie Incrementada (SERS)

2.1 Antecedentes.....	15
2.2 Técnica SERS.....	16
2.2.1 Características del efecto SERS	17
2.3 Mecanismos.....	21
2.3.1 Modelo Electromagnético (ME).....	22
2.3.2 Modelo Químico o de Transferencia de Carga (TC).....	24
2.4 Aplicaciones SERS.....	27
2.4.1 Modelo Químico o de Transferencia de Carga (TC).....	30

Capítulo III. Trabajo Experimental

3.1 Preparación de nanopartículas	32
-----------------------------------------	----

3.1.1	Depósito – precipitación con urea (DPU)	32
3.1.2	Depósito – precipitación con NaOH (DPNaOH)	33
3.1.3	Tratamiento Térmico	34
3.2	Equipos y Técnicas de Caracterización	34
3.2.1	Espectroscopía Raman.....	35
3.2.2	Espectroscopía UV-visible	35
3.2.3	Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).....	36
3.3	Métodos de análisis	36
3.3.1	Método 1: Raman	37
3.3.2	Método 2: Pruebas Catalíticas	38
Capítulo IV. Resultados y Discusión		
4.1	Nanopartículas sintetizadas por DPU y DPNaOH	39
4.2	Caracterización de los materiales sintetizados	40
4.2.1	Espectroscopía UV-visible	40
4.2.2	Microscopía Electrónica de Transmisión	43
4.3	Pruebas SERS	47
4.4	Pruebas Catalíticas.....	68
Conclusiones.....		
		71
Referencias		
		73
Anexos.....		
		78

Lista de Figuras

Fig. 1.1 Diagramas de niveles de energía para la dispersión elástica (a) y la dispersión inelástica: dispersión Raman Stokes (b), dispersión Raman Anti-Stokes (c)	11
Fig. 2.1 Proceso de dispersión Raman en presencia de partículas metálicas esferoidales	23
Fig. 2.2 Esquema del mecanismo de Transferencia de Carga por NR-CT.....	26
Fig. 2.3 Esquema del mecanismo de Transferencia de Carga por RR-CT.....	26
Fig. 3.1 Sistema de reacción para la síntesis de nanopartículas por el método de depósito - precipitación	33
Fig. 3.2 Esquema del sistema nanocompuesto - molécula.....	37
Fig. 4.1 Espectros UV-visible de los nanocompuestos: a) Au/TiO ₂ y b)Ag/TiO ₂	41
Fig. 4.2 Espectros UV-visible de los nanocompuestos: a) Au/SiO ₂ y b)Ag/SiO ₂	42
Fig. 4.3 Fotografía de TEM con contraste Z del nanocompuesto T(16,150).....	44
Fig. 4.4 Fotografía de TEM con contraste Z del nanocompuesto T(1,150).....	44
Fig. 4.5 Fotografía de TEM del nanocompuesto T*(16,300)	45
Fig. 4.6 Fotografía de HRTEM del nanocompuesto T*(2,300).....	45
Fig. 4.7 Fotografía de TEM del nanocompuesto S(16,150).....	46
Fig. 4.8 Fotografía de TEM del nanocompuesto S*(16,15).....	46
Fig. 4.9 Fotografía de HRTEM del nanocompuesto S*(16,300)	47
Fig. 4.10 Estructura molecular de la cafeína	47
Fig. 4.11 Cristales de cafeína formados después de la evaporación del agua sobre: TiO ₂ (A) y el soporte T(1,15) (B)	48
Fig. 4.12 Espectro Raman de cristales: TiO ₂ (a), TiO ₂ /cafeína 10000 ppm (b), vidrio/cafeína 10000 ppm (c), cafeína en bulto (d)	49
Fig. 4.13 Raman de TiO ₂ /cafeína 10000 ppm (a) y SERS de los nanocompuestos de Au/TiO ₂ /cafeína 10000 ppm: T(1,150) (b), T(16,15) (c), T(16,150) (d), T(1,15) (e).....	50
Fig. 4.14 Raman de TiO ₂ /cafeína 10000 ppm (a) y SERS de los nanocompuestos de Ag/TiO ₂ /cafeína 10000 ppm: T*(16,15) (b), T*(2,15) (c), T*(2,300) (d), T*(16,300) (e).....	51

Fig. 4.15 Raman de SiO₂/cafeína 10000 ppm (a) y SERS de los nanocompuestos de Au/SiO₂/cafeína 10000 ppm: S(16,150) (b), S(16,15) (c)52

Fig. 4.16 Raman de SiO₂/cafeína 10000 ppm (a) y SERS de los nanocompuestos de Ag/SiO₂/cafeína 10000 ppm: S*(16,300) (b), S*(2,15) (c), S*(2,300) (d), S*(16,15) (e)53

Fig. 4.17. A)Espectros Raman y SERS de Leucina en: SiO₂ (a), S*(16,15) (b), S (16,15) (c), TiO₂ (d), T*(2,300) (e) y T(1,15) (f). B)Amplificación de la región 200 – 2000cm⁻¹57

Fig. 4.18. A)Espectros Raman y SERS de valina en: TiO₂ (a), T*(16,15) (b), T(1,15) (c), SiO₂ (d), S*(16,15) (e) y S(16,15) (f). B)Amplificación de la región 200 – 2000cm⁻¹59

Fig. 4.19. A)Espectros Raman y SERS de serina en: SiO₂ (a), S*(16,15) (b), TiO₂ (c), T*(2,300) y T(1,15) (e). B)Amplificación de la región 200 – 2000cm⁻¹ 60

Fig. 4.20. A)Espectros Raman y SERS de metionina en: SiO₂ (a), S(16,15) (b), TiO₂ (c), T(1,15) (d) y T*(2,300) (e). B)Amplificación de la región 200 – 2000cm⁻¹61

Fig. 4.21. A)Espectros Raman y SERS de glutamina en: TiO₂ (a), T(1,15) (b), T*(2,300) (c), SiO₂ (d), S*(16,15) (e) y S(16,15) (f). B)Amplificación de la región 200 – 2000cm⁻¹63

Fig. 4.22. A)Espectros Raman y SERS de asparagina en: TiO₂ (a), T*(2,300) (b), T(1,15) (c), SiO₂ (d), S(16,15) (e) y S*(16,15) (f). B)Amplificación de la región 200 – 2000cm⁻¹64

Fig. 4.23. A)Espectros Raman y SERS de histidina en: TiO₂ (a), T*(2,300) (b). B)Amplificación de la región 200 – 2000cm⁻¹65

Fig. 4.24. A)Espectros Raman y SERS de fenilalanina en: SiO₂ (a), S(16,15) (b), S*(16,15) (c), TiO₂ (d), T*(2,300) (e) y T(1,15) (f). B)Amplificación de la región 200 – 2000cm⁻¹66

Fig. 4.25. A)Espectros Raman de SiO₂/prolina y SERS de S*(16,15)/prolina (b).....67

Fig. 4.26. Nanopartículas de Au/TiO₂ en la reacción de oxidación del CO.....69

Fig. 4.27. Nanopartículas de Ag/TiO₂ en la reacción de oxidación del CO70

Lista de Tablas

Tabla 1.1 Cuadro comparativo entre catálisis homogénea y heterogénea.....	6
Tabla 4.1 Nanocompuestos de Au/TiO ₂ preparadas por DPU – 5% a 80°C.....	39
Tabla 4.2 Nanocompuestos de Ag/TiO ₂ preparadas por DP NaOH – 6% a 80°C	40
Tabla 4.3 Nanocompuestos de Ag/SiO ₂ preparadas por DPU – 5% a 80°C.....	40
Tabla 4.4 Nanocompuestos de Ag/SiO ₂ preparadas por DP NaOH – 6% a 80°C	40
Tabla 4.5 Nanocompuestos sintetizados por DPU y DP NaOH	43
Tabla 4.6 Aminoácidos utilizados en pruebas SERS	55

RESUMEN

En esta tesis se presenta un estudio que permite determinar la capacidad que poseen algunos sistemas nanoestructurados (Au/TiO_2 , Ag/TiO_2 , Au/SiO_2 y Ag/SiO_2) como catalizadores y como soportes SERS destacando las características que los hacen mas o menos eficientes en cada uno de los procesos. Se realiza una descripción del método de depósito – precipitación utilizado para sintetizar dichos sistemas; también se describen las técnicas espectroscópicas (UV-visible y Raman), así como las técnicas TEM y HRTEM mediante las cuales fueron caracterizados los materiales, obteniéndose de esta manera espectros que denotan la presencia de nanopartículas metálicas soportadas y fotografías que permiten la determinación del tamaño de la nanopartícula. Para la evaluación de los sistemas nanoestructurados como un soporte alternativo SERS se desarrolla un método que consiste en poner en contacto los sistemas nanoestructurados con algunas moléculas orgánicas (cafeína y aminoácidos), de esta manera se tiene el registro y análisis de espectros Raman y SERS. Por otro lado el poder catalítico es comprobado en la reacción de oxidación del monóxido de carbono y analizado a partir de graficas que muestran la conversión de CO con respecto a la temperatura. Se lleva a cabo un análisis independiente de los métodos y una comparación de la actividad que presentan los sistemas nanoestructurados.

INTRODUCCIÓN

La nanotecnología es una consecuencia de la búsqueda de nuevos materiales con propiedades singulares e interesantes. Entre los diversos materiales podemos destacar sistemas tales como nanobarras, nanocúmulos, nanocristales, nanotubos, etc. que presentan dimensiones menores a los 100 nm. Las propiedades como la reactividad química y la estabilidad estructural de las nanoestructuras dependen de su tamaño.

Actualmente ha surgido un gran interés por el estudio del crecimiento y caracterización de nanomateriales metálicos debido a sus grandes susceptibilidades ópticas y sus aplicaciones en catálisis, electrónica y materiales fotónicos. En particular las características optoelectrónicas de las nanoestructuras metálicas han proporcionado un avance importante en el área tecnológica.

El interés surgido en catalizadores sólidos está ligado al descubrimiento de procesos químicos que eviten el daño al medio ambiente, un ejemplo es la síntesis y caracterización de nanopartículas de oro, cuya capacidad catalítica permite la oxidación de CO, incluso a temperaturas del orden de 200 K [1].

Por otro lado, las propiedades de algunas nanoestructuras metálicas se han vuelto interesantes para ser usadas en algunas técnicas espectroscópicas, como infrarrojo y Raman. Esta última es una técnica espectroscópica muy utilizada en casi todas las disciplinas de la ciencia, por ejemplo se emplea en el estudio de películas delgadas, circuitos integrados, inclusiones de minerales, pigmentos en trabajos de arte, identificación de narcóticos y explosivos plásticos, análisis de tejidos biológicos, detección de contaminantes entre otras [2-5]. Pero una de sus desventajas radica en su baja sensibilidad intrínseca, ya que al hacer incidir una radiación luminosa sobre una muestra, el proceso de dispersión Raman está poco favorecido frente a la dispersión Rayleigh, típicamente en una relación de $1/10^6$. Sin embargo a partir de los trabajos de Fleischman [6] se demostró la

posibilidad de obtener una fuerte amplificación de la señal Raman cuando las especies a analizar entran en contacto con la superficie de algunos metales (Ag, Au, Cu) con rugosidad nanométrica. Este fenómeno es desde hace un par de décadas objeto de intensos estudios por su interés tanto teórico como aplicado y se conoce en la literatura científica como “*Surface Enhanced Raman Spectroscopy*” o por sus siglas en inglés SERS [7]. Una de sus principales aplicaciones es la caracterización de la naturaleza de la ligadura metal-adsorbato y la reactividad. Creighton desarrolló un método para el análisis cualitativo de la orientación de las moléculas adsorbidas en partículas esféricas [8], mientras que Moskovits extendió este análisis a sustratos lisos y rugosos [9]. Se han realizado estudios cualitativos [10] y algunos estudios cuantitativos [11] de orientación de las moléculas.

Hoy en día, existen varios trabajos para la obtención de un soporte SERS ideal, muchos de ellos se basan en coloides de nanopartículas metálicas [12] o películas delgadas, y pocos son los trabajos relacionados con la obtención de soportes con características micro-nano granulares. Por esta razón, es necesario desarrollar y valorar nuevos soportes para SERS. En el presente trabajo se desarrolla, evalúa y aplica un soporte alternativo para la obtención de señales Raman amplificadas y también se determina su actividad como soporte catalítico.

OBJETIVOS

- Llevar a cabo la síntesis de nanopartículas de oro y plata soportadas sobre óxidos (TiO_2 o SiO_2) por el método depósito – precipitación, con el fin de identificar su actividad catalítica y su actividad como soporte SERS.
- Caracterizar los nanocompositos sintetizados por técnicas espectroscópicas (UV-Visible) y microscopía electrónica (TEM, HRTEM).
- Desarrollar un método para la evaluación de los nanocompositos sintetizados como soportes SERS, para posteriormente llevar a cabo el estudio de diferentes sistemas (nanocomposito – molécula) y observar el efecto que se presenta.
- Comprobar el efecto catalítico de las nanopartículas sintetizadas en la reacción de oxidación de monóxido de carbono.

CAPÍTULO I

GENERALIDADES

1.1 Nanotecnología

El concepto nanotecnología proviene del prefijo “nano” que se refiere a la milimillonésima parte de un metro y fue descrito por primera vez en 1959 por el físico Richard Feynman durante la conferencia “Abajo hay espacio de sobra”. Actualmente se define como nanotecnología al campo de las ciencias aplicadas encargado del diseño, producción y empleo de estructuras cuyo tamaño es menor a los 100 nm.

Aunque el interés por el estudio de los materiales de tamaño nanométrico ha adquirido mayor popularidad en las últimas décadas, éstos han existido desde hace varios siglos y debido a sus características ópticas y medicinales ya habían sido utilizados, por ejemplo: nanopartículas de oro en forma coloidal eran utilizadas por los egipcios para mantener la salud, mientras que la civilización china, además de utilizar las nanopartículas con fines curativos, también las utilizaban como colorantes en porcelana. Sin embargo no es hasta

1957 cuando un estudio sistemático sobre la síntesis y propiedades de coloides de oro realizado por Faraday, da lugar a la investigación y grandes avances en esta área.

Hoy en día, la nanotecnología es un fenómeno global que ha dado lugar a descubrimientos asombrosos que poco a poco se han ido comercializando, tal es el caso del desarrollo de nanomateriales para la detección de enfermedades.

1.1.1 Clasificación y Características

Los nanomateriales pueden ser clasificados de acuerdo al número de dimensiones de tamaño nanométrico en cuatro tipos [13]:

- a. Materiales de dimensiones cero. Son aquellos en los cuales las tres dimensiones se ubican en el régimen nanométrico, a esta corresponden las nanopartículas.
- b. De una dimensión. Teniendo una longitud variable, conservan una sola dimensión en el régimen de nanómetros, como es el caso de nanoalambres y nanotubos.
- c. De dos dimensiones. Con áreas de tamaño indefinido, mantienen su espesor en el orden de 1 a 100 nm, como en el caso de películas delgadas.
- d. De tres dimensiones. Los sólidos tridimensionales están formados por unidades nanométricas.

Otra clasificación para los nanomateriales es dada por la Agencia del Medioambiente de los EE.UU. [14]:

- a. Basados en carbono. Están compuestos principalmente de carbono y por lo regular son esferas huecas, elipsoides o tubos. Pueden aplicarse para desarrollar recubrimientos, materiales más ligeros, etc.
- b. Basados en metales. Incluyen puntos cuánticos, nanopartículas de oro y plata y óxidos metálicos como el dióxido de titanio.
- c. Dendrímeros. Polímeros construidos a partir de unidades ramificadas, pueden aplicarse en catálisis y administración de fármacos.
- d. Compuestos. Son la combinación de nanopartículas o de nanopartículas con materiales de mayor tamaño.

Las nanopartículas, creadas a partir de la manipulación de la materia, son unidades más grandes que los átomos y las moléculas pero menores que 100 nm, tienen como rasgo común una muy débil masa a nivel de moléculas o átomos, lo que ha dado como resultado que a diferencia de un material de tamaño micrométrico que tiene propiedades similares a las del sólido en bulto, se tenga la posibilidad de crear materiales con nuevas propiedades químicas.

Las nuevas propiedades físicas y químicas de las nanopartículas van a depender de características tales como: forma, tamaño, composición, características de superficie y estructura interna. Es por esta razón que actualmente se desarrollan constantemente diversos métodos para su síntesis.

Los efectos de tamaño y de superficie son más notables cuando las dimensiones de las nanopartículas son menores a los 10 nm. Entre los efectos que resultan debido al tamaño se encuentra el confinamiento de electrones que en nanopartículas metálicas y semiconductores les confiere efectos cuánticos que son apreciables a través de propiedades magnéticas y/o conducción electrónica, así como propiedades termodinámicas como la capacidad calorífica.

Los efectos de superficie debido a que los átomos en la superficie de las nanopartículas están menos enlazados que el resto de sus átomos y su esfera de coordinación está incompleta, se manifiestan a través de un incremento en el área superficial por unidad de volumen, así como de las energías libres superficiales, afectando propiedades tales como la temperatura de fusión y la reactividad química [13].

Las propiedades de las nanopartículas pueden ser afectadas cuando se encuentran en presencia de otras sustancias químicas. Además pueden agruparse o estar en estado libre, de acuerdo a las fuerzas de atracción o repulsión que intervengan entre ellas.

1.1.2 Aplicaciones de la nanotecnología

El estudio y comprensión de la nanotecnología ha dado lugar a diversas aplicaciones en áreas tales como medicina, deporte, higiene, industria textil, alimentaria, automotriz, etc. Algunos ejemplos son dispositivos nanoelectrónicos, recubrimientos, catalizadores nanoestructurados, biosensores y biodetectores, así como nanosistemas para administración de fármacos.

- Industria automotriz. La capacidad de la nanotecnología para modificar las propiedades adhesivas de la pintura de los automóviles, la resistencia, la capacidad de absorción de los materiales, etc., permite obtener automóviles de mayor calidad.

- Industria energética. El almacenamiento, producción y conversión de energía es una aplicación en la que se pone especial atención, por lo que actualmente se trabaja en la fabricación de nuevos tipos de baterías con una duración mucho más prolongada, así como en la fotosíntesis artificial para la generación de energía limpia y el ahorro energético que supone la utilización de materiales más ligeros y circuitos más pequeños.

- Industria textil. Crear, modificar y mejorar los textiles a escala molecular e incrementar su durabilidad modificando propiedades como hidrofobicidad, hidrofiliidad, efecto antimicrobiano, efecto barrera térmica, control de electricidad estática, transpirabilidad y resistencia mecánica es hoy posible gracias a la nanotecnología. Un ejemplo es el uso de nanopartículas de plata empleadas para la elaboración de calcetines cuya innovación radica en prevenir infecciones como pie de atleta.

- Medicina. Los avances en el diagnóstico, la prevención y el tratamiento de enfermedades gracias a la nano-medicina es ya una realidad. En la diagnosis de enfermedades, la nanobiotecnología permitirá detectar patologías como el cáncer y enfermedades cardiovasculares o neurológicas en su estado inicial. También regulará la toma de medicamentos mediante la administración continua e inteligente de las dosis. Un ejemplo de la nanotecnología en la medicina, es la creación de biochips, los cuales harán posible conseguir información genética, tanto del individuo como del agente patógeno, lo

que permitirá elaborar vacunas, medir las resistencias de las cepas de la tuberculosis a los antibióticos o identificar las mutaciones que experimentan algunos genes y que desempeñan un papel destacado en ciertas enfermedades tumorales, como el gen p53 en los cánceres de colon y de mama.

Por otro lado, para el tratamiento de algunas enfermedades actualmente se están desarrollando nanosistemas que permiten la administración de fármacos en el organismo y les confieren a éstos mayor estabilidad frente a la degradación, facilitándoles su difusión a través de las barreras biológicas y por lo tanto el acceso a las células enfermas. Estos nanosistemas han permitido combatir específicamente a las células cancerígenas, ya que se facilita el acceso a las células tumorales y se reduce la acumulación del fármaco en las células sanas, y por lo tanto, los efectos tóxicos de los antitumorales.

El cáncer no es la única enfermedad en la que se ha trabajado. Para el combate de enfermedades infecciosas, se han desarrollado nanopartículas que permiten administrar en forma de gotas nasales, algunas vacunas que hasta ahora solo se inyectaban (vacunas anti-tetánica y anti-diftérica). Por otro lado, para tratar la diabetes se investigan y desarrollan nanopartículas que puedan ser usadas como vehículos para administrar insulina.

➤ Deportes. Hasta el momento en el mercado pocos son los productos deportivos en los que ha intervenido la nanotecnología, sin embargo ya se tienen pelotas de tenis que tardan mucho más en desinflarse, pelotas de golf que corrigen vibraciones o pequeños corrimientos canalizando la energía recibida del palo de golf, también se tienen palos de golf mas fuertes y menos pesados, raquetas elaboradas con grafito que les proporciona firmeza y ligereza dando como resultado velocidad en el juego y potentes saques, también se estudia la aplicación de nanomateriales a patines para reducir la fricción sobre el hielo y bicicletas con una estructura que incorpora nanotubos de carbono. Se prevé que a partir de ahora la nanotecnología empezará a tener un impacto muy significativo en muchos deportes porque a través de avances nanotecnológicos es posible fabricar productos más fuertes y ligeros.

En la actualidad la nanotecnología se encuentra ya formando parte de productos, equipos y sistemas de uso común para la población, aunque en múltiples ocasiones esto no sea evidente, por ejemplo empresas de cosméticos encuentran aplicaciones contra las arrugas basada en liposomas que transmiten los fármacos a través de la piel o incluso polvos de maquillaje que son nanopartículas que modifican el reflejo de la luz para impedir apreciar la profundidad de las arrugas. En el hogar se tendrán lavadoras cuyo poder bactericida será resultado de tener nanopartículas de plata incorporadas en la tina. Destaca también la aplicación de la nanotecnología en sectores como la construcción, la cerámica, o los envases de alimentos. En el primero de estos campos, los nanoaditivos permitirán cementos con propiedades autolimpiables, antimicrobianas y descontaminantes, además los nanosensores controlarán la seguridad y el buen estado de las estructuras. Las cerámicas incorporarán funciones antideslizantes, autolimpiables, antirrayado, antimicrobianas o efectos térmicos. Por último, en el sector del envasado, se conseguirán envases activos que conservarán el producto e informarán al consumidor sobre su estado.

1.2 Catálisis y catalizadores

Los catalizadores son sustancias químicas que están en contacto con los reactivos de una reacción y la aceleran o inducen sin participar en ella. Se pueden clasificar en dos grupos: a) catalizadores homogéneos (una fase) y b) catalizadores heterogéneos (catalizador sólido y reactivos gas o líquido). Otras diferencias entre un catalizador homogéneo y uno heterogéneo pueden ser observados en la Tabla 1.1

TABLA 1.1 Cuadro comparativo entre catálisis homogénea y heterogénea

CÁTALISIS HOMOGÉNEA	CÁTALISIS HETEROGÉNEA
Bajo número de centros activos	Alto número de centros activos
Alta selectividad	Baja selectividad
Temperaturas medias (para conservar temperaturas de disolventes)	Temperaturas en función de las características del catalizador
Sistemas de preparación complejo	Facilidad de separación de productos

Los catalizadores están formados por tres componentes: la fase activa, el promotor que incrementa la actividad o selectividad, y el soporte que es un portador de elevada área superficial que proporciona dispersión y estabilidad a la fase activa.

Los métodos más comunes para la preparación de catalizadores son: impregnación, adsorción en disolución y depósito-precipitación, entre otros. La mayor parte de los catalizadores sólidos son metales, óxidos metálicos, sulfuros metálicos o sales (sulfatos, silicatos, fosfatos).

1.2.1 Uso de nanopartículas metálicas como catalizadores

El oro y la plata vistos desde el punto de vista macromolecular son los más blandos, maleables y dúctiles de todos los metales, además de excelentes conductores térmicos y eléctricos, sin embargo muy inactivos. Ambos son metales nobles que forman parte de los metales preciosos y poseen invulnerabilidad a la oxidación.

El oro y sus muchas aleaciones se emplean en joyería, fabricación de monedas, y ejerce funciones críticas en el área de comunicaciones, naves espaciales, motores de aviones y muchos otros productos. Su alta conductividad eléctrica y resistencia a la oxidación le ha permitido un amplio uso como capas delgadas electrodepositadas sobre la superficie de conexiones eléctricas para asegurar una conexión buena, de baja resistencia. Por otro lado, de la producción mundial de plata, aproximadamente el 70% se utiliza con fines monetarios, se emplea en orfebrería, y en menor proporción en la industria química, eléctrica y fotográfica (por su sensibilidad a la luz).

