



**CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN MATERIALES
AVANZADOS, S. C.**

POSGRADO

SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE PLATA Y ESTUDIO DE LA ESTABILIDAD TEMPORAL DE SUS PROPIEDADES ÓPTICAS

**Tesis que como requisito para obtener el Grado de
Maestría en Ciencias en Nanotecnología**

Presentan:

Enrique Pérez Valdivieso

Víctor Miguel Almazán González

Asesor de Tesis
Dr. Alfredo Franco Pérez

Nicolás Romero, Edo. de México—Chihuahua, Chihuahua, Octubre 2015

AGRADECIMIENTOS

Agradecemos a las siguientes instituciones y personas por su valioso apoyo para la realización de este trabajo de tesis.

- Centro de Investigación de Materiales Avanzados (CIMAV).
- Instituto de Física de la UNAM, Dr. Alfredo Franco Pérez, Asesor de Tesis.
- Universidad Tecnológica Fidel Velázquez (UTFV).

Índice general

1. INTRODUCCIÓN	3
1.1. HIPÓTESIS	3
1.2. OBJETIVO GENERAL	3
1.3. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	3
1.4. JUSTIFICACIÓN	4
1.5. ANTECEDENTES	5
1.5.1. NANOPARTÍCULAS	5
1.5.2. NANOPARTÍCULAS MESOPOROSAS (MCM-41)	5
1.5.3. NANOPARTÍCULAS METÁLICAS	7
1.5.4. PLASMONES	8
1.5.5. PROPIEDADES ÓPTICAS E ÍNDICE DE REFRACCIÓN	9
1.5.6. TEORÍA DE MIE	10
1.5.7. ESPECTROSCOPIA UV-VISIBLE	12
1.5.8. DIFRACCIÓN DE RAYOS X	14
1.5.9. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN	14
2. MATERIALES y MÉTODOS	17
2.1. EQUIPO UTILIZADO	17
2.2. SÍNTESIS	17
2.3. CULTIVO DE HONGOS EN CAJAS PETRI	20
2.4. EQUIPO UTILIZADO PARA LA CARACTERIZACIÓN	20
2.4.1. ESPECTROSCOPIA UV-VISIBLE	20
2.4.2. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN	21
2.4.3. DIFRACCIÓN DE RAYOS X	21
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	23
3.1. SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE Ag SIN MCM-41	23
3.2. SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE Ag CON MCM-41	26
3.3. SIMULACIÓN CON TEORÍA DE MIE	30
3.3.1. EFECTO FUNGICIDA DE LAS NANOPARTÍCULAS DE PLATA SO- PORTADAS EN MCM-41	32
4. CONCLUSIONES	35

Índice de figuras

1.1.	Esquema de la actuación de las NPS de plata sobre una bacteria [1]	4
1.2.	En esta figura se muestran objetos a diferentes escalas, la escala nanométrica abarca aproximadamente de 1 nm a 100 nm.	5
1.3.	Imagen TEM de nanopartículas de SiO_2 mesoporoso. [7]	6
1.4.	Un ejemplo del uso de nanopartículas la encontramos en la coloración del vidrio a) En la copa Lycurgus creada por los romanos b) Vitral de la Catedral de Milán, Italia, hecho por Niccolo da Varallo entre 1480-1486.[8]	7
1.5.	Cuando incide radiación electromagnética sobre una nanopartícula se modifica la densidad de carga en la superficie creando un dipolo [12]	8
1.6.	El espectro de absorción de las nanopartículas depende del tamaño y forma de éstas. En la figura a) observamos la variación del espectro de adsorción con respecto al radio de una partícula esférica. En la figura b) observamos la variación del espectro de adsorción con respecto a la relación de aspecto, en este vemos que aparecen dos picos que corresponden al espectro longitudinal y transversal.[13]	9
1.7.	Dispersión de la luz por una partícula cualquiera.[22]	10
1.8.	Longitudes de onda en nanómetros que comprende el espectro visible	13
1.9.	Principio de funcionamiento de un espectrómetro UV-visible	13
1.10.	Difracción de Bragg por dos planos de una red periódica	14
1.11.	Esquema que muestra el funcionamiento de un Microscopio de Transmisión con análisis Elemental EDS	15
2.1.	Esquema de la síntesis de nanopartículas de plata sin estabilizar.	18
2.2.	Micrografía de las nanopartículas de MCM-41 proporcionadas por el Instituto de física de la UNAM	18
2.3.	Difractograma de las partículas MCM-41 usadas para estabilizar las nanopartículas de plata, dónde se muestra que los poros están ordenados en arreglo 2D hexagonal.	19
2.4.	Esquema de síntesis de nanopartículas de plata soportadas en nanopartículas MCM-41.	19
2.5.	Espectrofotómetro UV-visible marca Varian modelo Cary 50 en modo de transmisión	20
2.6.	Espectro de absorción donde se muestran las mediciones de interés: La absorbancia máxima, la longitud de onda de resonancia del plasmón, el ancho de banda (FWHM).	21
2.7.	microscopio electrónico de transmisión marca JEOL modelo JEM2010	21
3.1.	Gráfica de absorbancia vs tiempo para distintas relaciones de $AgNO_3:AEAPTMS$. 23	
3.2.	Tabla de las pendientes de las rectas ajustadas de la absorbancia vs tiempo.	24

3.3. Gráfica de la relación $AgNO_3 : AEAPTMS$ vs Velocidad de creación de las nanopartículas.	24
3.4. Gráfica de la longitud de onda de resonancia del plasmón vs tiempo, se ve que es constante dentro de los límites de la incertidumbre.	25
3.5. Gráfica de el ancho de la banda vs tiempo, se ve que aumenta con el tiempo indicando que tenemos una distribución de tamaños de nanopartículas.	25
3.6. Micrografías donde se muestran NPS de Ag cuasiesféricas	26
3.7. Micrografías que muestran NPS de Ag que se formaron en la superficie de las nanopartículas MCM-41 y que están en contacto con el agua y NPS de Ag que están en contacto con SiO_2	27
3.8. Micrografía que muestra NPS de Ag embebidas en SiO_2	27
3.9. Micrografía que muestra nanotubos de plata	27
3.10. Nanotubos de plata formados en los poros de MCM-41	28
3.11. Nanopartículas de Ag en estructuras de SiO_2	28
3.12. Análisis elemental EDS realizado a las NPS de Ag soportadas en MCM-41	28
3.13. Difractograma obtenido con un difractómetro marca BRUKER modelo D8 Advance en configuración Bragg-Brentano con radiación Cu-alpha, del Instituto de Física de la UNAM	29
3.14. Espectro de absorción de las nanopartículas de plata estabilizadas con MCM-41 al primer día, 3 meses, 9 meses y 10 meses.	30
3.15. Espectroscopia de NPS de Ag soportadas en MCM-41, que corresponde a la longitud de onda.	30
3.16. Espectroscopia de NPS de Ag soportadas en MCM-41, que corresponde al ancho de banda.	31
3.17. Tabla que muestra los datos usados para la simulación de nanopartículas en contacto con SiO_2	31
3.18. Tabla que muestra los datos usados para la simulación de nanopartículas en contacto con agua.	32
3.19. Gráfica en la que comparamos los datos experimentales y la simulación de Mie.	32
3.20. Comparativo entre un medio de cultivo sin NPS de Ag y otro con NPS de Ag	33

RESUMEN

Las propiedades electrónicas de los metales nobles se modifican radicalmente respecto al comportamiento que usualmente se observa en los materiales en bulto, cuando sus dimensiones son reducidas a unos cuantos nanómetros de diámetro. La reducción en las dimensiones de los metales nobles da lugar a la aparición de nuevas propiedades físicas y químicas con múltiples aplicaciones de alto impacto en áreas tan diversas como la óptica, la catálisis y la actividad bactericida. En particular, los efectos de resonancia electrónica presentes en las nanopartículas metálicas han dado lugar a una intensa investigación internacional la cual promete el desarrollo de dispositivos ópticos con propiedades tecnológicas poco convencionales.