No obstante, a nivel nanométrico, estos metales adquieren propiedades que los han vuelto objeto de interesantes estudios, por tal motivo, un área destacada dentro de la nanotecnología es el uso de nanopartículas metálicas usadas como catalizadores. Actualmente se sabe que la simple presencia de un metal soportado (catálisis heterogénea) produce resultados muy superiores y con altos rendimientos, por lo que tienen aplicación importante y sin precedentes en procesos industriales. Una de las teorías para explicar la

eficiencia de estos catalizadores señala la conexión entre actividad catalítica y algunos arreglos específicos de átomos en la superficie de las partículas. Aunque los catalizadores metálicos más usuales son capaces de producir reacciones reversibles de quimioadsorción, como en el caso del níquel, paladio, platino y plata, otro tipo de partículas de catalizadores soportados lo constituye el de los catalizadores bimetálicos altamente dispersos, los cuales pueden tener una mejor actividad o selectividad catalítica y una mayor resistencia a la desactivación comparados con sistemas de un solo componente.

A finales de los ochenta, Haruta [15] realizó estudios y demostró que nanopartículas de oro soportadas en un óxido podían ser utilizadas como catalizadores en la reacción de oxidación de CO incluso a temperaturas menores a la ambiental, por lo que a partir de entonces se dio lugar a importantes áreas de investigación referentes al tema, por ejemplo el uso de las nanopartículas metálicas como catalizadores en el abatimiento de la contaminación ambiental. La investigación de las celdas de combustión y de la combustión catalítica, que prometen generación de energía con emisiones ultra-bajas, está en estudio en todo el mundo. Las emisiones generadas por los motores de combustión interna siguen siendo el punto principal para las nuevas tecnologías, cuyo fin es mejorar la economía de los combustibles y disminuir las emisiones causantes del efecto invernadero (por ejemplo, metano, CO₂).

En los últimos años, la innovación en la síntesis de metales soportados en óxido para su estudio catalítico ha ido ganando terreno, por otro lado, los estudios en la aplicación de catalizadores de Au y Ag soportados para la reacción de CO ha proporcionando datos interesantes sobre las condiciones óptimas para dicha reacción. Sin embargo, los problemas del abatimiento de los óxidos de nitrógeno (NO_x) y del envenenamiento del catalizador por la presencia del bióxido de azufre en el gas de escape vehicular siguen siendo el blanco de múltiples estudios.

La constatación de la investigación ha revelado que los principales factores que determinan la actividad catalítica del oro son:

a. Tamaño de la partícula

Se ha encontrado que las nanopartículas menores a 3 nm presentan una mayor actividad catalítica [16,17], debido a un mayor número de sitios de baja coordinación (esquinas, bordes e imperfecciones) en la superficie del oro. El tamaño de las partículas es función del método utilizado para llevar a cabo la síntesis. Para el método propuesto en este trabajo, el tamaño es función de la naturaleza del gas, la velocidad de flujo de calentamiento y la temperatura final presente en el tratamiento térmico utilizado para reducir las especies metálicas al estado de oxidación cero.

b. El efecto del soporte

La elección del soporte para una determinada fase activa en un catalizador es muy importante, ya que no sólo tiene la función de otorgar una mayor área de contacto entre los reactivos y la fase activa, sino que además puede influir tanto en la velocidad así como en el transcurso de las reacciones, de tal manera que la naturaleza del sistema de reacción condiciona el tipo de soporte al igual que el resto del catalizador. Los soportes son clasificados en dos tipos:

- ✓ Reducibles o semiconductores. Presentan dos estados de oxidación y pueden ser reducidos
- ✓ Inertes o no reducibles. Sólo presentan un estado de oxidación.

El hecho de utilizar un determinado soporte no asegura altas dispersiones del metal, debido a que en el catalizador se presentan interacciones metal – soporte producidas por efectos tanto físicos como químicos, los cuales influyen notablemente en la dispersión y, por tanto en la actividad. Estos factores son:

- Efectos electrónicos. Cuando las partículas son lo suficientemente pequeñas y se comportan como la fase activa en la reacción, se puede llevar a cabo una transferencia electrónica del o hacia el soporte que permita la formación de enlaces químicos. Este tipo de interacciones se ven favorecidas cuando el soporte es del tipo reducible.
- Formación de especies parcialmente reducidas del soporte en la superficie del metal
- Formación de nuevas fases en la superficie

Aunque este tipo de interacción puede perjudicar la capacidad de adsorción y efectividad del catalizador, también permiten mejorar sus cualidades al restringir la movilidad de las nanopartículas e impedir la sinterización de las mismas.

Por otro lado, la porosidad del soporte influye significativamente en la fase activa ya que las reacciones pueden ser muy dependientes de la velocidad de difusión de reactivos y de productos, y además, la superficie de los soportes limita la cantidad de metal útil. El contenido de fase activa depende del tipo de proceso de síntesis. La elección del soporte también está determinado por las condiciones de reacción debido a que éste debe ser estable en las condiciones de proceso, poder regenerarse y no interaccionar con el disolvente o los productos de partida.

La distribución del tamaño de las nanopartículas soportadas es un factor que influye para tener un alto o bajo poder catalítico y depende principalmente de la concentración del metal en solución en el momento de la síntesis, la temperatura y la naturaleza del precursor del metal usado.

1.3 Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman es una técnica fotónica que consiste en hacer incidir un haz de luz monocromática de frecuencia ν_0 en una muestra y examinar la luz dispersada. Si el fotón incidente excita a la molécula llevándola a un nivel de energía que no es estable y esta regresa al nivel del cual partió se genera el efecto Rayleigh (dispersión elástica), por otro lado si cae en un nivel de energía diferente al que estaba originalmente debido a que se produce un cambio de frecuencia, entonces se da el efecto Raman (dispersión inelástica). Este efecto es poco favorecido respecto al efecto Rayleigh, ya que solo una pequeña cantidad de la luz incidente cambia de frecuencia debido a la interacción con la muestra (1 fotón dispersado por cada 10^7 incidentes). El efecto Raman fue descrito por el físico indio Chandrasekhara Venkata Raman en 1928.

El efecto Raman se presenta en dos circunstancias: a) cuando el fotón dispersado tiene una frecuencia menor a la del incidente, es decir se transfiere energía del fotón a la molécula: $\nu_{\text{incid}} - \nu'$ (dispersión Raman Stokes) y b) cuando el fotón dispersado tiene una frecuencia mayor a la del incidente, es decir se transfiere energía de la molécula al fotón: $\nu_{\text{incid}} + \nu'$ (dispersión Raman Anti-Stokes) [18]. La descripción tanto de la dispersión elástica como inelástica es mostrada en la Fig.1.1

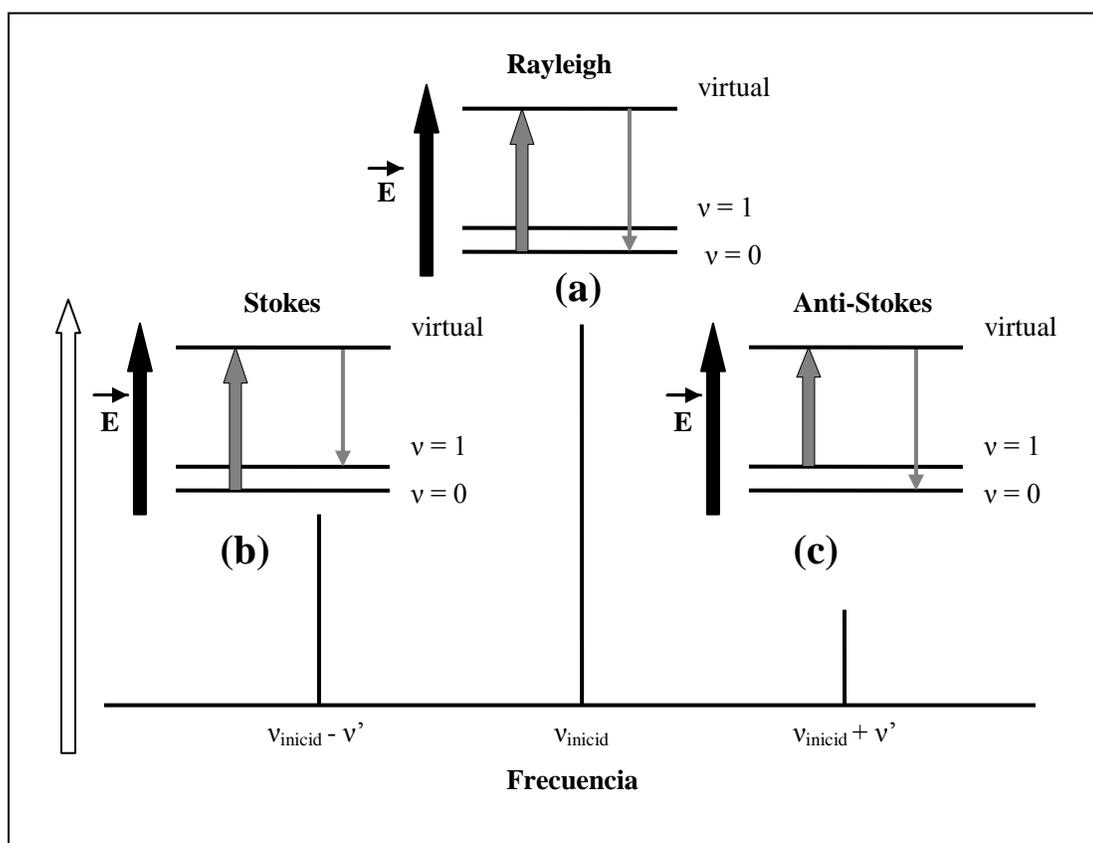


Fig. 1.1 Diagramas de niveles de energía para la dispersión elástica (a) y la dispersión inelástica: dispersión Raman Stokes (b), dispersión Raman Anti-Stokes (c)

El efecto Raman se origina a partir de la interacción de la radiación electromagnética con una nube electrónica deformable (polarizable). Para que una vibración sea activa en Raman, la polarizabilidad de la molécula debe cambiar con el movimiento vibracional. La

polarizabilidad es el valor del momento dipolar inducido por la fuerza del campo eléctrico que causa el dipolo inducido:

$$\vec{P} = \alpha \vec{E} \quad (1.1)$$

Donde \vec{E} = campo eléctrico del haz incidente

α = polarizabilidad

La luz dispersada es característica de cada muestra, ya que cada material posee un conjunto de valores de ν debidos a su estructura y el tipo de enlace químico, por lo tanto el cambio de longitud de onda que se genera en los fotones es lo que va a proporcionar información sobre el movimiento rotacional y vibracional de las moléculas que constituyen la muestra. La diferencia de energía entre el fotón incidente y el fotón Raman – esparcido es igual a la energía de vibración de un enlace de la molécula en estudio.

La espectroscopía Raman como la conocemos actualmente, fue posible gracias al desarrollo tecnológico del láser. Un sistema de espectroscopía Raman consiste típicamente de las siguientes partes:

- Fuente de radiación (láser)
- Dispositivo colector
- Detector
- Espectrógrafo

Un espectro Raman representa la intensidad óptica dispersada en función del número de onda normalizado (ν) al que se produce. El número de onda normalizado es una magnitud proporcional a la frecuencia e inversamente proporcional a la longitud de onda, que se expresa en cm^{-1} .

$$\nu = \nu / c = 1 / \lambda \quad (1.2)$$

El desplazamiento de las frecuencias Raman con respecto a la frecuencia incidente ν_0 es independiente de ésta, por lo cual dicho desplazamiento suele tomarse como abscisa para representar los espectros Raman. Así, en el eje de las abscisas en realidad aparece la

diferencia entre la frecuencia Raman y la excitación del láser, normalizada respecto a la velocidad de la luz:

$$v = (\nu - \nu_0) / c \quad (1.3)$$

Por otro lado, en el eje de las ordenadas se mide la intensidad Raman dada por la dispersión Raman Stokes, ya que la probabilidad de que haya transferencia de energía del fotón a la molécula es mayor debido a que a temperatura ambiente el 99% de las moléculas se encuentran en un estado vibracional de menor energía.

Además, debido a que la espectroscopía Raman es una técnica que no necesita de grandes cantidades de muestra, tanto su preparación como su aplicación resulta sencilla, de tal manera que la espectroscopía Raman puede proporcionar información sobre la composición química de la muestra. Este tipo de espectroscopía es usada en la industria petroquímica, alimenticia, tiene aplicaciones biomédicas, ambientales, etc.

Algunas de las variedades de espectroscopía Raman son:

- Espectroscopía Raman espontánea
- Espectroscopía Hiper Raman
- Espectroscopía Raman de resonancia
- Espectroscopía Raman en superficies
- Espectroscopía Raman de superficie incrementada

1.3.1 Uso de nanopartículas metálicas en espectroscopía Raman

La gran cantidad de aplicaciones de las nanopartículas metálicas se deben principalmente a dos efectos:

- a. La resonancia de los plasmones superficiales localizados en la región visible.
- b. El fuerte confinamiento e intensificación del campo electromagnético en la proximidad de la nanopartícula.

Los coloides metálicos de plata y oro en suspensión acuosa se han convertido en las nanoestructuras de uso general para amplificar la señal Raman dando lugar a la técnica SERS, la cual permite extender el campo de aplicación de la espectroscopía Raman. Actualmente se trabaja arduamente en el desarrollo de nuevos métodos de síntesis y en la capacidad de controlar la forma y tamaño de dichas nanopartículas ya que estos parámetros definen sus propiedades optoelectrónicas. Los métodos de preparación de sistemas coloidales en suspensión acuosa más utilizados son los basados en la reducción química, sin embargo también se tienen otros métodos como la fotorreducción, reducción fotoquímica y ablación láser [19].

CAPÍTULO II

Espectroscopía Raman de Superficie Incrementada (SERS)

2.1 Antecedentes

En el año de 1974 en la Universidad de Southampton, Inglaterra, Martin Fleischman, Hendra y McQuillan obtuvieron casualmente el primer espectro SERS. Ellos intentaban registrar el espectro Raman de piridina adsorbida sobre un electrodo de plata, el cual había sido sometido previamente a varios ciclos de oxidación - reducción por lo que presentaba rugosidad en la superficie. En un principio supusieron que el incremento en la señal era producto de tener una mayor área superficial y por lo tanto una mayor cantidad de moléculas dispersas interactuando con la luz incidente, sin embargo nuevas investigaciones lograron demostrar que éste no era el único efecto presente, dando lugar al nacimiento de la espectroscopía SERS. Antes del descubrimiento de esta técnica era necesario el correcto enfoque de las muestras, ya que el fenómeno Raman es tan débil que el registro del espectro de las moléculas sobre la superficie resultaba muy difícil, limitando de esta manera el empleo de la espectroscopía Raman, por ejemplo, para el estudio rutinario de fenómenos electroquímicos.

Sin embargo fue hasta 1977, que Van Duyne y Jeanmaire [20] combinaron experimentos y cálculos para determinar y publicar el incremento dado en el espectro de la piridina, mientras que Albrecht y Creighton [21] divulgaron independientemente un resultado similar. Estos primeros trabajos fueron los que proporcionaron la evidencia para demostrar que el enorme incremento en la señal Raman era causado por un incremento de la dispersión Raman en sí misma. Este efecto fue llamado más adelante espectroscopía Raman de superficie incrementada (SERS).

El descubrimiento de la técnica SERS trajo consecuencias de gran alcance en la investigación fundamental y aplicada. No solo proporcionó un estímulo para el estudio de la dispersión óptica incrementada de interfaces, sino que además abrió nuevos campos de espectroscopía de superficie aumentada; por ejemplo la espectroscopía infrarroja de superficie incrementada (SEIRS) y ofreció pruebas de ultra sensibilidad y diagnósticos in situ para la determinación de la estructura y orientación detallada de moléculas sobre una superficie biológica, electroquímica, catalítica, etc.

Treinta y un años después de la primera observación y 28 años después del descubrimiento SERS se han publicado más de 4000 documentos sobre el tema, incluyendo algunas excelentes críticas y un libro. En 1998, en la revista de la espectroscopía Raman (JRS) publicaron una edición especial bajo el título “Espectroscopía Raman de superficie incrementada: nuevas tendencias y usos”. Desde entonces ha habido algunos adelantos notables incluyendo: el desarrollo de moléculas simples SERS (SM-SERS), espectroscopía Raman de superficie hiper incrementada (SEHRS) y espectroscopía de resonancia Raman de superficie incrementada (SERRS); nuevos progresos SERS de varias nanoestructuras y metales de transición; y aplicaciones biológicas y médicas [22].

2.2 Técnica SERS

La técnica SERS, es una técnica que proporciona una señal Raman amplificada de moléculas adsorbidas sobre una superficie rugosa metálica. Se ha observado que el metal que produce SERS más intenso es la plata y en menor medida el oro, el cobre y algunos

metales alcalinos (Li, Na, K), con una longitud de onda de excitación cercana o en la región visible. Los incrementos observados por lo regular se presentan en órdenes de $10^4 - 10^6$, y pueden ser tan altos como $10^8 - 10^{14}$ para algunos sistemas [23]. Otros metales como el Pd o Pt dan aumentos menores, cerca de $10^2 - 10^3$ para la excitación en el ultravioleta cercano.

2.2.1 Características del efecto SERS

Las características dominantes que se presentan en SERS son:

a. Selectividad de superficie

La selectividad de superficie, así como la alta sensibilidad son características que no se presentan en la espectroscopía Raman normal, pero si en el efecto SERS. Esta es la razón por la cual la espectroscopía Raman resulta inútil para llevar a cabo estudios superficiales y por lo que el SERS se ha convertido en una técnica con prometedoras aplicaciones analíticas. En la espectroscopía Raman los fotones del láser simplemente se propagan a través del bulto y su señal opaca cualquier otra señal procedente en la superficie. Sin embargo, en SERS se tiene una alta selectividad debido a la presencia de mecanismos de superficie incrementada exclusivamente en la superficie, lo que logra que la señal opacada sea la del bulto.

b. Alta Sensibilidad

En la espectroscopía Raman convencional aproximadamente solo 1 de 10^7 moléculas del analito son dispersadas inelásticamente. Sin embargo la característica de ultra sensibilidad en condiciones de SERS permite que la intensidad de la señal Raman de una molécula sea incrementada de gran manera. La característica de alta sensibilidad permite la detección de concentraciones tan bajas como pico y femto molar de analitos usando sustratos activos SERS. De esta manera la técnica SERS podría sustituir a la espectroscopía de fluorescencia en la detección de impurezas, ya que no solo serviría para detectar, sino también para identificar y supervisar los cambios estructurales de la molécula.

Los espectros SERS más eficaces y reproducibles ocurren para los analitos cuya concentración se encuentra alrededor o igual a la concentración de los sitios de la partícula metálica. La técnica SERS tiene la capacidad de combinar la información estructural proporcionada por la espectroscopía Raman con la sensibilidad considerada típicamente en la espectroscopía de fluorescencia.

c. Dependencia de la intensificación entre la naturaleza de la partícula metálica y su morfología superficial.

El punto clave en la obtención de SERS es obtener la superficie metálica ideal. La naturaleza del metal, la rugosidad superficial, forma, tamaño y orientación de las nanopartículas metálicas son los factores de los cuales va a depender el grado en el que la señal Raman será incrementada, ya que de estos dependen la proporción de la absorción y la frecuencia de la luz incidente (acontecimientos de dispersión).

Emory y otros investigadores [23], tras el estudio de partículas de plata de diferentes tamaños en los espectros SERS de la molécula rhodamina 6G encontraron que el tamaño de la partícula proporciona la frecuencia óptima de excitación y puede deducirse que la presencia de una superficie rugosa heterogénea reduce la eficacia del incremento superficial puesto que habría solamente una fracción de las partículas disponibles cuyas capacidades de incremento fueran optimizadas en cualquier energía de excitación dada.

Se determinó [24], que las partículas que son demasiado grandes permiten la excitación de los multipolos, pues solamente la transición de dipolo permite la dispersión Raman. Las transiciones de más alto orden causarán una disminución de la eficacia total del realce. Las partículas que son demasiado pequeñas sin embargo pierden su conductancia eléctrica y no pueden incrementar el campo. Además, cuando el tamaño de partícula se aproxima a algunos átomos, no se tiene una definición del plasmón, pues debe haber una colección grande de electrones oscilando juntos.

Por otro lado Jensen y colaboradores [23], encontraron que la longitud de onda óptima de excitación cambia para las partículas de alturas diversas (diferente forma), incluso cuando

el diámetro de la partícula fue mantenido constante, ya que el mecanismo electromagnético es mayor donde la partícula tiene una curvatura más alta; así la adsorción del analito sobre el eje largo o angosto de un elipsoide o de un esferoide da la magnitud del incremento SERS.

La importancia de la naturaleza de la partícula metálica y su morfología ha dado lugar al estudio y desarrollo de nuevos sustratos activos en SERS. Se sabe que los primeros experimentos se realizaron en electrodos de plata tratados electroquímicamente para obtener una superficie rugosa. Actualmente los dos sustratos activos más ampliamente utilizados en SERS son coloides de metal (especialmente coloides agregados) y superficies rugosas (películas). No obstante hay un gran interés en el uso de superficies nanoestructuradas en vez de nanopartículas metálicas como sustratos de SERS. Esto se debe a que el paso de agregación en las nanopartículas metálicas es difícil de controlar y además se puede llevar a cabo la formación de diversas formas de los racimos del metal limitando de esta manera la reproducibilidad de los incrementos en estos tipos de sustratos. Por otro lado, los sustratos hechos de nanopartículas ligadas en arreglos regulares, o enlazados a las superficies, por ejemplo con el tiol formando puentes, son de considerable interés ya que también ofrecen una mayor reproducibilidad del incremento.

El uso de las nanopartículas metálicas en SERS es todavía extenso, porque son baratas y fáciles de sintetizar. Otra ventaja de su uso es que pueden ser dispersadas fácilmente, incluso en macro estructuras del interior, tales como células y muestras de tejido. Sin embargo con el advenimiento de métodos de micro-fabricación más accesible y más confiable mediante técnicas nano-litográficas, ha sido posible que estos tipos de superficies sean cada vez más accesibles.

d. Naturaleza de la molécula a estudiar, así como la concentración (Interacción molécula - metal)

El término interacción se refiere a la acción recíproca entre dos o más componentes que poseen una o más propiedades homólogas. De dicha interacción se puede obtener información importante sobre el sistema en estudio.

La presencia de capas adsorbidas sobre la superficie de un material provoca reordenación de carga eléctrica dentro del enlace químico. Si las especies químicas adsorbidas tienen un momento dipolar, esta deberá también reflejarse en las propiedades de la superficie [25].

Hay dos tipos de adsorción:

- Fisisorción. El enlace formado entre la especie adsorbida y el sustrato es tipo van der Waals, de tal manera que la estructura electrónica de la molécula no resulta fuertemente perturbada.
- Quimisorción. Los enlaces presentados pueden ser iónicos o covalentes, por lo que durante la adsorción se formarán orbitales híbridos con la posibilidad de transferencia de carga, pudiéndose formar incluso nuevas moléculas.

En SERS, tanto las características ópticas del metal así como la estructura química de la molécula son relevantes para que pueda llevarse a cabo la interacción adsorbato-nanopartícula metálica. Dicha interacción puede ser explicada por los mecanismos electromagnético y químico.

Los factores que van a determinar la interacción son:

- ❖ La naturaleza del adsorbato, así como su conformación. Los ligantes necesitan para su unión con el metal al menos un par de electrones sin compartir; los más importantes son el oxígeno y el nitrógeno, seguidos por el carbono, fósforo, azufre, cloro, flúor, etc.
- ❖ La naturaleza de la interfase del metal.

Estudios recientes han demostrado que la modificación de la interfase química en muchas ocasiones es necesaria para favorecer la adsorción, esto puede hacerse usando conectores entre la interfase y la molécula adsorbida, por ejemplo los aniones de haluro demuestran una afinidad fuerte por la plata. Otra forma de incrementar la interacción adsorbato – metal, es mediante la correcta funcionalización del metal haciendo uso de moléculas que exhiban una funcionalización doble, es decir una alta afinidad tanto por el metal y el ligando. Estas moléculas no solo modifican las características químicas de la interfase, sino que además

organizan la estructura de las nanopartículas plasmónicas con características fisicoquímicas más avanzadas.