En este trabajo se propone la síntesis de nanopartículas de plata y el estudio de sus propiedades ópticas como función de sus propiedades geométricas y del medio circundante. La síntesis de las nanopartículas se realizará mediante la reducción química de nitrato de plata ($AgNO_3$), se caracterizarán mediante Difracción de Rayos X (XRD) y Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM), el estudio de sus propiedades ópticas se llevará a cabo mediante Espectroscopia UV-Visible-NIR y los resultados se analizarán a partir de Teoría modificada de Mie. Los resultados de este trabajo permitirán determinar las condiciones de síntesis y estabilidad adecuadas para la incorporación de las nanopartículas en dispositivos tecnológicos.

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

SECCIÓN 1.1

HIPÓTESIS

El tamaño y la forma de las partículas de dióxido de silicio mesoporoso (MCM-41) estabiliza a las nanopartículas (NPS) de plata determinando su tamaño y su forma.

SECCIÓN 1.2

OBJETIVO GENERAL

Sintetizar nanopartículas de plata estables por el método de reducción química, analizarlas mediante Espectroscopia UV-Visible y determinar su tamaño utilizando Teoría de Mie.

SECCIÓN 1.3

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar por reducción química nanopartículas de Ag para estudiar su evolución temporal.
- Estabilizar las nanopartículas de plata usando nanopartículas MCM-41.
- Verificar la obtención de nanopartículas de plata estables en el tiempo por Microscopía electrónica de transmisión (TEM), Espectroscopia de Energía Dispersiva (EDS), Difracción de Rayos X y Espectroscopia UV-visible.
- Comprobar el efecto fungicida de las nanopartículas de plata estabilizadas con nanopartículas MCM-41.
- Usar la Teoría de Mie para caracterizar las NPS de Ag estables, como una alternativa a la Microscopía Electrónica de Transmisión.

JUSTIFICACIÓN

La síntesis de nanopartículas en disolución requiere de métodos que permitan controlar su tamaño para obtener un conjunto monodisperso de éstas. Esta manera de sintetizar nanopartículas metálicas requiere del empleo de los siguientes tres componentes:

1. Precursor metálico
2. Agente reductor
3. Agente estabilizante

En particular, en el caso de la síntesis de nanopartículas de plata, si no se emplea un agente estabilizante las nanopartículas tienden a agregarse formando cúmulos grandes de plata disminuyendo su área superficial y perdiendo sus propiedades de nanopartícula.[1]

Desde el siglo XIX se conoce de las propiedades microbicidas de la plata. Este efecto de los iones de plata se debe a su gran reactividad frente a sustancias como las proteínas, enzimas, ADN, etc. esto se debe a las interacciones que se producen frente a grupos funcionales fosfatos, hidroxilos y amino interfiriendo en los procesos microbianos. En particular las nanopartículas de plata han probado ser efectivas en cuatro tipos de bacterias Gram-negativas: *E. coli*, *V. Cholera*, *P. aeruginosa* y *S. Typhus*. [2]

En el caso de las nanopartículas de plata, ésta al unirse a la membrana celular de las bacterias provoca modificaciones en la permeabilidad y en la respiración de la bacteria provocando su muerte. En el caso de las nanopartículas más pequeñas, éstas penetran al interior de la bacteria dañando compuestos que poseen grupos basados en azufre o fósforo tal como el ADN.[3]