Los espectros SERS son valiosas herramientas que permiten el estudio de las interacciones presentes debido a los cambios en la posición e intensidad de las bandas vibratorias, ya que pueden ser determinados los grupos que se involucran directamente en la interacción. En algunos casos, la interacción lleva a la formación de nuevos enlaces que son manifestados con la aparición de nuevas bandas en números de corrimiento Raman bajos. La orientación de las moléculas adsorbidas también puede ser analizada mediante los espectros usando las reglas de selección para SERS. Otras razones para tener una intensificación selectiva de ciertos modos es el efecto de la resonancia que puede ocurrir al usar longitudes de onda de excitación en la región en la que es absorbida la molécula [26].

e. Enorme intensificación del espectro Raman

Esta característica es el resultado de los factores ya mencionados y en promedio el incremento puede ser de seis órdenes de magnitud.

f. La intensificación no es uniforme en todas las líneas del espectro Raman

La razón por la cual el espectro Raman no es uniforme en todas las líneas del espectro se debe principalmente a la selectividad y esta íntimamente relacionada con el mecanismo encargado de la intensificación.

2.3 Mecanismos

El incremento en la señal observado se ha explicado principalmente mediante dos mecanismos, uno es el mecanismo electromagnético, el cual es dominante y dependiente de la presencia de la rugosidad de la superficie metálica y el segundo es el mecanismo químico, el cual implica cambios en los estados electrónicos del adsorbato debido a la absorción química del analito y cuya contribución en el incremento solo es de una o dos órdenes de magnitud, no obstante cada uno depende del sistema a estudiar.

2.3.1 Modelo Electromagnético (ME)

Fue propuesto por JeanMaire y Van Duyne en 1977 [20]. De acuerdo a este modelo, la intensificación de la señal Raman es el producto de la existencia de una geometría rugosa en la superficie metálica, por lo que también es conocido como el modelo de la esfera metálica. Esta superficie rugosa puede obtenerse por diferentes métodos, tales como: ciclos de oxidación – reducción en las superficies de un electrodo, agregaciones de metal esferoide vía litografía, coloides metálicos, depósito del metal sobre un soporte, etc.

El mecanismo electromagnético se basa en considerar que cuando la luz incidente pega en la superficie, los plasmones superficiales localizados (oscilaciones de los electrones en el seno de la partícula metálica) son excitados, por lo que la intensidad del campo electromagnético incidente total que llega a la molécula está compuesto no solo de la radiación que incide directamente en ella, sino también del campo local generado por la partícula metálica. El incremento del campo resulta ser mayor cuando la frecuencia del plasmón superficial del metal esta en resonancia con la frecuencia de la radiación, de no cumplirse lo anterior el incremento no puede ser máximo.

Posteriormente el campo total incidente en la molécula induce un momento dipolar, que modulado por las vibraciones moleculares emite una radiación Raman de frecuencia ω_x . Finalmente el campo eléctrico asociado con la radiación Raman de frecuencia ω_x , sufre también una amplificación similar a la del campo incidente. De manera general, el campo eléctrico total dispersado es la suma del campo eléctrico dispersado directamente por la molécula y el dispersado por la partícula metálica cuando son excitados con una frecuencia ω_x [27]. Esto se puede expresar mediante la siguiente ecuación:

$$E_T = E_P + E_{DM}$$

donde: E_P = campo dispersado por la molécula

E_{DM} = campo dispersado por la partícula metálica cuando los plasmones superficiales son excitados con frecuencia ω_x

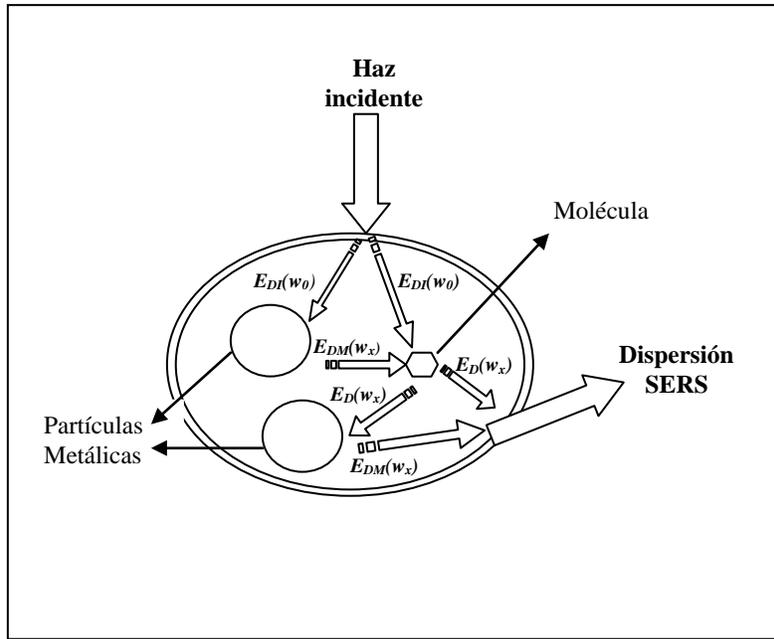


Fig. 2.1 Proceso de dispersión Raman en presencia de partículas metálicas esféricas

La selección del metal también es determinada por la frecuencia de resonancia del plasmón. La radiación visible y el infrarrojo cercano se utilizan para excitar los modos Raman. La plata y el oro son metales típicos para los experimentos SERS porque sus frecuencias de resonancia del plasmón se presentan dentro de esta gama de longitud de onda, proporcionando el aumento máximo para la luz visible y el infrarrojo. El cobre es otro metal cuyo espectro de absorción se encuentra dentro de la gama aceptable para los experimentos SERS. Un requerimiento para que la dispersión ocurra es que las oscilaciones del plasmón deben ser perpendiculares a la superficie.

A partir del campo total de dispersión se puede obtener un factor de intensificación G , el cual se define como el cociente entre las intensidades de las bandas Raman en presencia y en ausencia de las partículas metálicas:

$$G = \frac{I_R}{I_R^\circ} \quad (2.1)$$

donde: I_R = intensidad de campo eléctrico dispersado inelásticamente
 I_R° = intensidad de campo eléctrico dispersado en ausencia del metal

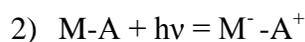
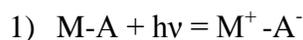
El valor de G dependerá del tamaño de la partícula, la distancia a la superficie, (r), las constantes dieléctricas del metal y del medio que lo rodea. El modelo electromagnético supone un factor de intensificación de la señal Raman de 10^6 , al igual que la dependencia del fenómeno con la naturaleza del metal, de manera que sólo Ag, Au y Cu son capaces de dar lugar a una intensa dispersión SERS.

2.3.2 Modelo Químico o de Transferencia de carga (TC)

Este mecanismo fue propuesto por Albrecht y Creighton en 1977 [21], y a diferencia del modelo electromagnético no involucra plasmones superficiales y ocurre solamente en casos específicos.

El mecanismo químico también conocido como transferencia de carga (TC) se encuentra limitado a las especies que son adsorbidas directamente sobre el metal, con la posterior formación de un enlace químico entre ambos, por lo que necesariamente debe haber una interacción que permita acoplamiento electrónico que den lugar a nuevos intermediarios por transferencia de carga. Este mecanismo puede actuar o no en el fenómeno SERS dependiendo de las características del complejo formado. Además supone que este puede presentar nuevas transiciones electrónicas diferentes a las del metal o la molécula, las cuales tendrían carácter de transferencia de carga y podrían ser excitadas por los fotones visibles utilizados en Raman.

Este modelo considera que en estados excitados se produce una redistribución de la carga del complejo, de manera que un electrón situado sobre el metal podría alojarse en orbitales vacantes de la molécula en el estado excitado, presentándose 2 casos de acuerdo a la naturaleza del sistema:



Los factores que van a determinar que tan favorecido sea el mecanismo de transferencia de carga son [28]:

- El enlace molécula – metal, ya que entre mas fuerte sea, mayor será la mezcla entre orbitales.
- La facilidad de ceder el electrón en la TC.
- La estabilidad de la especie molecular en el estado de TC excitado.

Más allá de estos factores, se debe cumplir que la energía de excitación coincida con la energía del nuevo estado estacionario excitado con características de transferencia de carga. De cumplirse lo anterior, suponiendo el caso (a), un electrón del metal podrá alojarse en un orbital de la molécula y producirse de manera transitoria el radical anión (M^+A^-) para una molécula neutra.

La naturaleza del fenómeno de transferencia de carga puede ser explicada por dos mecanismos:

- **Mecanismo NR-CT.** Considera que el metal y la molécula son especies diferenciadas, donde el fotón incidente ($h\nu$) excita un electrón situado en el nivel de Fermi del metal. Si la energía de este coincide con la diferencia de energía entre los estados fundamentales del adsorbato (S_0) y su radical anión en su primer estado excitado (D_0) (estado doblete para A^-), se puede producir la transferencia de carga desde el metal a la molécula formándose el correspondiente anión; como el radical anión es un estado estacionario transitorio, el electrón retorna al metal por un proceso inverso de transferencia electrónica y finalmente la recombinación hueco–electrón puede producir la emisión de fotones Raman ($h\nu'$) si la especie adsorbida permanece vibracionalmente excitada en el estado $|m\rangle$ (Fig. 2.2).

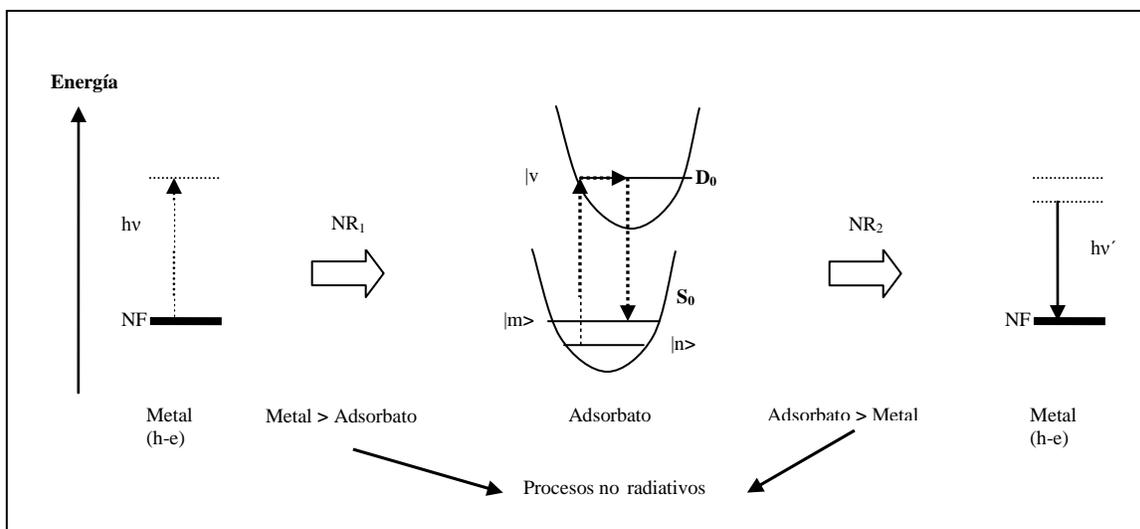


Fig. 2.2 Esquema del mecanismo de Transferencia de Carga a través de transiciones no radiativas (NR-CT)

Los procesos no radiativos son aquellos en los cuales la energía se disipa en forma de calor.

- Mecanismo RR-CT.** En este caso se considera al metal y a la molécula como un complejo único, por lo que la transferencia de carga corresponde a un proceso intramolecular de redistribución de carga, por lo que un electrón localizado preferentemente en el metal se aloja por efecto del fotón en el estado excitado (D_0) en un orbital molecular del adsorbato. En el proceso de relajación se emite un fotón Raman si la molécula queda vibracionalmente excitada.

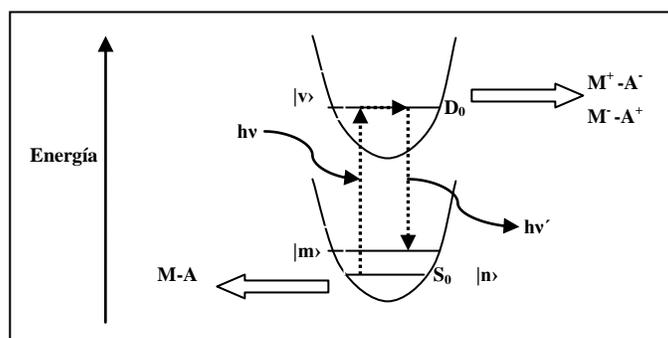


Fig. 2.3 Esquema del mecanismo de Transferencia de Carga por RR-CT

2.4 Aplicaciones SERS

➤ Estudios Biológicos

Como ya se ha mencionado, SERS es una técnica cuyo estudio y desarrollo ha ido ganando terreno en la ciencia de superficies debido a su capacidad para proporcionar la identificación química específica de los sistemas en estudio. Sin embargo esta cualidad junto con una amplia gama de instrumentos ha llevado su uso a nuevas áreas y campos industriales relacionados con la oxidación superficial, la adherencia, la corrosión, procesos catalíticos, medicina, en materiales avanzados y la investigación de sensores.

SERS ha resultado ser una herramienta atractiva para los usos biomédicos ya que además de requerirse una mínima cantidad de muestra para llevar a cabo el estudio, tiene la ventaja de que la dispersión Raman de los grupos hidróxido es muy débil por lo que el agua y la sílica no representan un problema en los estudios realizados, de tal manera que las muestras biológicas pueden ser preparadas en medios acuosos usando los sustratos disponibles en el mercado.

Para estudios biológicos, los principales sustratos SERS utilizados son principalmente coloides de plata y oro debido a que son relativamente fáciles de preparar. Estos sustratos como tal han sido aplicados para el estudio de una variedad de aminoácidos aromáticos y alifáticos con el fin de determinar las bandas Raman específicas asociadas con aquellas moléculas en condiciones fisiológicamente relevantes [29-31].

Otros han utilizado este tipo de sustratos para revelar detalladamente la adsorción superficial de moléculas orgánicas en los coloides. Han estudiado específicamente el efecto provocado al cambiar el pH de la solución y la concentración molecular, demostrando que se puede utilizar los espectros SERS para identificar los estados protonados, desprotonados e hidratados de la molécula, la orientación del adsorbato así como los sitios superficiales de la adsorción y la cobertura superficial [32-33].

Los sistemas coloidales también han sido usados extensivamente para estudiar los espectros SERS de varias proteínas, así como la naturaleza de la interacción entre ellas y algunas

drogas, por ejemplo, la interacción del hypericin antiretroviral con las albúminas del suero [34-35]. En conclusión, el uso biomédico SERS resulta de gran importancia y crucial para el desarrollo de nuevos medicamentos capaces de curar una gran variedad de enfermedades fatales.

Las nanopartículas coloidales han sido usadas extensamente como sustratos SERS para la caracterización y detección de nucleótidos individuales, oligonucleótidos y de ácidos nucleicos en concentraciones fisiológicamente relevantes. Graham y colaboradores han sido capaces de utilizar ADN modificado y la agregación de nuevos agentes para que los coloides de plata detecten ADN a bajas concentraciones de $8 \times 10^{-13} \text{M}$ [36]. La alta sensibilidad de esta técnica ofrece dos ventajas: primero evita la necesidad de cualquier paso de amplificación lo cual es un notable mejoramiento cuando se compara la fluorescencia tradicional y las técnicas de amplificación de ADN basadas en la reacción en cadena de la polimerasa. Segundo, los picos agudos asociados a los espectros SERS son más fáciles de detectar y de analizar en comparación con las señales fluorescentes de banda ancha.

Por otro lado, se han realizado varios estudios que divulgan el uso de las nanopartículas coloidales de oro para detectar componentes químicos naturales de células tales como fracciones de ADN y de las proteínas dentro de la célula [37]. La técnica SERS también se ha utilizado para la creación de tipo de pruebas de micro arreglos de genes para la detección de cáncer [38].

➤ Patrimonio Histórico – cultural

La identificación de los pigmentos utilizados en obras de arte es crucial en el análisis de los materiales que la constituyen, para así determinar su autenticidad, además de permitir la elección del método más adecuado para su restauración y conservación. Aunque la espectroscopía Raman es la técnica más empleada en la identificación de pigmentos inorgánicos, su uso en cuanto a pigmentos orgánicos es limitado debido a que muchos de ellos son fluorescentes, fotosensibles o no dan un espectro Raman apreciable debido a su elevada dilución. Sin embargo la técnica SERS debido a la presencia de las nanopartículas

metálicas disminuye la fluorescencia y su alta sensibilidad permite la detección de concentraciones bajas. Algunos de estos estudios se han realizado en pigmentos tales como alizarina, ácido carmínico y curcumina, [39] los cuales son de interés en el Patrimonio Histórico Artístico

➤ Catálisis

El SERS puede ser utilizado para identificar la especie superficial catalítica activa. Utilizando la técnica SERS se busca caracterizar las interfases expuestas bajo ciertas condiciones para identificar los adsorbatos y los intermediarios y para investigar los caminos y la cinética de reacción en los catalizadores.

Otro ejemplo del uso de la técnica SERS en el área de catálisis es su aplicación en conjunto con cálculos espectrométricos para determinar la correlación entre la especiación superficial y la actividad catalítica / selectividad durante la oxidación del metano sobre rodio policristalino.

➤ Detección de Contaminantes

La técnica SERS se ha utilizado en la investigación para la determinación de algunos contaminantes, por ejemplo la detección de naftaleno adsorbido sobre papel filtro previamente modificado (papel filtro con un recubrimiento de nanopartículas de Ag°). Mediante esta técnica es posible cuantificar este contaminante en cantidades muchos menores a las que se tendrían que utilizar para su determinación por Raman convencional [40].

➤ Estudios Moleculares

Por otra parte muchos son los trabajos experimentales donde se ha utilizado la técnica SERS para el estudio y determinación de las interacciones del metal con moléculas de cierto interés, algunos ejemplos son:

- Estudios de adsorción en óxido de titanio por medidas de espectroscopía Raman [41].

- Estudio de dispersión de superficie incrementada para furfural adsorbido en una superficie de plata [42].
- Adaptación del proceso de transferencia de carga en la dispersión Raman de superficie aumentada de L- α -fenilglicina adsorbida en nanoestructuras de plata [43].
- Efectos de la adsorción superficial en los espectros SERS de piridina [44].
- SERS de ácidos aromáticos y α -aminoácidos relacionados [45].
- Comparación de la interacción de metal – aminoácido en complejos Phe-Ag y Tyr-Ag mediante medidas espectroscópicas [46].

2.4.1 SERS en el estudio de aminoácidos

Los aminoácidos son estructuras formadas por un grupo carboxilato, un grupo amino, un hidrógeno y una cadena R (R = alquilo, arilo o un radical heterocíclico). Se caracterizan por ser compuestos sólidos, incoloros, cristalizables, de elevado punto de fusión (comúnmente por encima de los 200°C), solubles en agua, con actividad óptica y con un comportamiento anfótero, es decir que en solución tienen la capacidad de ionizarse dependiendo del pH. El pH en el cual un aminoácido tiende a adoptar una forma dipolar neutra (igual número de cargas positivas que negativas) se denomina punto isoeléctrico.

Hasta hoy se conocen más de cien aminoácidos, de los cuales veinte son los constituyentes de las proteínas; de estos veinte aminoácidos (α -aminoácidos), once son sintetizados por el organismo y son denominados esenciales (arginina, alanina, asparagina, ácido aspártico, cisteína, glutamina, ácido glutámico, glicina, prolina, serina y tirosina). Los otros 9 se denominan no esenciales y son aquellos que deben obtenerse de la dieta (isoleucina, leucina, lisina, metionina, fenilalanina, treonina, triptofano y valina).

Según la polaridad de los grupos R, los aminoácidos se pueden dividir en cuatro clases principales:

- Aminoácidos con grupos R no polares e hidrofóbicos (leucina, isoleucina, valina, prolina, fenilalanina, triptofano, metionina, glicina y alanina).

- Aminoácidos con grupos R polares sin carga e hidrofílico. Son relativamente más solubles en agua que los anteriores (serina, treonina, tirosina, asparagina, glutamina, cisteína).
- Aminoácidos con grupos R cargados positivamente (básicos). Son aminoácido que a pH neutro tienen carga neta positiva (lisina, arginina e histidina).
- Aminoácidos con grupos R cargados negativamente. Son aquellos que a pH neutro tienen carga neta negativa (ácido aspártico y ácido glutámico).

También se pueden clasificar de acuerdo al tipo de cadena lateral que poseen:

- Aminoácidos alifáticos. Poseen una cadena hidrocarbonada (glicina, alanina, valina, leucina, isoleucina).
- Aminoácidos hidroxilados. El grupo hidroxilo hace de estas moléculas más hidrofílicas y reactivas (serina, trionina).
- Aminoácidos azufrados. Tienen en su estructura átomos de azufre (cisteína, metionina).
- Aminoácidos ácidos y sus amidas. Poseen cadenas de características ácidas y sus amidas correspondientes (ácido aspártico, asparagina, ácidos glutámico, glutamina)
- Aminoácidos básicos. Con cadenas laterales muy polares (histidina, lisina y arginina)
- Aminoácidos aromáticos. Su estructura cuenta con un anillo aromático (fenilalanina, tirosina, triptofano).
- Iminoácido. Su grupo amino no es primario (prolina)

Los estudios espectroscópicos de los aminoácidos adsorbidos en superficies metálicas son importantes porque pueden proporcionar información de la naturaleza de las interacciones del metal-biopolímero. Varios artículos han demostrado que los aminoácidos con pequeñas cadenas laterales, por ejemplo, glicina (Gly), alanina (Ala), interactúan con coloides de metal a través de los terminales de la amina y del carboxilato. Por una parte, para la fenilalanina (Phe), la tirosina (Tyr), el triptófano (Trp), la histidina (His), la leucina (Leu), el ácido glutámico (Glu), y el ácido aspártico (ASP), la adsorción ocurre a través del grupo del carboxilato. Sin embargo, no se extrae ninguna conclusión con respecto a la interacción de la amina-plata.

CAPÍTULO III

TRABAJO EXPERIMENTAL

3.1 Preparación de Nanopartículas

En el presente capítulo son descritos los procedimientos que se llevaron a cabo para la preparación de los sistemas nanoestructurados (Au/TiO₂, Ag/TiO₂, Au/SiO₂ y Ag/SiO₂)

3.1.1 Depósito – precipitación con Urea (DPU)

Las nanopartículas de oro soportadas sobre TiO₂ (Degussa P25) y SiO₂ (Aerosil 200 Degussa) respectivamente fueron preparadas por el método depósito – precipitación con urea (DPU). El procedimiento consistió en llevar a cabo una reacción entre una solución acuosa de H₂AuCl₄·3H₂O (ácido cloroáurico trihidratado) 4.2x10⁻³M y una cierta cantidad de urea manteniendo una relación de 1:100 Au³⁺: urea. Esta mezcla se realizó en un reactor de pared doble que previamente fue forrado con papel aluminio debido a que se sabe que el oro es fotosensible (Fig. 3.1). Enseguida a la solución anterior se le agregó el óxido. Los cálculos para determinar el volumen requerido y la cantidad de oro necesario se realizaron considerando 2 g de catalizador con un porcentaje de oro igual a 5% en peso, ver Anexo 1.

Para llevar a cabo el depósito, la solución fue agitada de manera constante por un cierto periodo de tiempo (1 y 16 horas) a una temperatura de 80°C, la cuál fue controlada haciendo uso de un recirculador de agua. De acuerdo a la técnica utilizada, el tiempo de agitación es un parámetro que determina el tamaño de la partícula. Luego del tiempo establecido, la solución fue centrifugada a 10600 revoluciones por 5 minutos, de esta manera es separado el sólido de las aguas madres. Enseguida el sólido es redispersado en 200 mL de agua (100mL x 1g de soporte) y nuevamente es agitada por 10 min a 80°C. Este proceso se realiza 4 veces con el fin de eliminar los cloruros y finalmente obtener Au³⁺/TiO₂. El Au³⁺ soportado es secado por 2.5 horas al vacío a una temperatura de 80°C, para finalmente ser etiquetado y guardado en un desecador al vacío y en oscuridad [47,48].



Fig.3.1 Sistema de reacción para la síntesis de nanopartículas por el método de depósito - precipitación

3.1.2 Depósito – precipitación con NaOH (DP NaOH)

El método usado para la preparación de plata soportada sobre TiO₂ o SiO₂ es el depósito – precipitación con NaOH (DP NaOH). En este caso la mezcla consiste en tomar 2g del óxido y dispersarlo en una solución acuosa de AgNO₃ 7.48x10⁻³ (precursor de la plata). En este caso los cálculos son realizados considerando que la cantidad de Ag⁺ que se requiere soportar en el catalizador es del 6% en peso (Ver anexo 1). Para llevar a cabo el depósito - precipitación, la solución es ajustada a un pH de 9 con una solución de NaOH 0.1M (agente precipitante), posteriormente es agitada de manera constante por un periodo de tiempo de 2

o 16 horas a una temperatura de 80°C. Después, la solución es centrifugada a 9000 revoluciones por 2 minutos. El sólido obtenido es redispersado en 200 mL de agua y nuevamente agitado por 10 min a 80°C. El lavado se realiza 4 veces obteniéndose Ag^+/TiO_2 o Ag^+/SiO_2 según sea el caso. La Ag^+ soportada es secada por 2.5 horas al vacío a una temperatura de 80°C y por último al igual que en el caso del oro, es etiquetada y colocada en un desecador al vacío y en oscuridad. Siguiendo el mismo principio que para el oro, en este caso se considera que el tamaño de la partícula también se encuentra en función del tiempo de reacción.

3.1.3 Tratamiento Térmico

El tratamiento térmico tiene como objetivo llevar a cabo la reducción de las especies de oro y plata obtenidas por el método de depósito – precipitación. Para lograr lo anterior se hace uso de un reactor en forma de U que cuenta con un plato poroso; sobre dicho plato se coloca la cantidad de material que se desea tratar y se le hace pasar un flujo de aire en el caso del oro y un flujo de hidrógeno para reducir la plata. Con el fin de obtener dos diferentes tamaños de partícula se manejaron dos relaciones de gas utilizado: a) 1mg de nanocompósito/1mL de gas y b) 1mg de nanocompósito/ 0.1mL de gas. Para el caso específico de la plata, la primera relación fue sustituida por la relación 1mg de nanocompósito/2mL de gas, debido a las características del equipo.

El tratamiento térmico se lleva a cabo calentando desde temperatura ambiente hasta 300°C con una rampa de 2°C/min, después se mantiene esta temperatura durante 2 horas y enseguida se deja enfriar para finalmente ser etiquetado, guardado al vacío y en oscuridad para de esta manera evitar la oxidación del material y el crecimiento de las nanopartículas.

3.2 Equipos y Técnicas de Caracterización

Los materiales sintetizados fueron caracterizados por diferentes técnicas espectroscópicas y por microscopía electrónica.

3.2.1 Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman es una técnica fotónica que permite obtener información química y estructural de casi cualquier material y compuesto orgánico y/o inorgánico para su posterior identificación. Los espectros Raman y SERS fueron obtenidos mediante un equipo Raman dispersivo, Nicolet – Almega XR. Un microscopio Olympus BX51 con un objetivo de 50X fue usado para enfocar el haz láser sobre la muestra y para colectar la luz dispersada en una configuración de 180° (backscattering). Los espectros fueron obtenidos con 100 s y con una resolución de $\sim 4\text{cm}^{-1}$. La longitud de onda de 532 nm fue usado como fuente de excitación (láser de Nd:YVO₄).

3.2.2 Espectroscopía UV-visible

La espectroscopía UV-visible es una técnica analítica no destructiva cuya importancia radica en el análisis cualitativo y cuantitativo (contenido y fuerza) de especies moleculares o atómicas. Utiliza radiación electromagnética de las regiones UV (200 – 400 nm) y visible (400 – 800 nm). Esta técnica consiste en irradiar una muestra, que al absorber la radiación, provoca transiciones que pueden ser cuantificadas, es decir excita a los electrones externos de la capa de valencia y los promueve a un estado de mayor energía [49].

La espectroscopía UV-visible es ampliamente utilizada, por ejemplo, para determinar compuestos orgánicos altamente conjugados, en laboratorios químicos o bioquímicos para determinar pequeñas cantidades de ciertas sustancias, etc.

Las transiciones electrónicas se presentan en forma de bandas, con modificación simultánea de los niveles de energía vibraciones y rotacionales. Las principales características de las bandas son: la posición, la intensidad y la anchura. Se sabe que la Ag⁰ en sistema coloidal posee una banda de resonancia plasmónica en 420nm y el oro en 520nm.

Los espectros de absorción de UV-visible fueron obtenidos con un espectrómetro USB-2000 de Ocean Optics.

3.2.3 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

La determinación del tamaño de las partículas de oro y plata soportadas resulta importante para saber si este influye de alguna manera en el efecto SERS y catalítico, por tal motivo los nanocompuestos sintetizados fueron caracterizados por esta técnica.

Este tipo de microscopía, consiste en colocar la muestra en ultra alto vacío y bombardearla con un flujo de electrones para producir una imagen final. El microscopio electrónico utiliza como fuente de radiación un haz de electrones, por lo tanto las lentes de este tipo de microscopios son electroimanes y variando la fuerza de estas lentes, la ampliación de la imagen formada puede ser cambiada.

Debido a que los electrones son partículas cargadas, y a la colisión con las moléculas cargadas del aire absorbería y desviaría los electrones al torcer el haz, el sistema óptico de un microscopio de este tipo se debe evacuar el aire. La fuente de electrones es producida calentando un filamento de tungsteno en los voltajes que se extienden generalmente a partir de 60.00 a 100.00 voltios. Como los haces electrónicos son invisibles al ojo humano, las imágenes que forman se revelan en una pantalla fluorescente y pueden entonces ser fotografiadas. La muestra debe ser extremadamente fina para que los electrones pasen a través de ella y creen una imagen.

Para este estudio, las fotografías fueron obtenidas con un Microscopio Electrónico STEM JEM 2010 FasTem equipado con detectores GIF (Gatan Image Filter) y contraste Z del Instituto de Física de la UNAM.

3.3 Métodos de Análisis

Las nanopartículas sintetizadas fueron evaluadas para determinar tanto su poder catalítico en la reacción de oxidación del CO, así como su efecto SERS en diferentes sistemas, por lo que se desarrollaron dos diferentes metodologías para cada estudio.

3.3.1 Método 1: Raman

La metodología desarrollada para evaluar el efecto SERS de las nanopartículas consistió en los siguientes pasos:

- 1) En primera instancia, se seleccionó una molécula de prueba, en este caso fue la cafeína debido a que posee un espectro con bandas bien definidas.
- 2) Se pesaron 8 mg del nanocompósito y fueron colocados en un pequeño recipiente. Posteriormente se le agregaron aproximadamente 25 μ L de una disolución de cafeína. Las concentraciones utilizadas se encontraban en el rango de 500 – 10000 ppm.
- 3) El sistema preparado, se dejó secar a temperatura ambiente.
- 4) Se analizaron con el equipo Raman las diferentes áreas o cristales formados sobre el soporte (Fig. 3.2).
- 5) El proceso anterior fue repetido hasta haber agregado un volumen total de 250 μ L.

El mismo procedimiento fue usado para otras moléculas de prueba (aminoácidos), sin embargo para estas, la cantidad de nanocompósito utilizado fue de 3 mg y el volumen de aminoácido agregado de 10 μ L hasta completar un volumen total de 80 μ L. Los aminoácidos probados fueron: leucina, prolina, serina, valina, fenilalanina, histidina, lisina, metionina, asparagina.

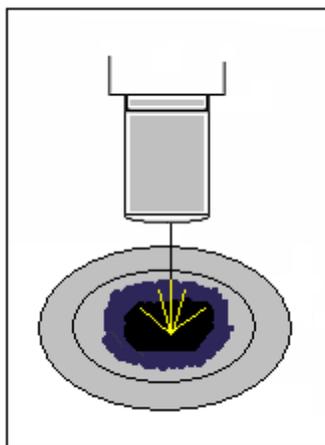


Fig.3.2 Esquema del sistema nanocompósito – molécula

3.3.2 Método 2: Pruebas Catalíticas

Para determinar la actividad catalítica de los materiales sintetizados en la reacción de oxidación de CO, se hizo uso de un sistema de reacción en fase gas, el cual consiste en un sistema de micro-reacción (in-situ research, RIG-150) provisto de un reactor de cuarzo en el que se realizó in-situ el tratamiento térmico de los materiales, para evitar posibles cambios del material al ser expuesto a condiciones distintas a las del tratamiento o las de la reacción. Además, el sistema de reacción está acoplado a una unidad de caracterización por cromatografía (agilent technologies 6890N) y espectrometría de masas (agilent technologies 5975 Inert), lo que permite identificar los compuestos a la salida del reactor, cuantificar el grado de reacción y con esto evaluar el funcionamiento del catalizador.

En un reactor se colocaron 40 mg del material obtenido por depósito – precipitación con urea o NaOH según fuera el caso, y se trató térmicamente in – situ en el sistema de reacción haciéndole pasar un flujo de aire o hidrógeno en el caso de plata. Debido a que se pretendía probar diferentes tamaños de partícula se utilizaron 2 relaciones de flujo (1mL gas/1mg catalizador y 0.1mL gas/1mg catalizador). Se utilizó una rampa de temperatura de 2°C/min desde ~20°C hasta 300°C, permaneciendo a esta temperatura por 2 horas. El catalizador se dejó enfriar hasta temperatura ambiente para la posterior reacción.

La reacción consistió en hacer pasar a través del reactor una mezcla al 1% en balance con N₂ que consistía en: 60mL/min de un gas acarreador (N₂), 20mL/min de CO/N₂ y 20 mL/min de O₂/N₂. Esta reacción se llevó a cabo utilizando la misma rampa de temperatura que la empleada en la calcinación. El equipo fue programado para realizar una inyección de la mezcla al cromatógrafo cada 10 minutos, obteniendo de esta manera conteos de CO y un porcentaje del mismo. Las cuatro primeras corridas no se hicieron pasar por el reactor, sino por un by pass con el fin de determinar la concentración inicial de CO.

Cuando la reacción se llevó a cabo desde temperaturas bajas se hizo uso de un recirculador.

CAPÍTULO IV

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Nanopartículas sintetizadas por DPU y DP NaOH

El tamaño de las nanopartículas de oro obtenidas por DPU se encuentra en función de dos parámetros: a) el tiempo de reacción y b) el flujo de gas utilizado en el tratamiento térmico. Considerando que la plata seguía el mismo principio, se prepararon nanopartículas a dos diferentes tiempos de reacción y cada una fue tratada térmicamente con 2 diferentes flujo de gas. Las tablas 4.1, 4.2, 4.3 y 4.4 muestran las condiciones bajo las que fueron preparados los nanocompuestos y la clave con la que fueron etiquetados.

El primer número colocado en el paréntesis corresponde al tiempo de reacción y el segundo corresponde al flujo de gas con el que fue tratada térmicamente el nanocompuesto, mientras que: T=Au/TiO₂, T=Ag/TiO₂, S=Au/SiO₂ y S*=Ag/SiO₂.*

Tabla 4.1 Nanocompuestos de Au/TiO₂ preparadas por DPU – 5% a 80°C

Muestra	Tiempo de contacto (h)	Flujo de aire (mL/min)	pH final
T(16,15)	16	15	6.88
T(16,150)	16	150	6.88
T(1,15)	1	15	3.63
T(1,150)	1	150	3.63

Tabla 4.2 Nanocompósitos de Ag/TiO₂ preparadas por DP NaOH – 6% a 80°C

Muestra	Tiempo de contacto (h)	Flujo de hidrógeno (mL/min)	pH final
T*(16,15)	16	15	7.86
T*(16,300)	16	300	7.86
T*(2,15)	2	15	8.51
T*(2,300)	2	300	8.51

El pH mostrado en las tablas corresponde al obtenido en el último lavado durante la preparación de cada nanocompósito.

Las nanopartículas de Au/SiO₂ solo fueron sintetizadas con un tiempo de reacción de 16 horas, ya que de acuerdo a la literatura a este tiempo de reacción se obtienen tamaños de partículas grandes y se espera que el efecto SERS sea favorecido.

Tabla 4.3 Nanocompósitos de Au/SiO₂ preparadas por DPU – 5% a 80°C

Muestra	Tiempo de contacto (h)	Flujo de aire (mL/min)	pH final
S(16,15)	16	15	7.28
S(16,150)	16	150	7.28

Tabla 4.4 Nanocompósitos de Ag/SiO₂ preparadas por DP NaOH – 6% a 80°C

Muestra	Tiempo de contacto (h)	Flujo de hidrógeno (mL/min)	pH final
S*(16,15)	16	15	8.14
S*(16,300)	16	300	8.14
S*(2,15)	2	15	8.16
S*(2,300)	2	300	8.16

4.2 Caracterización de los materiales sintetizados

4.2.1 Espectroscopía UV–visible

Los nanocompósitos sintetizados fueron caracterizados por UV-visible. Como ya se mencionó, la Ag⁰ en sistema coloidal posee una banda de resonancia plasmónica en 420 nm y el oro en 520 nm; sin embargo la figura 4.1a muestra que la banda correspondiente al oro

está ligeramente recorrida a 542 nm, mientras que la banda referente a Ag/TiO₂, se encuentra 100 nm arriba (515 nm) (Fig. 4.1b), dicho fenómeno puede deberse al hecho de que las nanopartículas se encuentran soportadas [49].

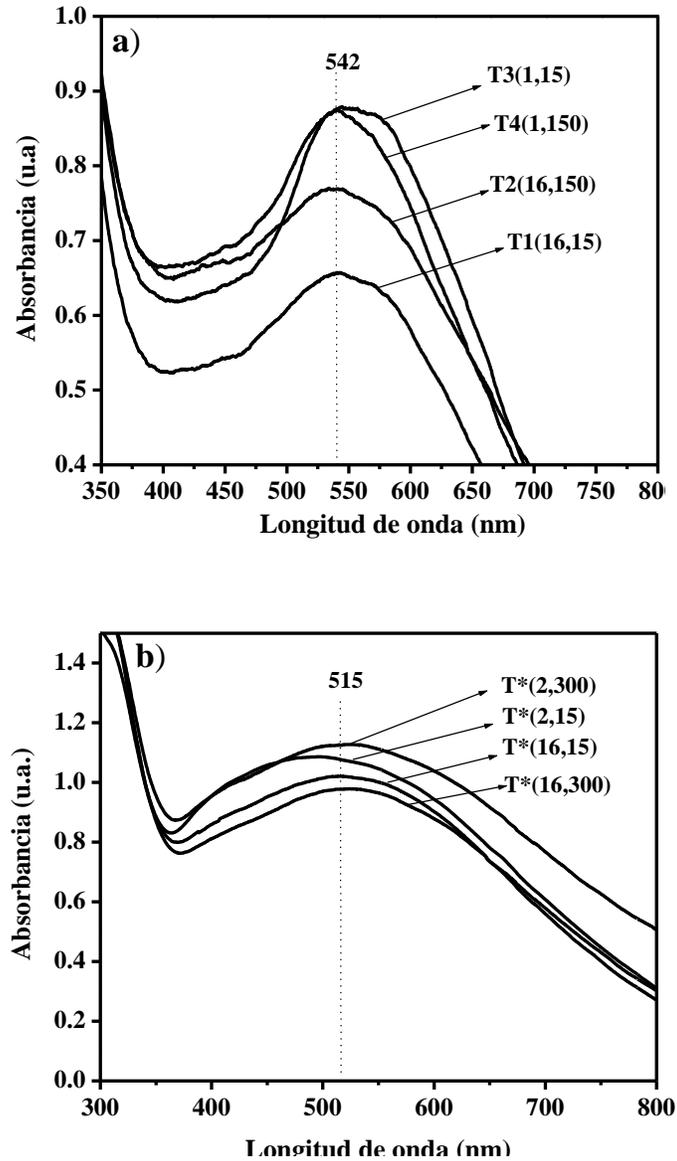


Fig. 4.1 Espectros UV-visible de los nanocompuestos: a) Au/TiO₂ y b) Ag/TiO₂

Las nanopartículas de oro y la plata soportadas sobre SiO₂ (Fig. 4.2) presentan bandas plasmónicas por debajo de los valores ya mencionados, por lo que nuevamente puede suponerse que la diferencia en el corrimiento de la banda se debe a la presencia y naturaleza del soporte.

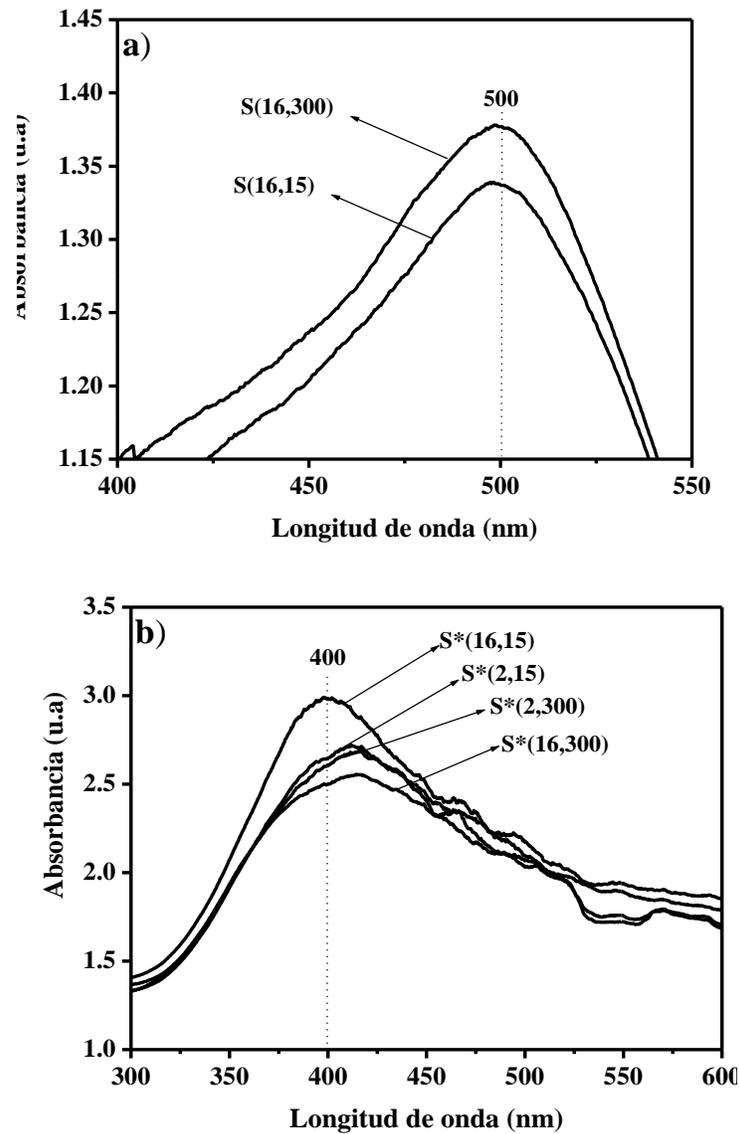


Fig. 4.2 Espectros UV-visible de los nanocompuestos: a) Au/SiO₂ y b) Ag/SiO₂

Otras de las posibles causas por las que las bandas se encuentran recorridas o demasiado anchas podrían ser:

- ✓ Una variación del tamaño de las nanopartículas debido a un proceso de agregación obteniendo como resultado nanopartículas más grandes.
- ✓ Debido a que el sistema está formado por nanopartículas metálicas de diversos tamaños.

4.2.2 Microscopía Electrónica de Transmisión

De los 14 nanocompuestos sintetizados, 11 fueron analizados por TEM. De las fotografías obtenidas, se utilizaron aquellas en las que se apreciaba una mayor cantidad de nanopartículas para posteriormente calcular un diámetro promedio utilizando la siguiente ecuación:

$$d = \frac{\sum n_1 d_1}{\sum n_1} \quad (4.1)$$

Donde: d_1 = diámetro de cada nanopartícula
 n_1 = número total de nanopartículas con d_1

De manera general, los resultados son mostrados en la Tabla 4.5. En el caso de los sistemas de Au/TiO₂, los tamaños promedio mas grandes corresponden a las muestras T(1,15) y T(1,150) siendo 15 y 13.4 nm respectivamente, mientras que los tamaños correspondientes a las muestras T(16,15) y T(16,150) son 7 y 4.5 nm respectivamente, demostrando de esta manera que a menor tiempo de agitación en DPU mayor tamaño y a menor flujo de aire para llevar a cabo la reducción, mayor tamaño. Las figuras 4.3 y 4.4 muestran fotografías de TEM con contraste Z para los nanocompuestos T(16,150) y T(1,150).

Tabla 4.5 Nanocompuestos sintetizados por DPU y DPNaOH

Muestra	Tamaño (nm)
T(16,15)	7
T(16,150)	4.4
T(1,15)	15
T(1,150)	13.4
T*(16,15)	25.8
T*(16,300)	8.5
T*(2,15)	25.8
T*(2,300)	8.4
S(16,15)	8.2
S(16,150)	5.2
S*(16,15)	6
S*(16,300)	8.6
S*(2,15)	4.0
S*(2,300)	8.5

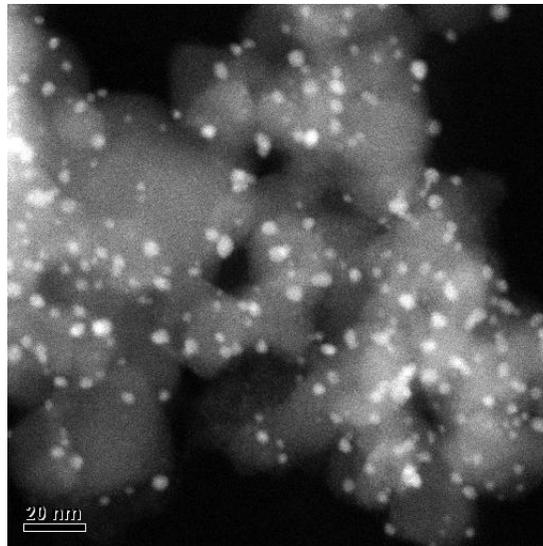


Fig. 4.3 Fotografía de TEM con contraste Z del nanocompuesto T(16,150)

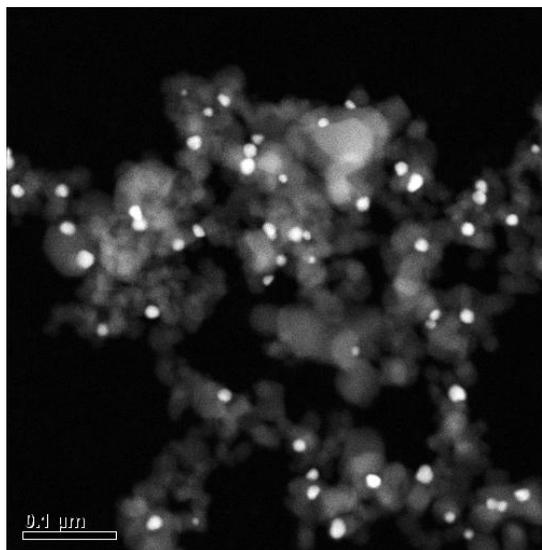


Fig. 4.4 Fotografía de TEM con contraste Z del nanocompuesto T(1,150)

Se aprecia que a diferencia del oro, el tamaño de las nanopartículas de plata soportada sobre TiO_2 no se encuentra en función del tiempo de agitación, ya que el tamaño promedio de T*(16,300) y T*(2,300) son 8.5nm y 8.4nm respectivamente, y de 25.8nm para T*(16,15) y T*(2,15), es decir que el parámetro que determina la diferencia de tamaño entre los nanocompuestos sintetizados es el flujo de gas utilizado en el tratamiento térmico. La Fig. 4.5 muestra una imagen de TEM del nanocompuesto T*(16,300), mientras que la Fig. 4.6 es una fotografía HRTEM de la muestra T*(2,300).

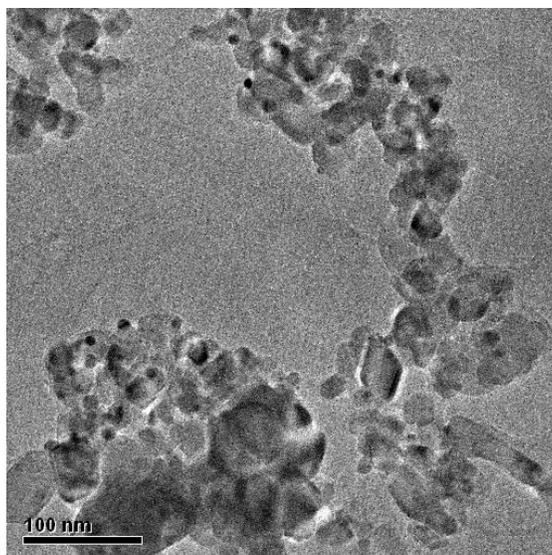


Fig. 4.5 Fotografía de TEM del nanocompuesto T*(16,300)

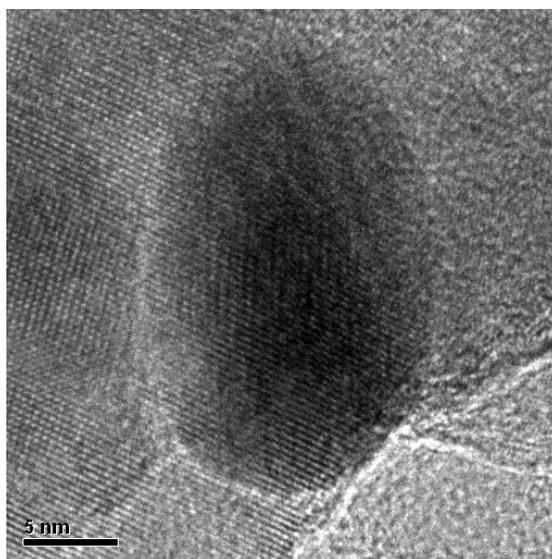


Fig. 4.6 Fotografía de HRTEM del nanocompuesto T*(2,300)

Por otro lado, cuando el oro es soportado sobre SiO_2 , se obtuvieron valores de tamaño de partícula relativamente pequeños, ~ 8.2 nm para S(16,15) y 5.2 para S(16,150).