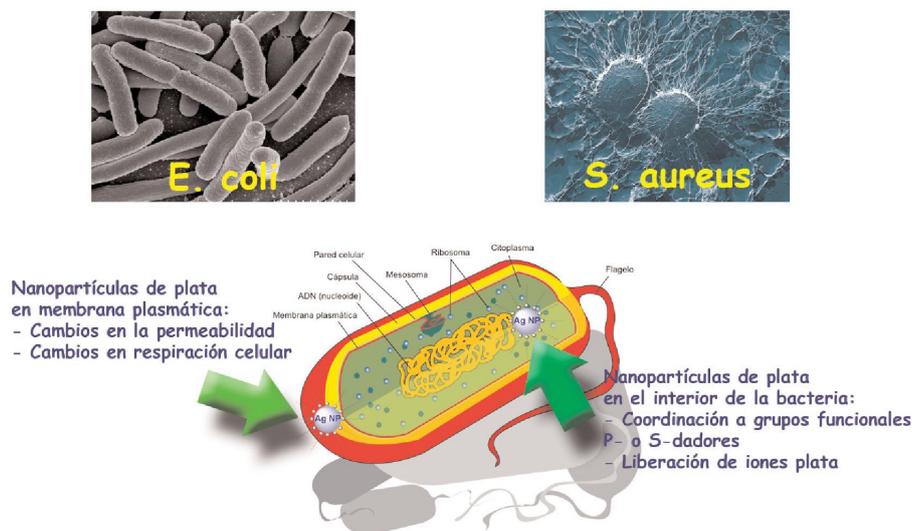


Figura 1.1: Esquema de la actuación de las NPS de plata sobre una bacteria [1]

ANTECEDENTES

1.5.1. NANOPARTÍCULAS

Las nanopartículas son partículas cuyas dimensiones físicas se suelen expresar en unidades de nanómetros, ya que usualmente su tamaño se encuentra en el intervalo comprendido entre unas cuantas unidades de nanómetros hasta unas cuantas centenas de estos. Estos tamaños restringen la ubicación espacial de los electrones de las nanopartículas, es decir, los confina espacialmente, lo cual les transfiere nuevas propiedades a los materiales, tales como el confinamiento cuántico en partículas semiconductoras, la resonancia de plasmones superficiales localizados en nanopartículas metálicas o el súper paramagnetismo en partículas magnéticas.[1]

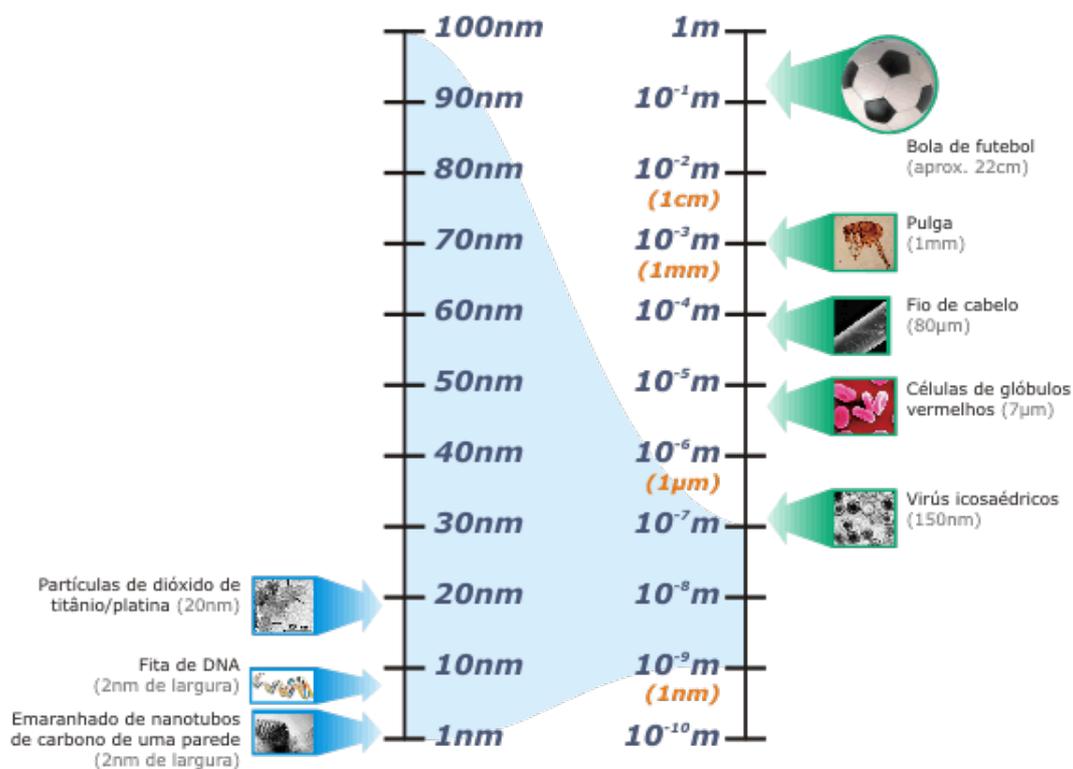


Figura 1.2: En esta figura se muestran objetos a diferentes escalas, la escala nanométrica abarca aproximadamente de 1 nm a 100 nm.