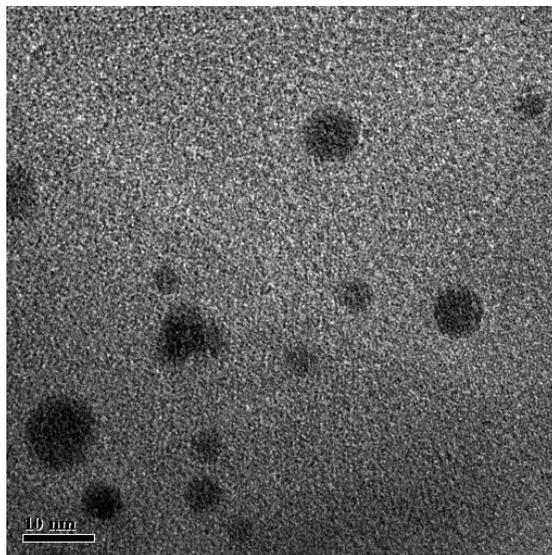


Fig. 4.7 Fotografía de TEM del nanocompuesto S(16,150)

El tamaño para el nanocompuesto S*(16,15) correspondiente a Ag/SiO₂ fue de 6 nm (Fig. 4.8). Sin embargo cabe mencionar que el análisis por TEM de esta muestra resultó complicado, de tal manera que el diámetro promedio fue obtenido con tan solo 12 nanopartículas representativas. No obstante los nanocompositos S*(16,300) (Fig.4.9) y S*(2,300) poseen un tamaño de partícula de 8.6 y 8.5 nm, lo que corrobora que la plata soportada no depende del tiempo de agitación.

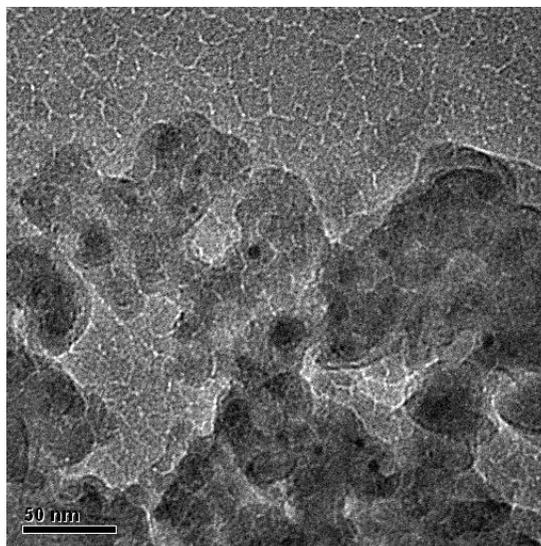


Fig. 4.8 Fotografía de TEM del nanocompuesto S*(16,15)

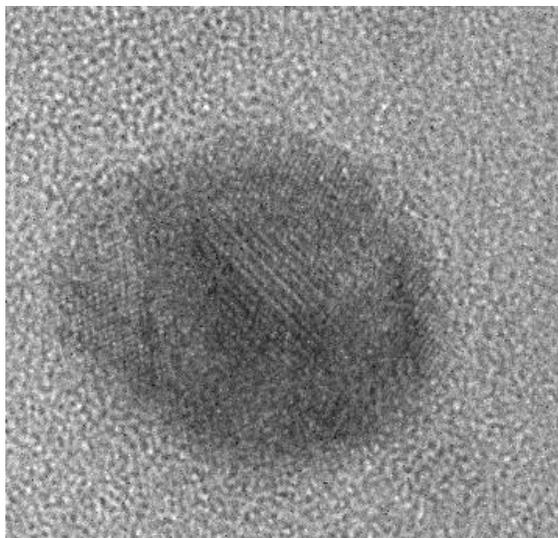


Fig. 4.9 Fotografía de HRTEM del nanocompuesto S*(16,300)

4.3 Pruebas SERS

➤ Cafeína-nanocompuestos

La cafeína (Fig. 4.10) es un alcaloide de la familia metilxantina que se encuentra presente en productos comerciales y principalmente en las plantas de café, té, mate, etc. Además, la cafeína funciona como estimulante del sistema nervioso y muscular, pero en altas concentraciones puede causar daños en el organismo. Como ya se ha mencionado, la cafeína fue la primera molécula de prueba utilizada en este experimento para el estudio SERS debido a que su espectro presenta bandas bien definidas.

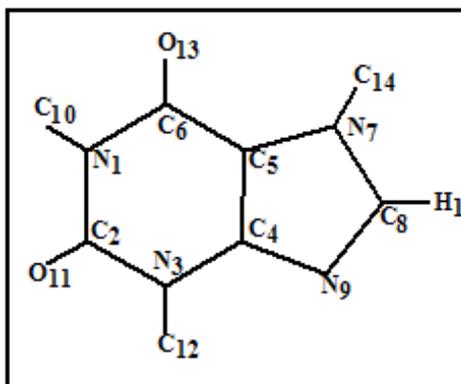


Fig. 4.10 Estructura molecular de la cafeína

Al colocar una pequeña gota de cada una de las soluciones de cafeína preparadas a 10000, 5000, 1000 y 500 ppm sobre una base de vidrio, tras la evaporación del agua se obtienen microcristales que se caracterizan por ser pequeños y cuya formación es menor al disminuir la concentración. Por otro lado los microcristales obtenidos sobre los soportes de Au/TiO₂ y Ag/TiO₂ fueron relativamente más grandes y resplandecientes con la luz del microscopio (Fig. 4.11B), mientras que los residuos de cafeína sobre el soporte de TiO₂ sin metal eran muy pequeños y casi imperceptibles a simple vista (Fig. 4.11A).

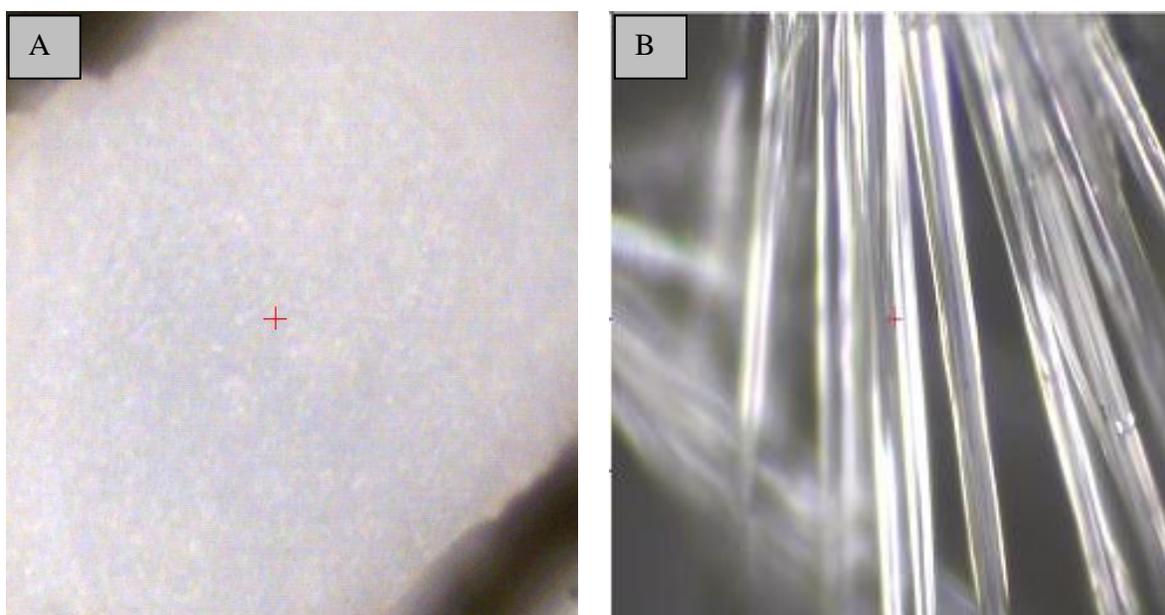


Fig. 4.11 Cristales de cafeína formados después de la evaporación del agua sobre: TiO₂ (A) y el soporte T(1,15) (B)

La Fig. 4.12 muestra los espectros Raman del TiO₂ utilizado en la síntesis de los nanocompósitos, así como los cristales de cafeína en bulto y los formados a partir de la solución 10000 ppm sobre otros substratos o soportes.

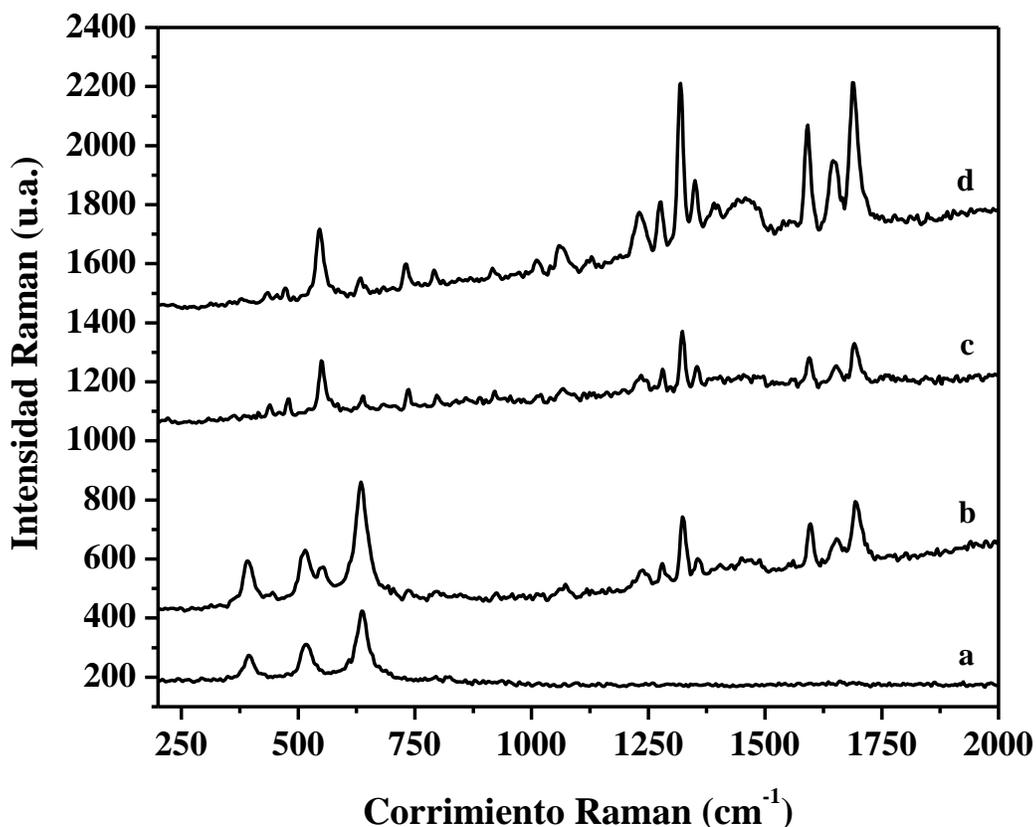


Fig. 4.12 Espectro Raman de cristales: TiO₂ (a), TiO₂/caféina 10000 ppm (b), vidrio/caféina 10000 ppm (c), caféina en bulto (d)

Todos los sistemas nanoestructurados de Au/TiO₂ presentaron interacción con la molécula de caféina, ya que se obtienen espectros con una amplificación de hasta 10 veces en alguna de sus bandas con respecto al espectro de caféina en bulto. Sin embargo la verdadera amplificación se puede observar al comparar los espectros de TiO₂/caféina y Au/TiO₂/caféina, ya que en dicho caso la variante es la presencia de la partícula metálica (Fig. 4.13).

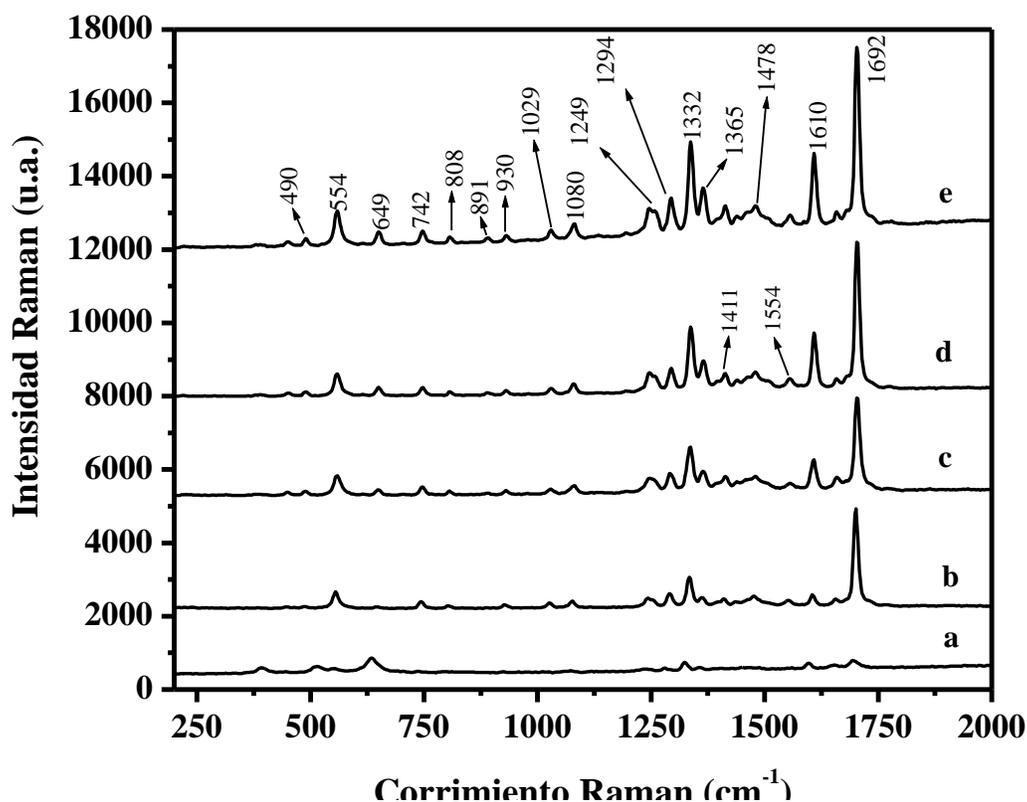


Fig. 4.13 Raman de TiO_2 /cafeína 10000ppm (a) y SERS de los nanocompuestos de Au/TiO_2 /cafeína 10000 ppm: T(1,150) (b), T(16,15) (c), T(16,150) (d), T(1,15) (e)

De acuerdo a la bibliografía, la cafeína presenta varias bandas Raman siendo las más intensas en 552 cm^{-1} (deformación de C-N- CH_3), 1324 cm^{-1} (C-N) y 2950 cm^{-1} (CH_3). También se observan otras bandas Raman menos intensas en 1600, 1550 y 1241 cm^{-1} [50,51]. En el espectro de la Fig. 4.13 se aprecia que existen ciertas preferencias de la interacción entre soporte Au/TiO_2 y la molécula, por lo cual el espectro no se amplifica de manera uniforme. Las principales bandas Raman que se incrementan en la muestra diluida a 10000 ppm fueron: 554, 1249, 1294, 1332, 1610 y 1692 cm^{-1} .

Aunque todos los soportes Au/TiO_2 muestran actividad SERS, cualitativamente se observó que la cantidad de microcristales formados es mayor en los soportes T(1,15) y T(1,150) y además éstos presentan un espectro con mayor amplificación, de tal manera que podría suponerse que en este sistema la actividad SERS se ve favorecida cuando las nanopartículas de Au^0 son de mayor tamaño.

Por otro lado, se observó que a concentraciones menores del analito es más difícil obtener una señal amplificada, esto podría deberse a que se tiene una mayor área de interacción y por lo tanto se presenta una menor probabilidad de encontrar al analito en estudio. Con las soluciones 1000 y 500 ppm, no se formaron microcristales al utilizar el mismo volumen de la solución y por lo tanto no se obtuvieron señales amplificadas de la molécula.

La interacción que se presenta entre la molécula de cafeína y los nanocompuestos de Ag/TiO₂ es menor a la observada cuando el metal es oro. En la Fig. 4.14 se aprecia que los espectros más representativos en este caso son los correspondientes a los nanocompuestos T*(16,300) y T*(2,300), lo cual indica que en este sistema, la actividad SERS se ve favorecida con nanopartículas metálicas cuyo tamaño es relativamente pequeño (8.5 nm), Por otro lado, cabe destacar que nuevamente fue la banda en 1692 cm⁻¹ la que presentó un mayor incremento (aproximadamente 18 veces con respecto al espectro Raman del sistema TiO₂/cafeína 10000 ppm).

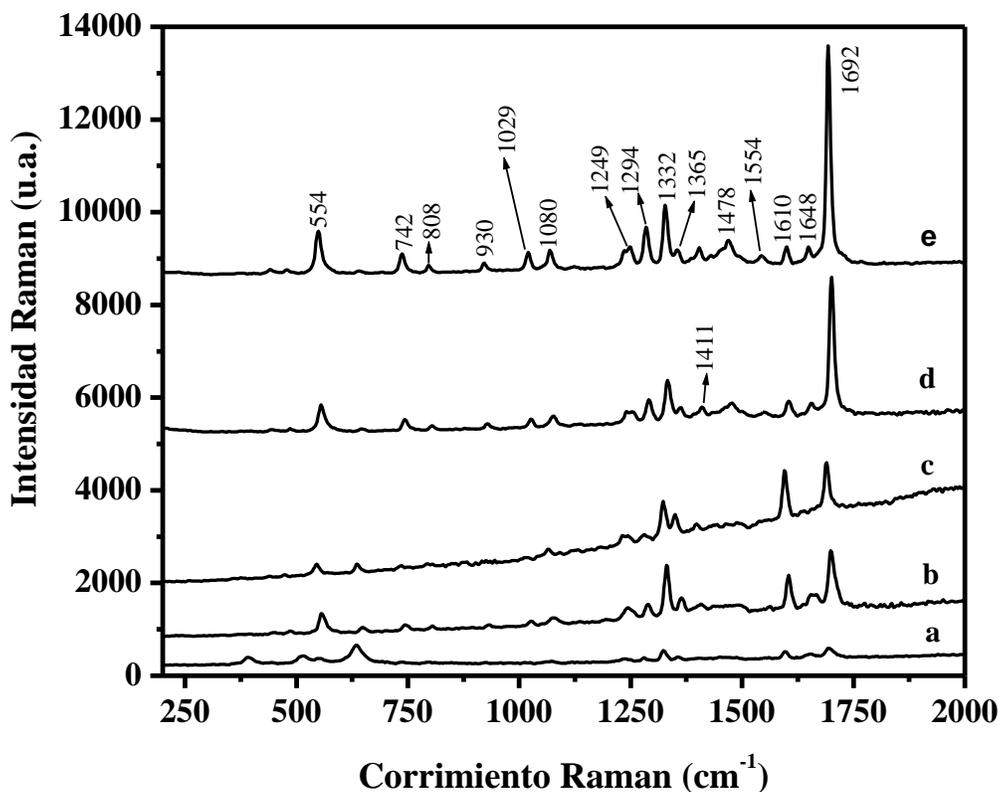


Fig. 4.14 Raman de TiO₂/cafeína 10000ppm (a) y SERS de los nanocompuestos Ag/TiO₂/cafeína 10000 ppm: T*(16,15) (b), T*(2,15) (c), T*(2,300) (d), T*(16,300) (e)

Los espectros SERS obtenidos para los sistemas de oro y plata soportados en SiO_2 muestran un incremento mucho menor, además los microcristales formados son escasos. Esto sugiere que el tipo de soporte es un factor importante en la síntesis de los nanocompósitos y por lo tanto de sus propiedades. En la Fig. 4.15 se muestran los espectros SERS obtenidos por el contacto entre los nanocompósitos de Au/SiO_2 y la cafeína, se observa que la señal del espectro no crece de manera uniforme y las bandas preferentemente incrementadas son las correspondientes a 554 , 1332 , 1610 y 1692 cm^{-1} . Para este sistema los tamaños de las nanopartículas no son muy diferentes (5.2 y 8.2 nm), sin embargo se distingue que el efecto SERS es favorecido con las nanopartículas más grandes, es decir las correspondientes a 8.2 nm .

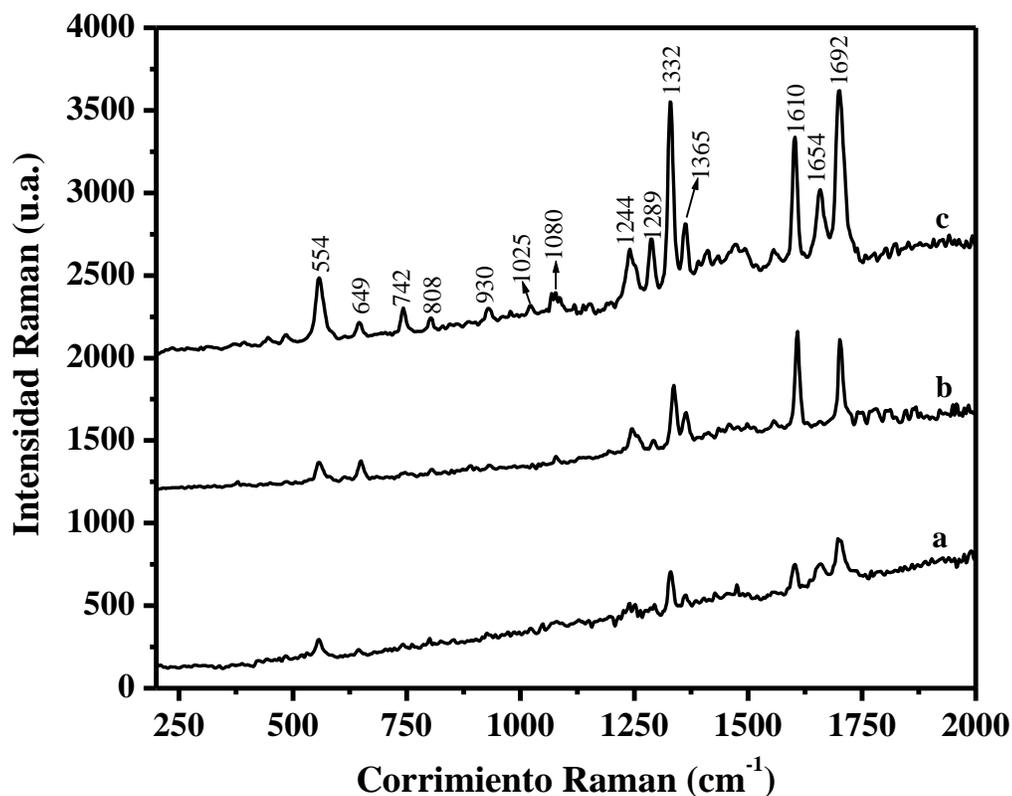


Fig. 4.15 Raman de $\text{SiO}_2/\text{cafeína}$ 10000ppm (a) y SERS de los nanocompósitos de $\text{Au}/\text{SiO}_2/\text{cafeína}$ 10000 ppm : S(16,150) (b), S(16,15) (c)

El efecto SERS obtenido entre los sistemas nanoestructurados de Ag/SiO₂ – cafeína 10000 ppm (Fig. 4.16) es en relación a los otros nanocompuestos mucho menor y aparentemente no se tiene la preferencia por ninguna banda, es decir que el espectro al parecer crecer uniformemente. El mejor de los espectros obtenidos solo fue 3 veces más grande que el espectro que no contiene la nanopartícula metálica. Para este sistema ninguno de los tamaños de partícula con los que se trabajó parece tener mayor o menor influencia en la actividad SERS presentada.

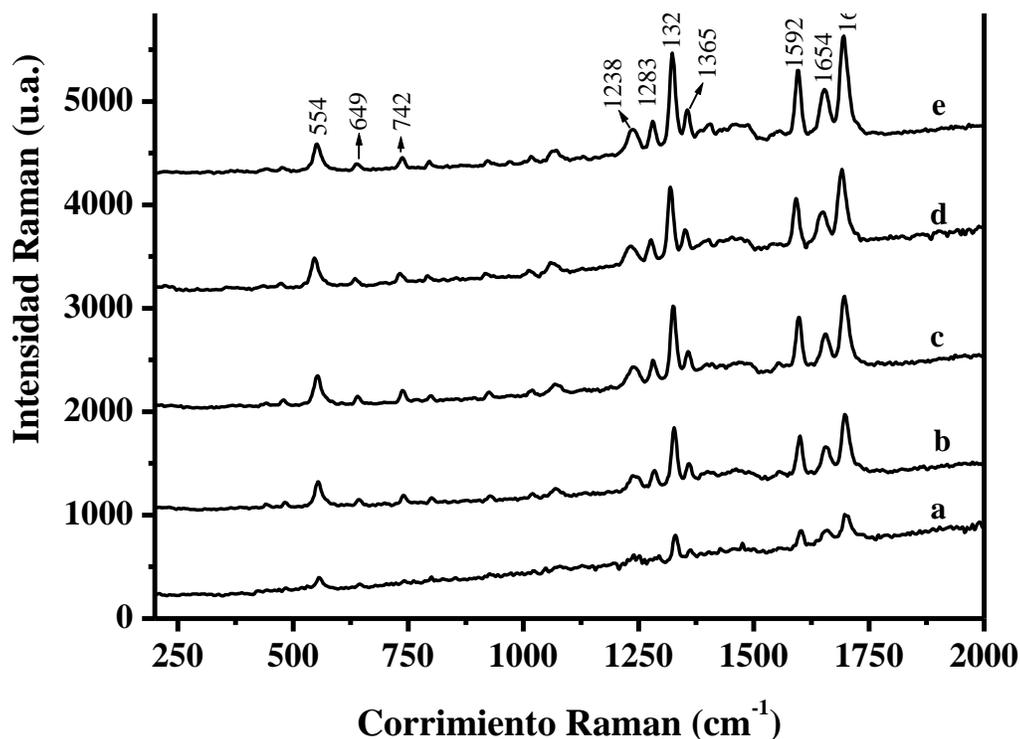


Fig. 4.16 Raman de SiO₂/cafeína 10000ppm (a) y SERS de los nanocompuestos de Ag/SiO₂/cafeína 10000 ppm: S*(16,300) (b), S*(2,15) (c), S*(2,300) (d), S*(16,15) (e)

De los cuatro tipos de sistemas nanoestructurados que fueron sintetizados (Au/TiO₂, Ag/TiO₂, Au/SiO₂ y Ag/SiO₂), se observa que la nanopartícula metálica que produce un mayor efecto SERS es el oro, por otra parte, también se observó que otro factor determinante en el incremento obtenido es el tipo de soporte utilizado en la síntesis, es decir, que propiedades tales como la porosidad del soporte o las posibles interacciones entre este y la partícula metálica pueden afectar el desempeño del sistema como soporte SERS. En este caso, fue evidente que los mejores espectros SERS fueron obtenidos cuando las nanopartículas se encontraban soportadas en un material no poroso (TiO₂), mientras la actividad SERS decrecía cuando se encontraban en un soporte poroso (SiO₂).

En cuanto al tamaño, hay que destacar que mientras la literatura dice que el efecto SERS no se ha observado con partículas menores a los 10nm, en este caso si fue posible. El tamaño de las nanopartículas es muy importante, ya que es un factor que influye en la proporción de la absorción y los acontecimientos de dispersión y por lo tanto en el grado en que se va a incrementar un espectro. Cuando las nanopartículas son demasiado pequeñas no son buenas en la actividad SERS porque pierden su conductancia eléctrica y no pueden incrementar el campo, mientras que las partículas grandes poseen una colección grande de electrones oscilando juntos que permiten la excitación de multipolos.

➤ **Aminoácidos – nanocompuestos**

Con el propósito de seguir investigando la actividad de los nanocompuestos sintetizados como soportes SERS, se seleccionaron cuatro de éstos y se prosiguió con su estudio utilizando diez diferentes aminoácidos como moléculas de prueba. Los nanocompuestos escogidos fueron T(1,15), S(16,15), T*(2,300) y S*(16,15) ya que son los que dieron un mayor incremento en el espectro de la cafeína.

Los aminoácidos utilizados son presentados en la Tabla 4.6.

Tabla 4.6 Aminoácidos utilizados en pruebas SERS

TIPO	AMINOÁCIDOS	CONCENTRACIÓN (ppm)	pH	P.I*	ESTRUCTURA
Alifáticos	Leucina (Leu)	10500	7	6	
	Valina (Val)	9933	7	6	
Hidroxilado	Serina (Ser)	11200	7	5.7	
Azufrado	Metionina (Met)	7933	7	5.6	
Amidas	Glutamina (Gln)	7200	8	5.7	
	Asparagina (Asn)	9000	8	5.4	
Básicos	Lisina (Lys)	7733	7	9.7	
	Histidina (His)	7400	8	7.6	
Aromáticos	Fenilalanina (Phe)	6000	8	5.5	
Iminoácido	Prolina (Pro)	11000	7	6.3	

*P.I = Punto isoeléctrico

Los cristales además de escasos, eran muy parecidos a los formados sobre una base de vidrio; otra desventaja observada durante la realización del trabajo es que los cristales analizados eran demasiado delgados y frágiles por lo que se quemaban fácilmente con la potencia del láser. Debido a este motivo, no fue hasta tener una cantidad considerable del analito que fue posible la formación de cristales mas gruesos cuyos espectros SERS demostraban la interacción molécula – metal.

Al medir el pH de las soluciones de aminoácidos preparadas, se observó que a excepción de la lisina, todas tienen un valor de pH superior al punto isoeléctrico y por lo tanto las moléculas se encuentran cargadas negativamente. Por otro lado, los sistemas nanoestructurados también denotan una naturaleza electronegativa, por lo que el efecto SERS observado puede ser explicado más por un mecanismo electromagnético resultado de la simple presencia de nanopartículas metálicas que por un mecanismo químico, ya que debido a la naturaleza de las especies la formación de algún tipo de enlace metal - molécula no es favorecido.

La lisina fue el único aminoácido que no formó microcristales sobre ninguno de los nanocompositos utilizados. En el resto de los aminoácidos, por lo menos uno de los sistemas preparados presentó microcristales que daban una señal amplificada. También debe señalarse que el crecimiento de estos microcristales variaba mucho entre un sistema y otro, es decir, con la misma cantidad de solución agregada a cada uno de los nanocompositos en algunos se veía mas favorecida la formación mientras que en otros no.

❖ *Leucina*

En el caso del aminoácido leucina, los mayores incrementos se obtuvieron con los nanocompósitos T(1,15) y S(16,15) (Au/TiO₂ y Au/SiO₂ respectivamente), ya que además de las bandas 2874, 2896, 2940 y 2971 cm⁻¹ (Fig. 4.17A), al amplificar la región comprendida entre 200 y 2000 cm⁻¹ también fueron apreciables las bandas 842, 919, 1080, 1129, 1345, 1409 y 1455 cm⁻¹ entre otras (Fig. 4.17B), las cuales solo se encuentran bien definidas en el espectro de la leucina en bulto, ver anexo 2A. Por dar un ejemplo, se puede apreciar que de la interacción T(1,15)/Leucina, la banda 1345 cm⁻¹ es incrementada

aproximadamente 6 veces en comparación a dicha banda cuando no existe la presencia de la nanopartícula metálica.

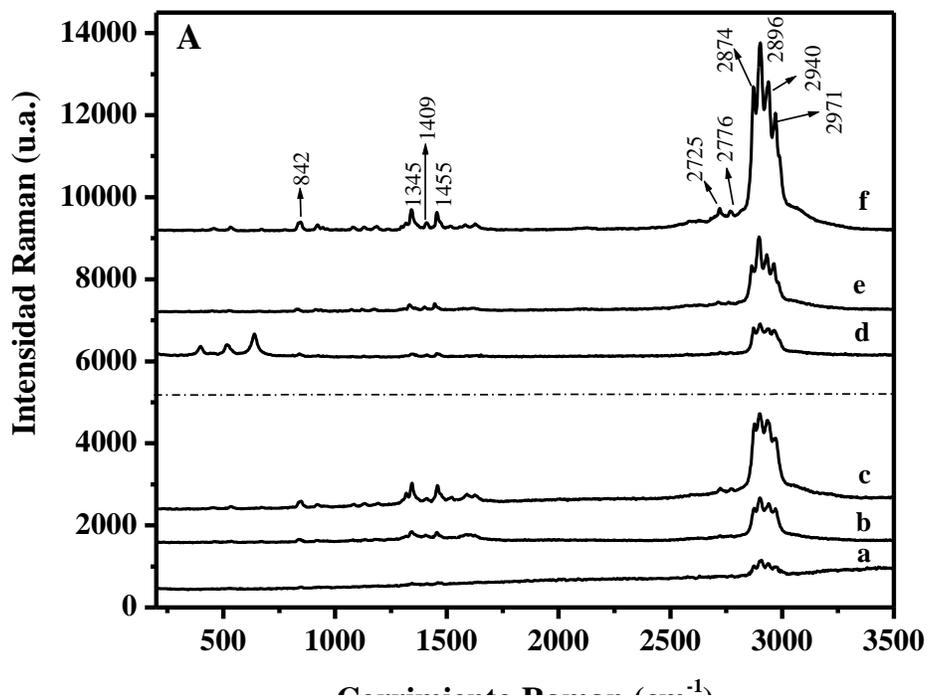


Fig. 4.17. A) Espectros Raman y SERS de Leucina en: SiO₂ (a), S*(16,15) (b), S(16,15) (c), TiO₂ (d), T*(2,300) (e) y T(1,15) (f). B) Amplificación de la región 200 - 2000cm⁻¹

❖ *Valina*

El espectro del cristal de valina sobre una base de vidrio en comparación con el espectro de valina en bulto se encuentra poco definido e incluso las pequeñas bandas comprendidas entre 200 y 2000 cm^{-1} no son apreciables. A pesar de que todos los soportes que contienen partículas metálicas incrementaron el espectro de la valina, haciéndolo comparable al espectro de ésta en bulto, los mayores aumentos son presentados por la interacción T(1,15)/valina y S(16,15)/valina, destacándose las bandas 1273, 1350, 1395, 1455, 1511 2915 y 2966 cm^{-1} . La banda 1350 cm^{-1} mostrada en la Fig. 4.18B(c) aumentó aproximadamente 10 veces la señal registrada para el sistema en ausencia de la nanopartícula metálica.

❖ *Serina*

En este caso, no se obtuvieron cristales con el soporte S(16,15). Esto podría deberse a que se requería de una mayor cantidad de aminoácido. No obstante, el resto de los sistemas nanoestructurados demostraron su actividad como soportes SERS incrementando el espectro del aminoácido a pesar de que la cantidad de cristales formados fue escasa. En este sistema (nanocomposito/serina), el soporte que proporcionó un mayor efecto SERS fue T(1,15) incrementado la señal de la banda 2959 cm^{-1} cerca de 7 veces el tamaño de dicha señal cuando no hay presencia de nanopartículas metálicas. Por otro lado, cabe señalar que se nota cierta uniformidad en el crecimiento del espectro, apareciendo bandas en 845, 1004, 1122, 1320, 1416 y 1458 cm^{-1} (Fig. 4.19B), las cuales a pesar de ser apreciables en el espectro en bulto (ver anexo 2B), no se distinguen cuando la serina forma cristales solamente sobre los soportes sin metal.

❖ *Metionina*

En el caso del aminoácido metionina se favoreció la formación de cristales solo en los nanocompósitos T*(2,300), T(1,15) y S(16,15), sin embargo de éstos tres, son la Ag y el Au soportados en TiO_2 los que dan con mayor claridad un efecto SERS en todo el espectro del aminoácido, ya que el sistema S(16,15)/metionina aumenta exclusivamente la banda 2915 cm^{-1} [Fig. 4.20A(b)] y únicamente 3 veces como máximo la señal registrada en ausencia de la nanopartícula metálica. Mientras tanto, los nanocompósitos T*(2,300) y

T(1,15) permiten la detección de varias bandas en la región de 500 a 1500 cm^{-1} que a penas y son detectables en el espectro de la metionina en bulto.

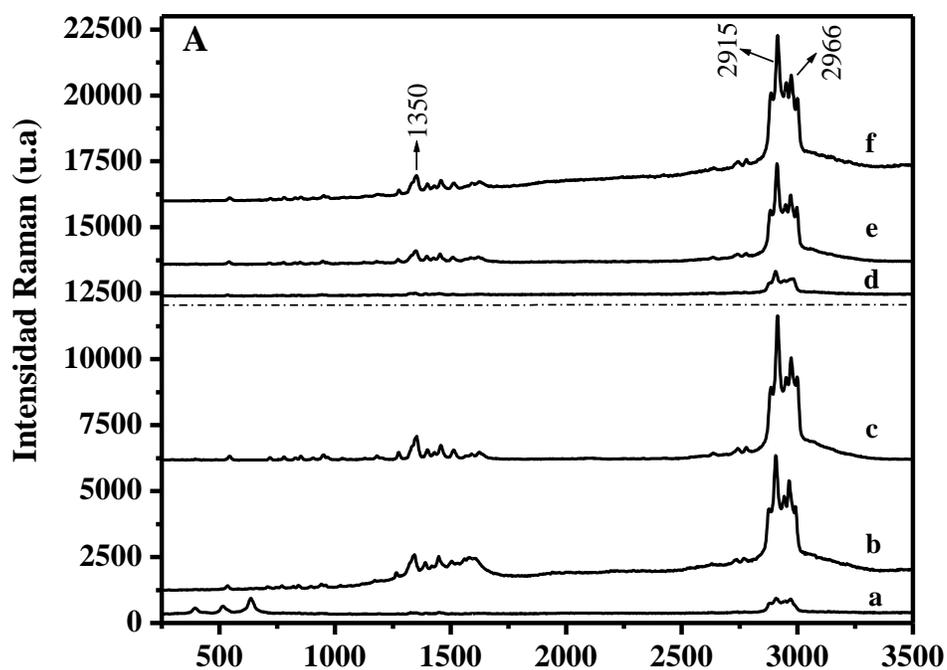


Fig. 4.18. A) Espectros Raman y SERS de valina en: TiO_2 (a), $\text{T}^*(2,300)$ (b), T(1,15) (c), SiO_2 (d), $\text{S}^*(16,15)$ (e) y S(16,15) (f). B) Amplificación de la región 200 - 2000 cm^{-1}

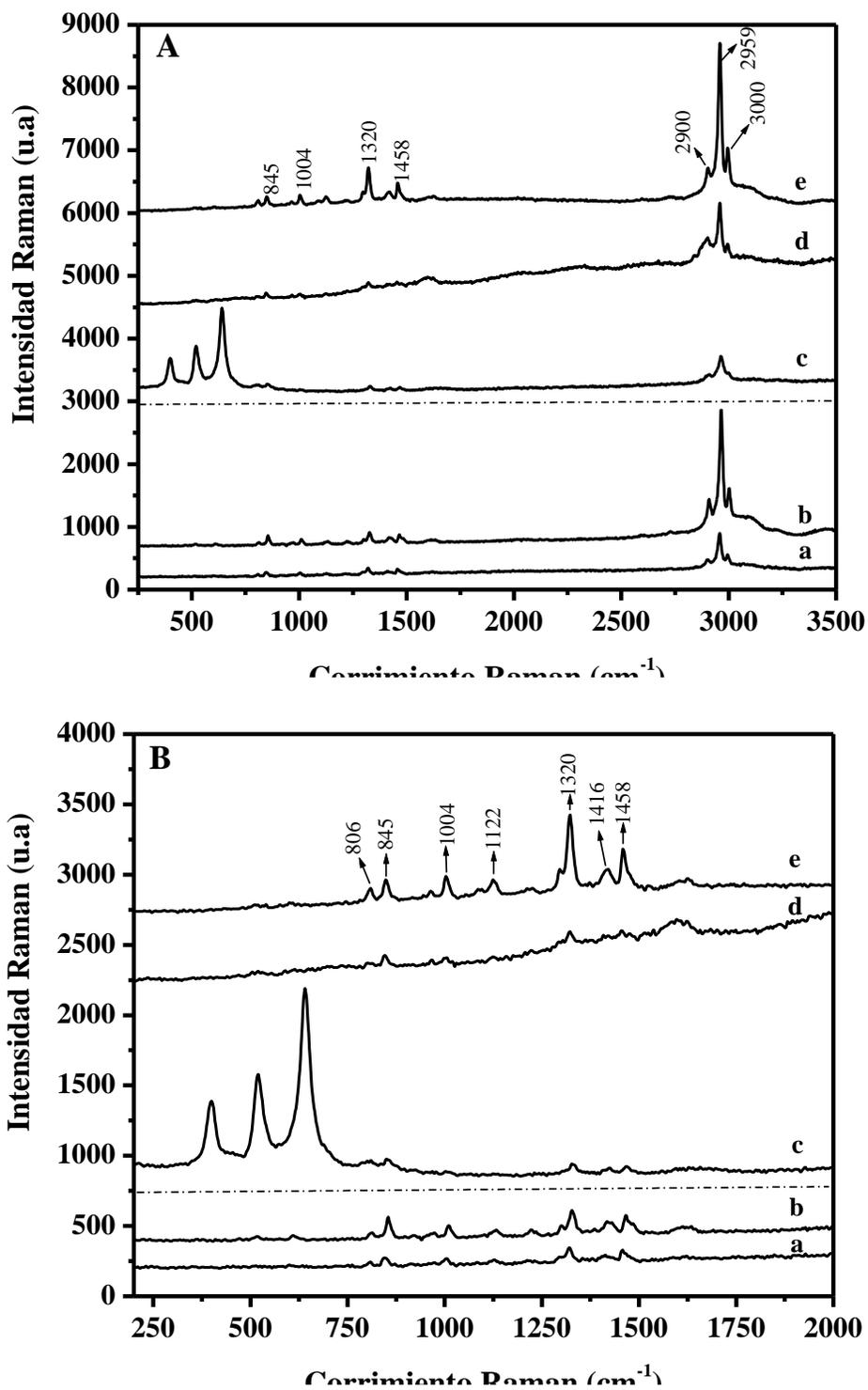


Fig. 4.19. A) Espectros Raman y SERS de serina en: SiO_2 (a), $\text{S}^*(16,15)$ (b), TiO_2 (c), $\text{T}^*(2,300)$ (d) y $\text{T}(1,15)$ (e). B) Amplificación de la región 200 a 2000cm^{-1}

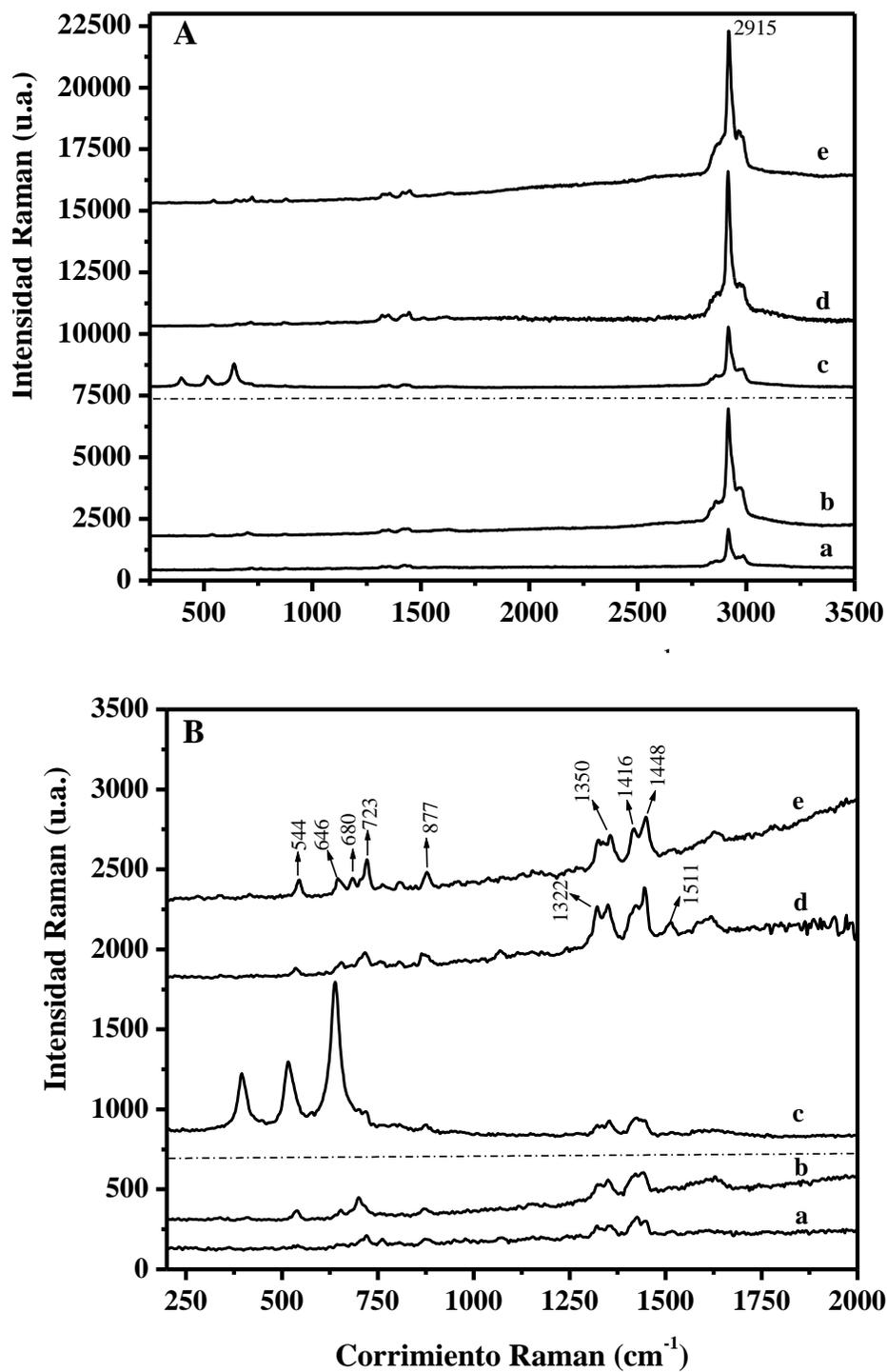


Fig. 4.20. A) Espectros Raman y SERS de Metionina en: SiO_2 (a), S(16,15) (b), TiO_2 (c), T(1,15) (d) y T*(2,300) (e). B) Amplificación de la región 200 a 2000cm^{-1}

❖ *Glutamina*

En todos los sistemas se obtuvieron microcristales, sin embargo los espectros representativos fueron escasos, además en el sistema S*(16,15)/glutamina no se aprecia ningún aumento. No obstante en el espectro de glutamina obtenido por el contacto con el soporte T*(2,300) se observan una gran cantidad de bandas, las cuales solo fueron detectadas en el espectro de la glutamina en bulto (ver anexo 2C).

❖ *Asparagina*

En el caso de este aminoácido se nota un crecimiento poco uniforme, la banda en 2963 cm^{-1} [Fig. 4.22A(f)] se incrementa hasta 4 veces con respecto al espectro obtenido del contacto entre la molécula de asparagina y el TiO_2 . Por otro lado la [Fig. 4.22A(b)] muestra que la banda en 2930 cm^{-1} obtiene la misma intensidad que la banda en 2963 , además en algunos de los espectros con SERS desaparece la banda en 3114 cm^{-1} .

❖ *Histidina*

La formación de microcristales de histidina fue casi nula. El único espectro representativo que se obtuvo de un SERS es el correspondiente a la interacción con el soporte T*(2,300), sin embargo el incremento no es ni siquiera el doble.

❖ *Fenilalanina*

A diferencia de los sistemas anteriores con excepción del aminoácido prolina, los mayores incrementos eran debidos a nanopartículas de oro soportados en TiO_2 o SiO_2 , sin embargo en este caso dos de los mejores espectros que presentan SERS son dados por el contacto con los soportes que contiene nanopartículas de plata, es decir, T*(2,300), S*(16,15). También se observa que el nanocompuesto S(16,15) no da un verdadero incremento, ya que el espectro obtenido se asimila mucho al registrado en ausencia del metal, (Fig. 4.24B).