En la figura 1.2 se muestra la escala nanométrica, como podemos ver ésta comprende medidas aproximadamente de 1nm a 100nm , dentro de éstas podemos encontrar la molécula de ADN o los nanotubos de carbono. Para darnos una idea, 1nm es 80 mil veces más pequeño que el grueso de un cabello humano. Tener partículas de plata en estas dimensiones nanométricas nos permite observar efectos microbicidas notables aún en volúmenes reducidos.

1.5.2. NANOPARTÍCULAS MESOPOROSAS (MCM-41)

Una de las clasificaciones utilizadas para los nanomateriales es de acuerdo con sus dimensiones, habiendo así las siguientes 4 categorías: 0D, 1D, 2D y 3D. Esta nomenclatura

indica cuántas dimensiones de la nanoestructura exceden las dimensiones nanométricas. Así en los materiales 0D ninguna dimensión supera la escala nanométrica, en los materiales 1D sólo una dimensión supera la escala nanométrica, en los materiales 2D dos dimensiones superan la escala nanométrica y en los materiales 3D las tres dimensiones superan la escala nanométrica. Con esta clasificación podríamos decir que a los materiales 3D no se les debería llamar nanoestructuras ya que todas sus dimensiones exceden los 100 nm. Sin embargo, si su estructura interna controlada tiene escala nanométrica y se replica en sus tres dimensiones se puede considerar como nanoestructura.[4]

Dentro de estos materiales se encuentran los materiales porosos, con poros de tamaño nanométrico, tales como nanotubos de carbono, silicio, etc. Podemos definir un material poroso como aquél que posee una red de poros conectados.[4]

En la naturaleza hay muchos materiales que podemos considerar como porosos tales como arcillas, huesos, rocas y algunos materiales sintéticos. La porosidad con la que se caracterizan estos materiales se clasifica como macroporosidad (si el radio del poro es mayor a 25 nm), mesoporosidad (si el radio del poro es de 1 a 25 nm) y microporosidad (si el radio de poro es menor a 1 nm). Paralelamente al tamaño, una característica determinante que diferencia a estos nanomateriales del material de bulto es la de poseer propiedades físicas y químicas diferentes de las que éste presenta, consecuencia directa de sus dimensiones en la nanoescala.[5]

A principios de los años 90 la compañía Mobil oil corporation presentó una familia de materiales mesoporosos denominados M41S. La importancia de estos está en que debido a que los poros son de tamaño nanométrico (2 nm – 50 nm) estos tienen propiedades especiales tales como: poros uniformes de entre 2 nm y 10 nm, un ordenamiento bien definido de los poros que puede ser hexagonal 2D, cúbica 3D o laminar, un fácil control de la morfología y tamaño. Estas características permiten que se utilice a las nanopartículas mesoporosas como medios de transporte de otras sustancias o bien como soporte para el crecimiento de otros nanomateriales, por ejemplo de nanoestructuras de plata, y así poder utilizarlos en diferentes aplicaciones. Estos materiales se pueden preparar mediante el método sol-gel o mediante endo-nanomoldeo.[6]

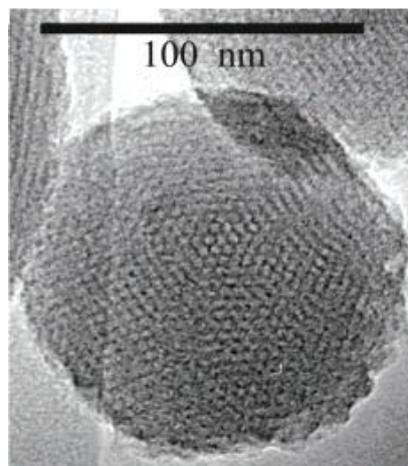


Figura 1.3: Imagen TEM de nanopartículas de SiO_2 mesoporoso. [7]