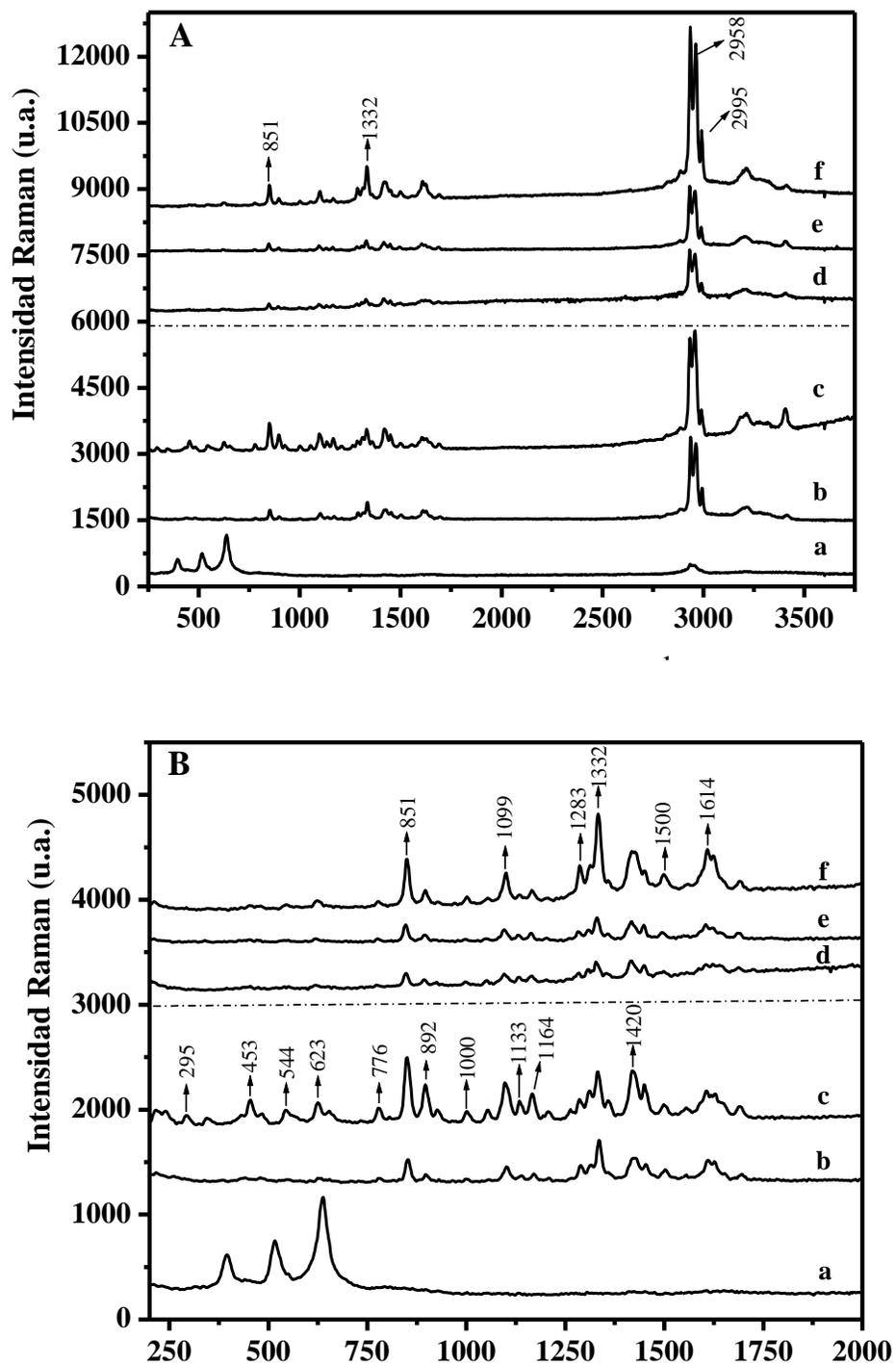


Fig. 4.21. A) Espectros Raman y SERS de Glutamina en: TiO_2 (a), T(1,15) (b), T*(2,300) (c), SiO_2 (d), S*(16,15) (e) y S(16,15) (f). B) Amplificación de la región 200 a 2000cm^{-1}

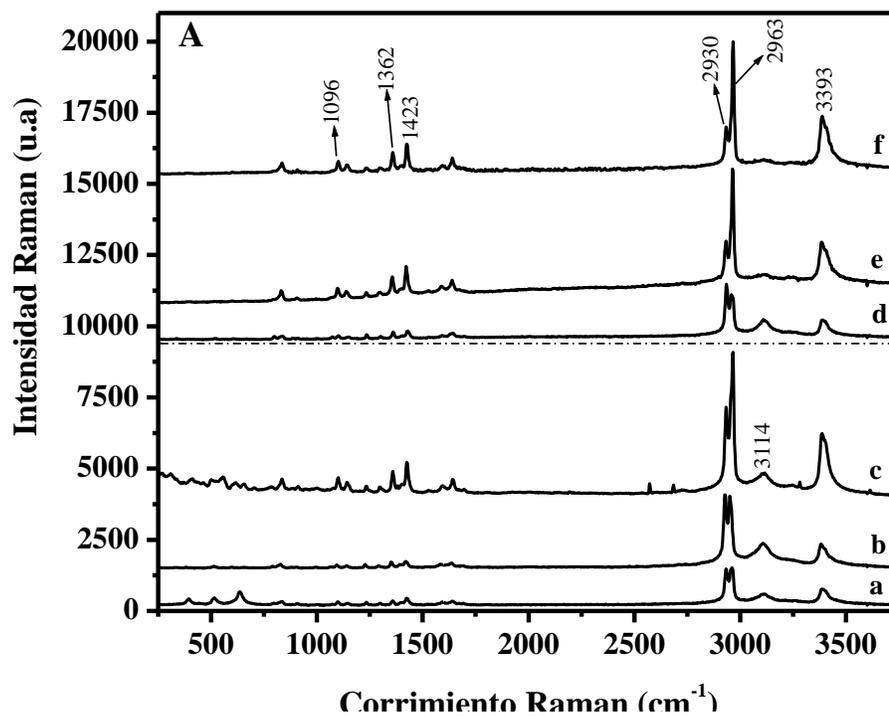


Fig. 4.22. A) Espectros Raman y SERS de Asparagina en: TiO_2 (a), $\text{T}^*(2,300)$ (b), $\text{T}(1,15)$ (c), SiO_2 (d), $\text{S}(16,15)$ (e) y $\text{S}^*(16,15)$ (f). B) Amplificación de la región 200 a 2000cm^{-1}

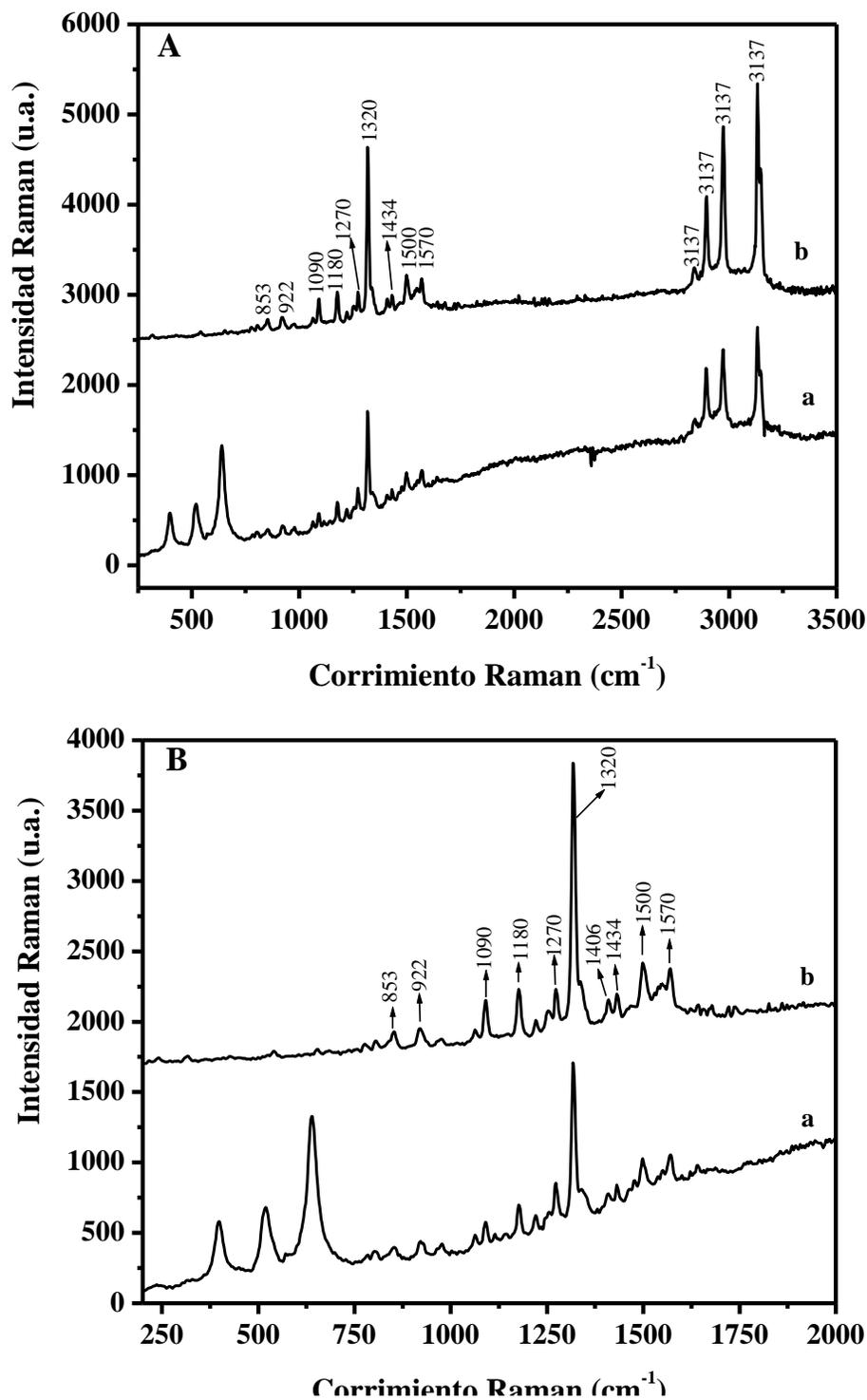


Fig. 4.23. A) Espectros Raman y SERS de Histidina en: TiO₂ (a), T*(2,300) (b). B) Amplificación de la región 200 a 2000cm⁻¹

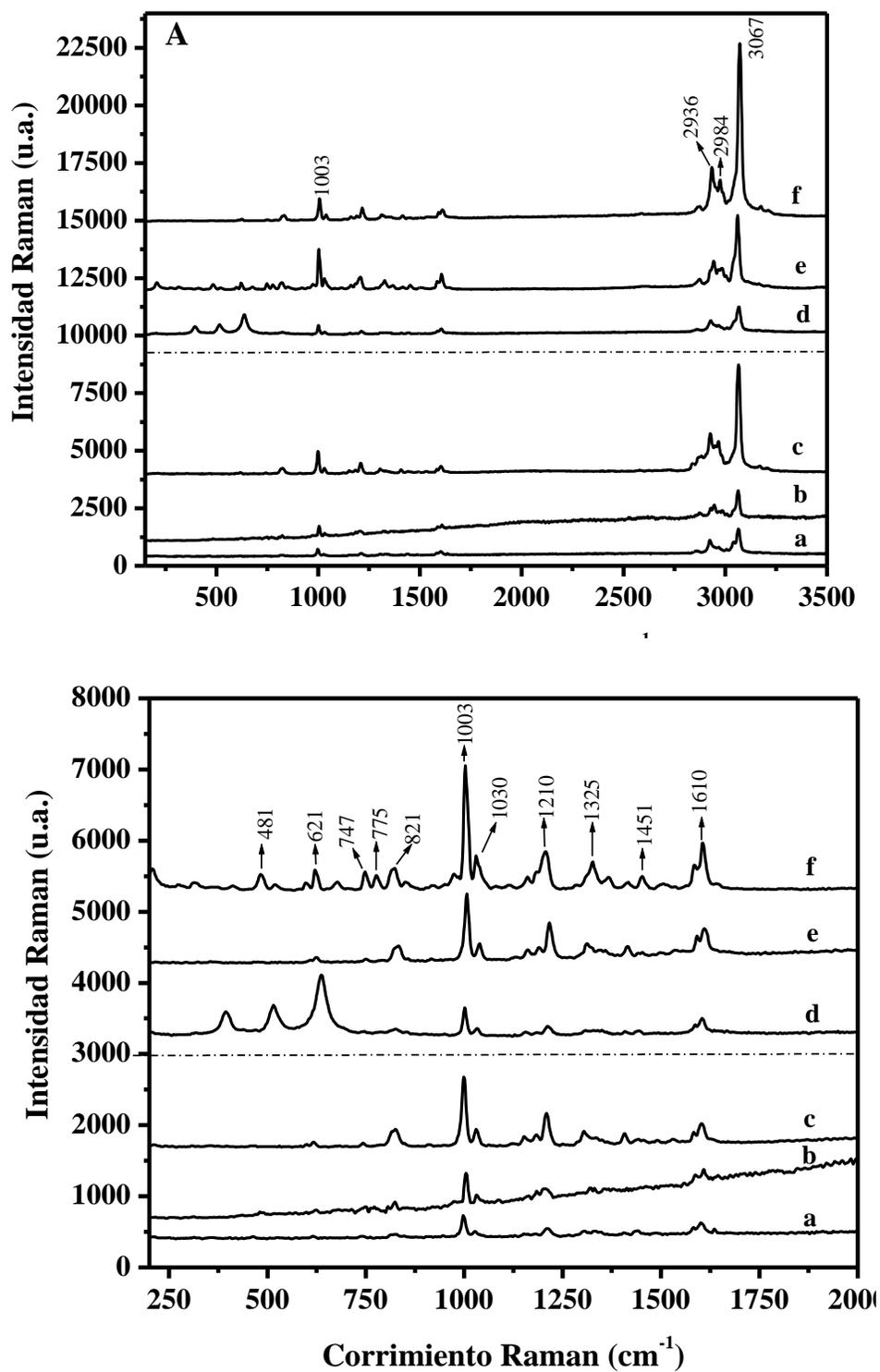


Fig. 4.24. A) Espectros Raman y SERS de Fenilalanina en: SiO₂ (a), S(16,15) (b), S*(16,15) (c), TiO₂ (d), T*(2,300) (e) y T(1,15) (f). B) Amplificación de la región 200 a 2000cm⁻¹

❖ Prolina

En el sistema nanocompósito/prolina, solo fue posible obtener un espectro incrementado, ya que el crecimiento de cristales se ve muy poco favorecido. La interacción que permitió obtener SERS se presentó entre el aminoácido y el nanocompósito S*(16,15). La Fig. 4.25 muestra que la banda 3010 cm^{-1} es casi 7 veces más grande con respecto al espectro de la prolina en ausencia de metal.

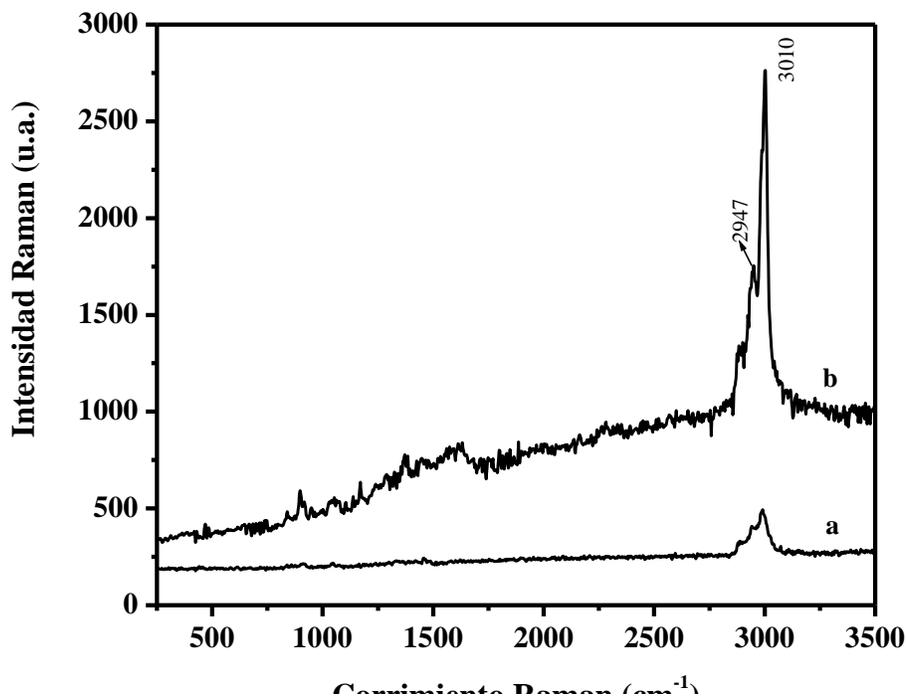


Fig. 4.25. Espectro Raman de SiO₂/prolina (a) y SERS de S*(16,15)/prolina (b)

En resumen, la amplificación aparente observada en alguna de las bandas de los espectros SERS obtenidos llegó a ser desde 2 hasta 9 veces la señal inicial en ausencia del metal según el sistema en estudio, además en el caso de los aminoácidos, la mayoría presentó un crecimiento relativamente uniforme en su espectro en comparación con el sistema de cafeína analizado anteriormente. De los diez aminoácidos utilizados, siete presentaron un mayor aumento en su espectro cuando se pusieron en contacto con los nanocompuestos T(1,15) y S(16,15) lo que indica que el efecto SERS se ve más favorecido en presencia de nanopartículas metálicas de oro. Por otro lado, es importante señalar que no se tuvo la formación de nuevas bandas, de esta manera podría descartarse la formación de enlaces molécula – metal.

4.4 Pruebas Catalíticas

Para llevar a cabo las pruebas catalíticas se utilizaron 40 mg del nanocompósito y se trataron con 4 o 40 mL de gas para su reducción y posterior uso como catalizador, por tal motivo se modificó ligeramente la forma en la que se identificaron a los nanocompósitos, cambiando el segundo número dentro del paréntesis correspondiente al flujo de gas utilizado, sin embargo la relación es la misma.

El desempeño de las nanopartículas como catalizadores fue evaluado en la reacción de oxidación de CO. La Ec. 4.2 nos permite calcular el porcentaje de conversión de CO haciendo uso de los conteos de CO arrojados por el cromatógrafo.

$$\%CO = \frac{C_{inicial} - C_{final}}{C_{inicial}} \times 100 \quad (4.2)$$

Donde:

$C_{inicial}$ = Conteo inicial de CO a temperatura ambiente

C_{final} = Conteo de CO a la temperatura de reacción

La Fig. 4.26 muestra el por ciento de conversión de CO alimentado vs la temperatura de reacción. Se observa que los catalizadores T(16,40) y T(16,4) tienen un mejor desempeño, ya que la conversión de CO empieza desde temperaturas menores a los 0°C, y de estos 2 el mejor es el T(16,40) ya que aproximadamente a los 55°C la reacción llega a su fin, mientras que con el catalizador T(16,4) la reacción termina a los 135°C, lo que demuestra que entre mas pequeño es el tamaño de la nanopartícula mejor es su efecto catalítico.

Las nanopartículas soportadas T(1,4) y T(1,40) presentan actividad catalítica pero en menor grado, la reacción empieza aproximadamente a 60°C pero el 100% de conversión no se alcanza aun a 300°C.

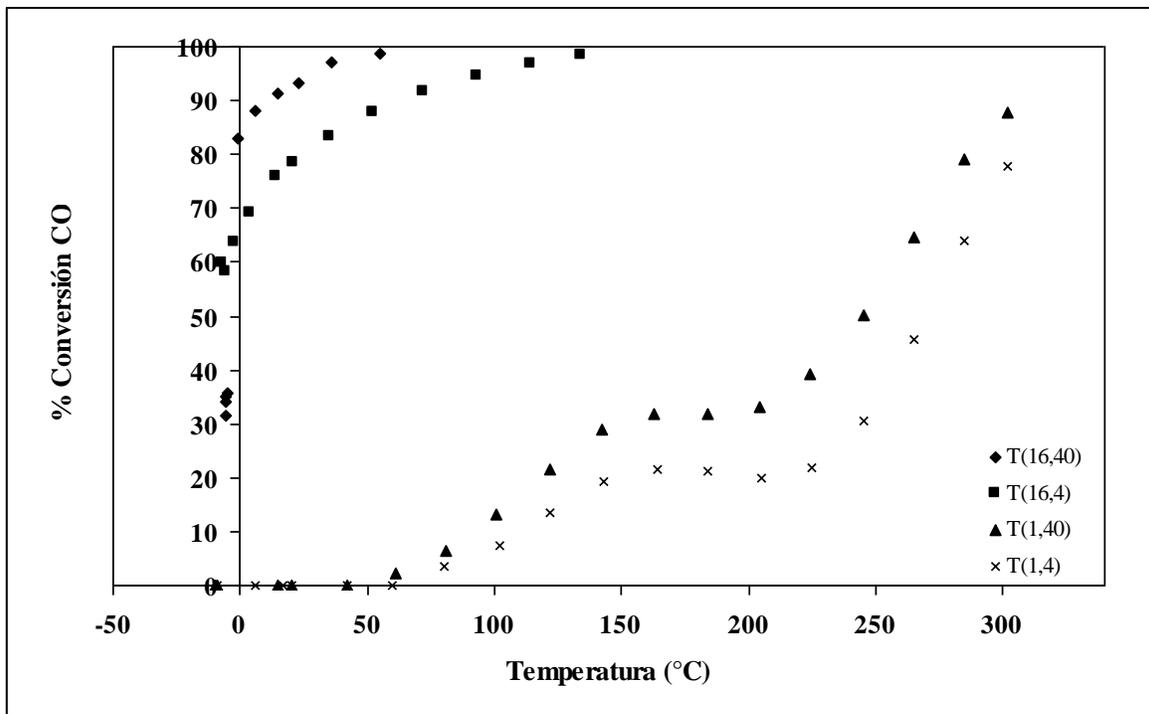


Fig. 4.26 Nanopartículas de Au/TiO₂ en la reacción de oxidación del CO

Los catalizadores de Au/SiO₂ no presentaron actividad catalítica, lo que sugiere que su poder catalítico también depende del soporte.

La Fig. 4.27, muestra la actividad catalítica de los catalizadores de Ag/TiO₂ en la reacción de oxidación de CO, pero a comparación del Au/TiO₂ su poder catalítico es menor. De acuerdo al comportamiento de las gráficas, se observa que las nanopartículas más pequeñas son las obtenidas de un tiempo de reacción de 16 horas ya que la reacción empieza en el caso del catalizador T*(16,40) desde lo 80°C y desde 120°C para el T*(16,4), y aunque en ambos casos la conversión es baja, ésta resulta ser mayor a la obtenida con los catalizadores T*(2,40) y T*(2,4). Debido a que se ha visto que el tiempo de reacción en la síntesis de nanopartículas de Ag soportadas no afecta su tamaño, se esperaba que el comportamiento catalítico de T*(2,40) y T*(16,40) fuera similar, así como el comportamiento de T*(2,4) y T*(16,4), sin embargo no fue así, por lo que podría pensarse que a pesar de que el tamaño es el mismo, la distribución y la cantidad que es soportada resulta ser distinta.

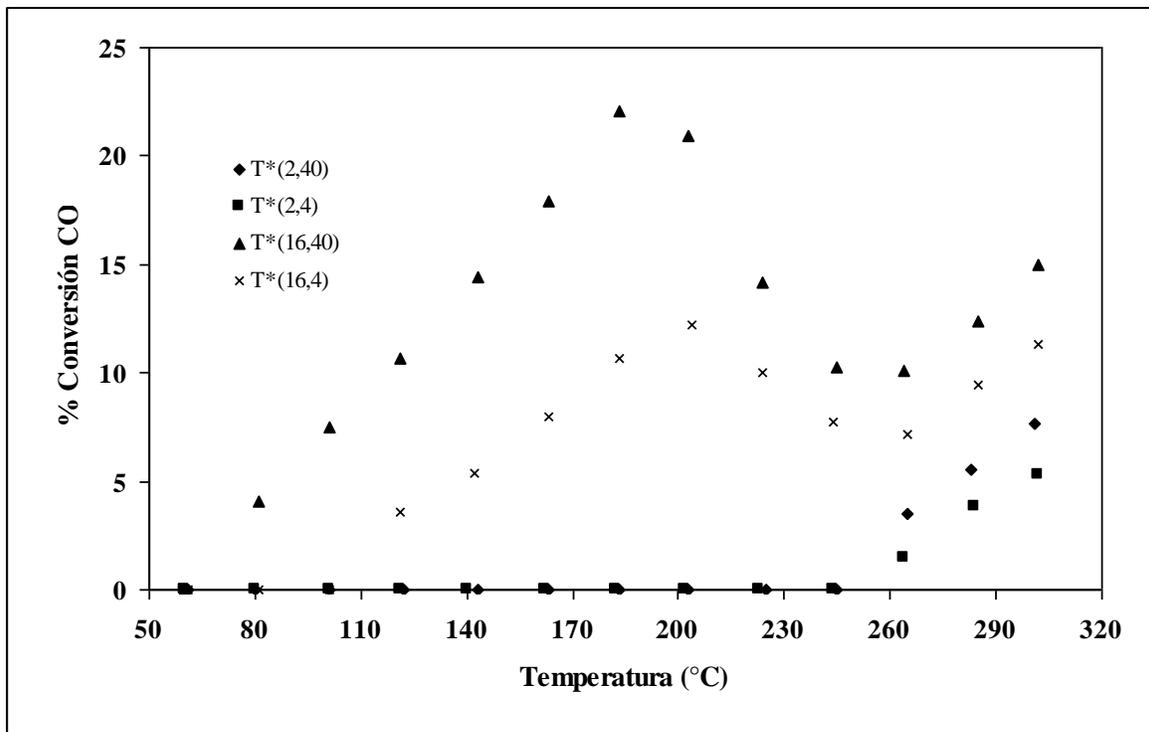


Fig. 4.27 Nanopartículas de Ag/TiO₂ en la reacción de oxidación del CO

CONCLUSIONES

De acuerdo a los resultados obtenidos es posible sintetizar una gran variedad de sistemas de nanopartículas de oro y plata en TiO_2 y SiO_2 respectivamente por el método de depósito – precipitación, sin embargo cada sistema posee características diferentes que los hacen más o menos aptos en su uso tanto como soportes SERS así como catalizadores.

Los análisis por UV–visible confirman la presencia de la partícula metálica en el soporte, mientras que los ensayos por HRTEM permitieron comprobar que el tamaño de la nanopartícula de oro soportado en TiO_2 y SiO_2 es función del tiempo de agitación, así como del flujo de gas utilizado en la reducción (a mayor tiempo de agitación, menor tamaño y a mayor flujo de gas, menor tamaño). Sin embargo en el caso de las nanopartículas de plata, el tamaño de estas solo depende del flujo de gas utilizado en la reducción. Para el caso de Ag/TiO_2 se observó que a menor flujo de gas, mayor tamaño, mientras que para Ag/SiO_2 a menor flujo de gas, fue menor el tamaño.

Se logró desarrollar una metodología para el estudio de los sistemas nanoestructurados como soportes SERS. Se observó que efectivamente estos sistemas sirven como soportes SERS con la limitante de que dicho fenómeno solo es obtenido sobre cristales, por lo que solo es útil para moléculas que cristalicen. Sin embargo a diferencia de otros sistemas, en este caso el SERS puede ser obtenido con nanopartículas metálicas menores a 10 nm cuando están sobre un soporte micro – nanogranular.

De acuerdo al análisis de cada sistema se piensa que el efecto SERS observado es principalmente producto del mecanismo electromagnético, sin embargo en sistemas como caféina/nanocompuestos también se sugiere un incremento por la interacción directa de la molécula con el metal, ya que crecen preferencialmente algunas bandas. Por otro lado, sabiendo que el efecto SERS es selectivo y observando que los espectros de los aminoácidos se incrementan de manera muy variada de acuerdo al soporte estudiado,

podría suponerse que tal vez los nanocompuestos sintetizados sean más eficientes en el estudio de moléculas con otros grupos funcionales, de tal manera que es necesario trabajar más al respecto.

Se comprobó el efecto catalítico de los sistemas, el cual se ve favorecido cuando las nanopartículas son más pequeñas, mientras que el SERS se ve favorecido con nanopartículas grandes. Por otro lado, se observa que el óxido utilizado como soporte juega un papel importante para el buen desempeño de las nanopartículas como catalizadores, ya que al tener soportadas nanopartículas de oro y plata en SiO_2 respectivamente no se presenta actividad catalítica. Por otro lado, en caso de la actividad SERS el soporte solo fue factor en el sistema de cafeína posiblemente debido a algún tipo de interacción. También es apreciable que los sistemas nanoestructurados de oro son mejores catalizadores que los de plata debido a que con los primeros la conversión de CO es del 100% y dicha conversión empieza desde temperaturas bajas en comparación con los segundos.

Se ha visto que estos sistemas como catalizadores han sido ampliamente estudiados, no obstante, su investigación como soportes SERS aun tiene un amplio campo de estudio, por ejemplo aun podría estudiarse su comportamiento al modificarse factores como el pH de las soluciones de cafeína y aminoácidos (moléculas de prueba) y posteriormente sus posibles aplicaciones.

REFERENCIAS

- [1] Revista de Investigación en Gestión de la Innovación y Tecnología. Nanociencia y Nanotecnología II, México, número 35. Marzo-abril 2006
- [2] T. Vo-Dinh, M. Hiromoyo, G. Begun, R. Moody, "Surface-enhanced Raman Spectrometry for trace organic analysis", *Anal. Chem.* 56:1667-1670 (1984).
- [3] M.M. Carrabba, R.B. Edmonds, R.D. Rauh, "Feasibility studies for the detection of organic surface and subsurface water contaminants by surface-enhanced Raman spectroscopy on silver electrodes", *Anal. Chem.* 59:2559-2563 (1987).
- [4] G. Turrell, J. Corset, "Raman Microscopy, Developments and Applications", Academic Press, San Diego, California, 1996.
- [5] R.Y. Sato-Berrú, E.V. Basiuk (Golovataya Dzhymbeeva), J.M. Saniger-Blesa, "Application of principal component analysis to discriminate the Raman spectra of functionalized multiwalled carbon nanotubos", *J. Raman Spectrosc.* 37:1302-1306 (2006).
- [6] M. Fleischman, P.J. Hendra, A.J. McQuillan, "Raman spectra of pyridine adsorbed at a silver electrode", *Chem. Phys. Lett* 26:163-166 (1974).
- [7] S.P. Mulvaney, C.D. Keating, "Raman spectroscopy", *Anal. Chem.* 72:145R-157R (2000).
- [8] J.A. Creighton, "Surface Raman electromagnetic enhancement factors for molecules at the surface of small isolated metal spheres: The determination of adsorbate orientation from SERS relative intensities", *Surf Sci.* 124:209 (1983).
- [9] M.J. Moskovits, "Surface selection rules", *J. Chem. Phys.* 77:4408 (1982).
- [10] M.J. Moskovits, D.P. DiLella, K.J. Maynard, "Surface Raman-spectroscopy of a number of cyclic aromatic molecules adsorbed on silver – Selection rules and molecular reorientation", *Langmuir*, 4:67-76 (1988).
- [11] K.T. Carron, L.G. Hurley, *J. Phys. Chem.* 95:9980 (1991).

- [12] R. Sato, R. Redón, A. Vázquez, O. Flores, R. Zanella, J. Saniger, RIAO/OPTILAS 2007: 6to Ibero-American Conference on Optics (RIO) 9th Latin-American Meeting on Optics, Lasers and Applications (OPTILAS), ISBN 978-0-7354-0511-0, 492:1232-1236 (2008).
- [13] C. E. Gutiérrez Wing, "Las Nanopartículas: pequeñas estructuras con gran potencial", Contacto Nuclear (México), 39:24-29 (2005).
- [14] R. Ortega, Nanotecnología, septiembre 2007.
<http://www.nanotecnologica.com/actual-clasificacion-de-los-nanomateriales>
- [15] M. Haruta, N. Yamada, T. Kobayashi, and S. Iijima, "Gold catalysts prepared by coprecipitation for low-temperature oxidation of hydrogen and of carbon monoxide". J. Catal., 115(2):301-309 (1989).
- [16] M. Haruta, "Size-and support-dependency in the catalysis of gold", Catal. Today, 36:153-156 (1997).
- [17] M. Haruta, "When gold is not noble: Catalysis by nanoparticles" Chem. Record, 3:75-87 (2003).
- [18] T. Hirschfeld, DB. Chase, "FT-Raman spectroscopy: development and justification", Appl. Spectrosc. 40:133-137 (1986).
- [19] S. Garcia – Ramos, "SERS en coloides", Ópt. Pur. y Apl., 37(2):33-37 (2004)
- [20] JeanMaire, David L.; R. P. Van Duyne, "Surface Raman Electrochemistry Part I. Heterocyclic, Aromatic and Aliphatic Amines Adsorbed on the Anodized Silver Electrode", J. Electroanal. Chem., 84:1-20 (1977)
- [21] M. G. Albrecht, J. A. Creighton, "Anomalously Intense Raman Spectra of Pyridine at a Silver Electrode", J. Am. Chem. Soc., 99:5215-5219 (1977)
- [22] Z. Q. Tian, "Surface-enhanced Raman spectroscopy: advancements and applications", J. Raman Spectrosc., 36:466-470 (2005)
- [23] Christine J. Hicks, "Surface Enhanced Raman Spectroscopy", Spring 2001, MSU CEM 924
- [24] M. J. Moskovits, "Surface-Enhanced Raman Spectroscopy: a Brief Perspective", Top Appl. Phys. 103:1-17 (2006).

- [25] P. Fernández, “Influencia de la presencia de capas adsorbidas sobre la estructura electrónica del material”, Departamento de Física de Materiales, Físicas, UCM. http://material.fis.ucm.es/paloma/_private/notas/superficies/adsorcion.pdf
- [26] L. Guerrini, Z. Jurasekova, C. Domingo, M. Pérez – Méndez, P. Leyton, M. Campo-Vallette, J. V. Garcia – Ramos, S. Sanchez – Cortes, “Importance of Metal-Adsorbate Interactions for the Surface – Enhanced Raman Scattering of Molecules Adsorbed on Plasmonic Nanoparticles”, *Plasmonics* 2:147-156 (2007).
- [27] J.V. Garcia – Ramos, “Mecanismo Electromagnético del efecto SERS”, *Ópt. Pur. y Apl.*, 37(2):17-22 (2004).
- [28] J.F. Arenas, D. Peláez, M.R. López Ramírez, J.L. Castro y J. C. Otero, “Mecanismo químico en SERS” *Ópt. Pur. y Apl.*, 37(2):23-32 (2004).
- [29] V S. K. Kim, M. S. Kim and S. W. Suh, “Surface-enhanced Raman scattering (SERS) of aromatic amino acids and their glyceryl dipeptides in silver sol”, *J. Raman Spectrosc.*, 18:171-175 (1987).
- [30] I. R. Nabiev, V. A. Savchenko, E. S. Efremov, “Surface-enhanced Raman spectra of aromatic amino acids and proteins by silver hydrosols”, *J. of Raman Spectrosc.* 14(6):375-379 (1983).
- [31] G. D. Chumanov, R. G. Efremov, I. R. Nabiev, “Surface-enhanced Raman Spectroscopy of biomolecules”, *J. Raman Spectroscopy* 21:43-48 (1990).
- [32] X. Dou, Y. M. Jung, H. Yamamoto, S. Doi, Y. Ozaki, “Near-infrared excited surface-enhanced Raman scattering of biological molecules on gold colloid I: Effects on pH of the solutions of amino acids and their polymerization”, *Appl. Spectrosc.* 53(2):133-138 (1999)
- [33] X. Dou, Y. M. Jung, Z. Q. Cao, Y. Ozaki, “Surface-enhanced scattering of biological molecules on metal colloid II: Effects of aggregation of gold colloid and comparison of effects of pH of glycine solutions between gold and silver colloids”, *Appl. Spectrosc.* 53(11):1440-1447 (1999)
- [34] S. C. Pinzaru, S. Cavalu, N. Leopold, R. Petry, W. Keifer, “Raman and surface-enhanced Raman spectroscopy of tempyo spin labeled ovalbumin”, *J. of Mol. Struct.*, 565-566, 225-229 (2001).

- [35] H. Deng, Q. He, Z. Xu, X. Wang, R. Sheng, "The study of Turnip Mosaic virus coat protein by surface enhanced Raman spectroscopy", *Spectrochimica Acta Part A* 49(12):1709-1714 (1993).
- [36] D. Graham, W. E. Smith, A. M. T. Linacre, C. H. Munro, N. D. Watson, P. C. White, "Selective detection of deoxyribonucleic acid at ultralow concentrations by SERRS", *Anal. Chem.* 69:4703-4707 (1997).
- [37] W. R. Premasiri, D. T. Moir, M. S. Klempner, N. Krieger, G. Jones II, L. D. Ziegler, "Characterization of the surface enhanced Raman scattering (SERS) of bacteria", *J. Phys. Chem. B* 109:312-320 (2005).
- [38] T. Vo-Dinh, L. R. Allain, D. L. Stokes, "Cancer gene detection using surface-enhanced Raman scattering (SERS)", *J. Raman Spectroscopy*, 33:511-516 (2002)
- [39] M. V. Cañamares, C. Domingo, J. V. García-Ramos y S. Sánchez-Córtes, "Espectroscopía Raman de superficies aplicada al estudio de pigmentos de interés en el estudio del patrimonio histórico artístico", Madrid (2002).
- [40] J. Medina Valtierra, C. Medina Gutiérrez, S. Campos Reyna, "Detección de Contaminantes Orgánicos sobre Superficies Pasivas por Espectroscopía Raman Estimulada", *Conciencia Tecnológica* (31):28-33 Enero-Junio (2006).
- [41] Teresa Lana – Villarreal, Juan M. Pérez, Roberto Gómez, "Adsorption studies on titanium dioxide by means of Raman Spectroscopy", *C.R. Chimie* 9:806-816 (2006).
- [42] Ting-jian Jia, Peng-wei Li, Zhi-guo Shang, Ling Zhang, Ting-chao He, Yu-jun Mo, "A study of surface enhanced Raman scattering for furfural adsorbed on silver surface", *J. of Mol. Struct.* 873:1-4 (2008).
- [43] M. R. López- Ramírez, J. V. García- Ramos, J. C. Otero, J. L. Castro, S. Sanchez-Cortes, "Adaptación del proceso de transferencia de carga en la dispersión Raman de superficie aumentada de L- α -fenilglicina adsorbida en nanoestructuras de plata", *Chem. Phys. Lett.* 446 (2007) 380–384
- [44] S.P. Centeno, D.J. Fernández, I. López Tocón, y J.C. Otero, "Efecto de la adsorción superficial en los espectros SERS de piridina", *Ópt. Pur. y Apl.*, 37(2):87-96 (2004).
- [45] J.L. Castro, M.R. López Ramírez, J.F. Arenas y J. C. Otero, "SERS de ácidos aromáticos y α -aminoácidos relacionados", *Ópt. Pur. y Apl.*, 37(2):77-85 (2004).

-
- [46] Achintya Singha, Swagata Dasgupta, Anushree Roy, “Comparación de la interacción de metal – aminoácido en complejos Phe-Ag y Tyr-Ag mediante medidas espectroscópicas”, *Biophys. Chem.* 120:215-224 (2006).
- [47] R. Zanella, S. Giorgio, C.R. Henry, C. Louis, J. “Alternative Methods for Preparation of Gold Nanoparticles Supported on TiO₂” *Phys. Chem. B* 106:7634-7642 (2002).
- [48] R. Zanella, L. Delannoy, and C. Louis, “Mechanism of deposition of gold precursors onto TiO₂ during the preparation by cation adsorption and deposition-precipitation with NaOH and urea”, *App. Catal. A: General* 291:62-72 (2005).
- [49] K. L. Kelly, Coronado E., Zhao L. L., and Schatz G. C., “The optical Properties of Metal Nanoparticles: The Influence of Size, Shape, and Dielectric Environment”. *J. Phys. Chem B*, 107:667-668 (2000)
- [50] I. Pavel, A. Szeghalmi, D. Moigno, S. Cinta, W. Kiefer, “Theoretical and pH Dependent Surface Enhanced Raman Spectroscopy Study on Caffeine”, *Biopolymers (Biospectroscopy)* 72:25-36 (2003).
- [51] S. Armenta, S. Garrigues, M. de la Guardia, “Solid-phase FT-Raman determination of caffeine in energy drinks”, *Analytica Chimica Acta* 547:197-203 (2005).

ANEXOS

1) Cálculos para la preparación de los nanocompuestos

a) 2g de Au/TiO₂ 5 p/p DPU

Datos :

$$HAuCl_4 \cdot 3H_2O = 393.76 \text{ g / mol}$$

$$Urea = 60.06 \text{ g / mol}$$

$$[AuCl_4]^- = 4.2 \times 10^{-3} \text{ mol / L}$$

$$0.05 = \frac{Au^{3+}}{Au^{3+} + 2gTiO_2}$$

$$0.05Au^{3+} + 0.1TiO_2 = Au^{3+}$$

$$0.95Au^{3+} = \frac{0.1}{0.95} = 0.1052 \text{ gAu}^{3+}$$

$$0.1052 \text{ g} \rightarrow 50\% \therefore 0.2104 \text{ g} \rightarrow 100\%$$

$$\frac{0.2104 \text{ g} HAuCl_4 \cdot 3H_2O}{393.76 \text{ g / mol}} = 5.34 \times 10^{-4} \text{ mol} HAuCl_4 \cdot 3H_2O$$

$$\frac{5.34 \times 10^{-4}}{V} = 4.2 \times 10^{-3}$$

$$V = 0.127 \text{ L} = 127 \text{ mL}$$

$$UREA : Au^{3+} \Rightarrow 100 : 1$$

$$\text{molUrea} = 100 \left(5.34 \times 10^{-4} \right) = 5.34 \times 10^{-2}$$

$$5.34 \times 10^{-2} \text{ mol} \left(\frac{60.60 \text{ g}}{1 \text{ molUrea}} \right) = 3.2360 \text{ gUrea}$$

b) 2g de Ag/TiO₂ 6 p/p DPNaOH

Datos :

$$AgNO_3 = 169.86 g / mol$$

$$Ag^+ = 107.86 g / mol$$

$$[AgNO_3] = 7.48 \times 10^{-3} mol / L$$

$$0.06 = \frac{Ag^+}{Ag^+ + 2gTiO_2}$$

$$0.06Ag^+ + 0.12TiO_2 = Ag^+$$

$$0.94Ag^+ = 0.12$$

$$Ag^+ = \frac{0.12}{0.94} = 0.1276 gAg^+$$

$$0.1276 g \rightarrow 63.49\% Ag^+ \therefore 0.2009 g \rightarrow 100\% AgNO_3$$

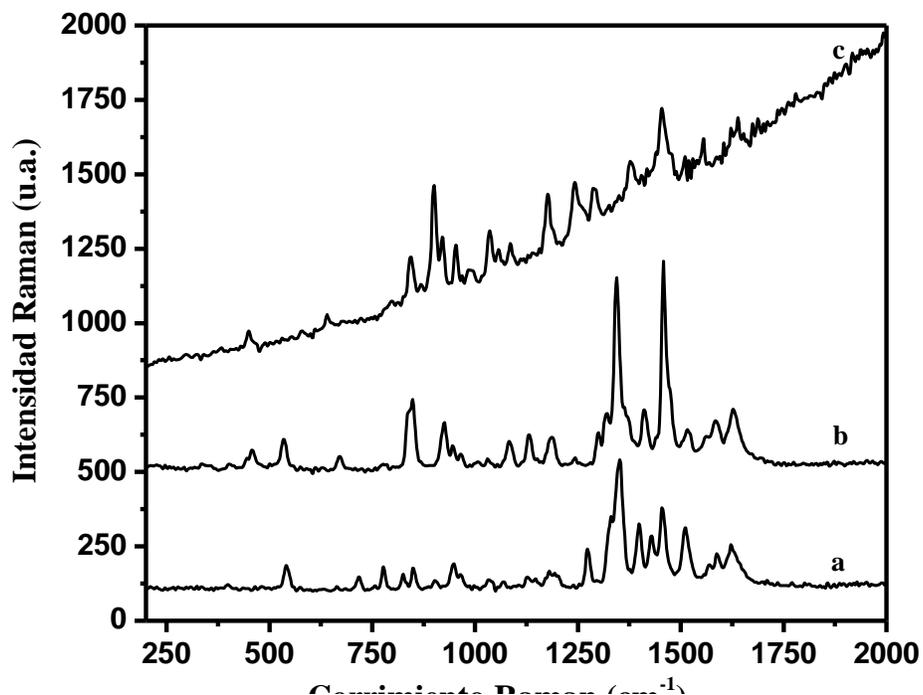
$$\frac{0.2009 gAgNO_3}{169.86 g / mol} = 1.18 \times 10^{-3} molAgNO_3$$

$$\frac{1.18 \times 10^{-3}}{V} = 7.48 \times 10^{-3}$$

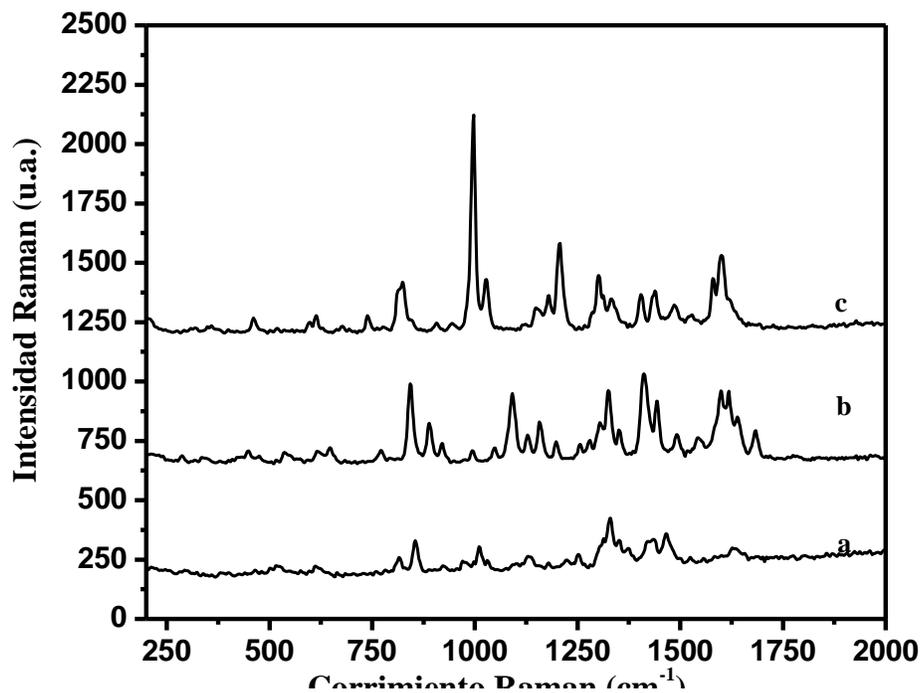
$$V = 0.158L = 158mL$$

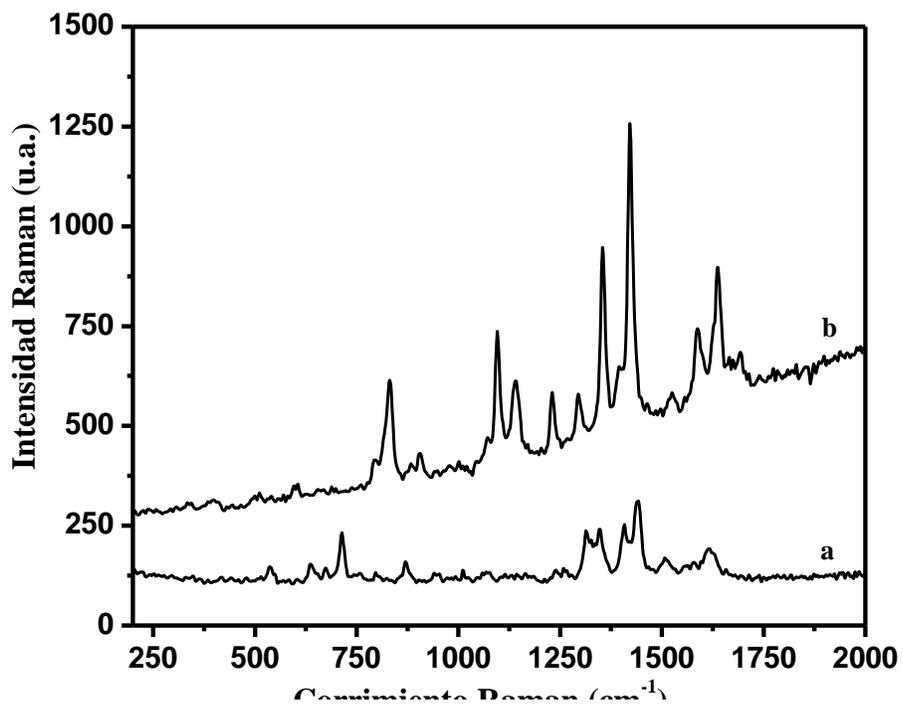
2) Espectros Raman de los Aminoácidos en bulto

A) Espectro Raman: Valina (a), Leucina (b) y Prolina (c)



B) Espectro Raman: Serina (a), Glutamina (b) y Fenilalanina (c)



C) Espectro Raman: Metionina (a) y Asparagina (b)**D) Espectro Raman del aminoácido histidina**