Dentro de los materiales mesoporosos ordenados de sílice el más representativo es el Ila-

mado MCM-41, éste está formado por tubos de geometría hexagonal. Las siglas MCM se refieren a Mobil Corporation Matter, mientras que la cifra 41 se refiere al tamaño de poro que es 4.1 nm aproximadamente. Otro ejemplo de material mesoporoso es el SBA-15, en este caso las siglas significan Santa Barbara Amorphous y la cifra 15 al tamaño de poro que es de 15 nm aproximadamente.[6]

Además de las características que ya mencionamos, tales como la periodicidad y que es relativamente sencillo controlar la morfología y el tamaño de estas nanopartículas mesoporosas, el sílice es inerte, lo que hace que además de poderse utilizar como nanomoldes para nanopartículas de otros materiales, se utilice como medio de transporte de nanoestructuras y se aprovechen completamente sus propiedades de nanopartícula.

1.5.3. NANOPARTÍCULAS METÁLICAS

Las nanopartículas metálicas resultan interesantes debido a las propiedades mecánicas, eléctricas y ópticas que presentan. En la actualidad hay una gran variedad de métodos que se pueden utilizar para sintetizar estas nanopartículas, estos pueden ser físicos, químicos o biológicos. Dentro de los métodos físicos están el aleado mecánico, desbaste iónico, ablación laser y el método de Joule. En los métodos químicos están la micro emulsión, reducción química de sales metálicas, método electroquímico y el método sol-gel. En los métodos biológicos se encuentra la biorreducción. [10]

Un ejemplo del cambio en las propiedades de los materiales cuando sus dimensiones son de escala nanoscópica es el cambio de color que tienen estos al disminuir su tamaño. Si comparamos el color de un trozo macroscópico de oro con el de nanopartículas de oro vemos que este es diferente. Esta propiedad la observamos en los vitrales de las iglesias de la edad media. Lo que se hacía en aquel tiempo era incorporar sales de oro y/o plata en los vidrios de tal modo que al calentarse estas se aglomeraban formando nanopartículas de diferentes tamaños y formas, mismas que se controlaban variando la cantidad de sal utilizada y el tiempo de cocción, de modo que con la pericia del artesano era posible controlar el color que tenía el vidrio al pasar luz por él.[8][9]



Figura 1.4: Un ejemplo del uso de nanopartículas lo encontramos en la coloración del vidrio a) En la copa Lycurgus creada por los romanos b) Vitral de la Catedral de Milán, Italia, hecho por Niccolo da Varallo entre 1480-1486.[8]

Así que, como podemos ver, las nanopartículas se distinguen de los materiales de bulto por

sus propiedades físicas y químicas, ya que éstas son muy diferentes. Esto se debe a que a estas escalas la naturaleza cuántica de la materia domina. Así que las propiedades dependen del tamaño y forma de los objetos, que a su vez dependen del proceso de formación de las nanopartículas, de la temperatura, y del medio que las rodea, entre otros factores. Otro aspecto que influye en las propiedades de las nanopartículas es la relación entre su superficie y el volumen que ésta contiene. Esto potencia, entre otras, algunas propiedades como la catálisis o la actividad microbicida en las nanopartículas, debido a que la superficie expuesta es mayor. [12]

1.5.4. PLASMONES

Los electrones libres de las nanopartículas metálicas presentan un fuerte acoplamiento con la radiación electromagnética externa. Cuando interactúa la radiación electromagnética con las nanopartículas se crea una oscilación colectiva de los electrones de la superficie con frecuencia de resonancia bien definida, que se conocen como plasmones de superficie localizados. La frecuencia a la que se produce dicha resonancia se conoce como banda de absorción del plasmón. [11]

El mecanismo de formación de las oscilaciones de los electrones se da debido a que los electrones que se encuentran en la superficie de las nanopartículas tienden a desplazarse siguiendo al campo eléctrico de la radiación incidente, creando así una nueva distribución de carga en la superficie, donde en un lado de la nanopartícula encontramos carga negativa (debida a los electrones) y del otro lado una carga positiva (debido a los iones), es decir se crea un dipolo. Esta nueva distribución de carga genera un nuevo campo eléctrico, que llamamos de restauración, que obliga a las cargas a regresar a su equilibrio. Así la radiación externa genera ondas de carga que se desplazan en la superficie de las nanopartículas, estas ondas, mismas que están en resonancia con la radiación incidente, son los plasmones de superficie. Al variar el tamaño y la forma de las nanopartículas podemos encontrar diferentes maneras de distribuir las cargas en la superficie y por tanto podemos encontrar diferentes modos de oscilación que nos darán diferentes frecuencias, anchos y amplitudes de la banda de absorción del plasmón.[12]

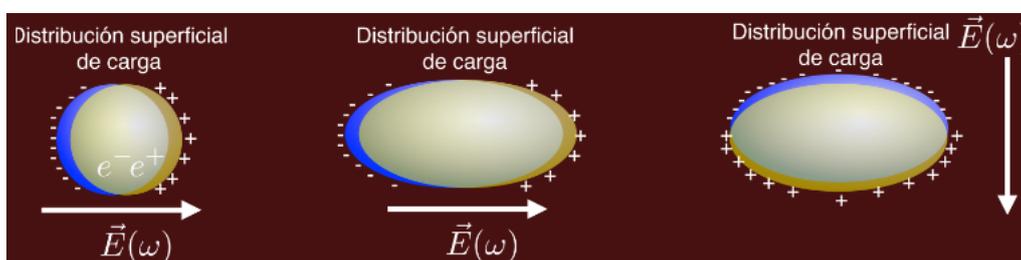


Figura 1.5: Cuando incide radiación electromagnética sobre una nanopartícula se modifica la densidad de carga en la superficie creando un dipolo [12]

Un aspecto interesante es que para algunas nanopartículas metálicas tales como Au, Ag, Cu y algunos metales alcalinos la frecuencia de resonancia de los plasmones de superficie se encuentra en la región visible del espectro electromagnético.

Los plasmones localizados se caracterizan por generar un gran incremento del campo

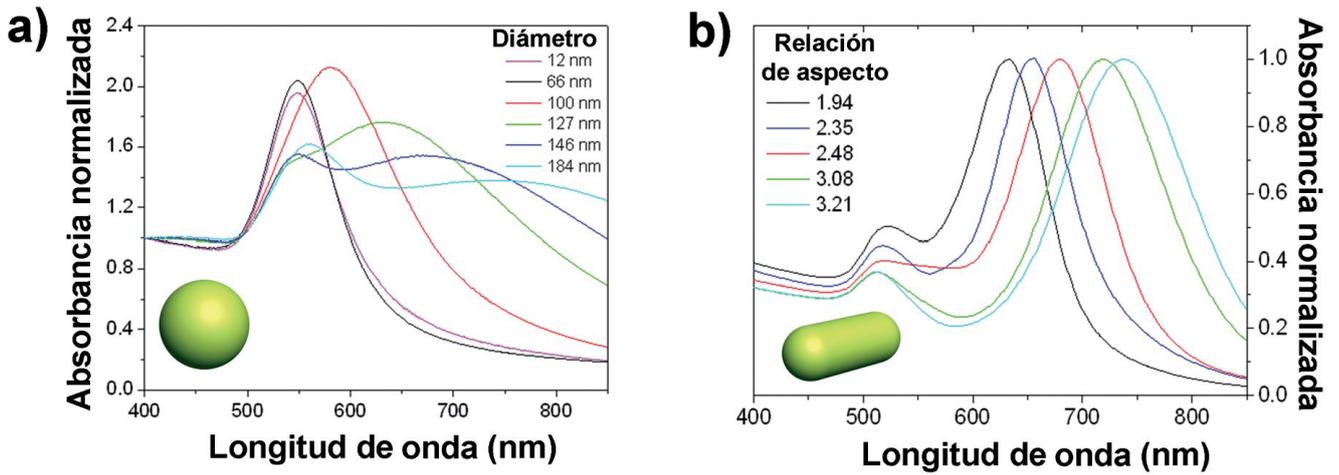


Figura 1.6: El espectro de absorción de las nanopartículas depende del tamaño y forma de éstas. En la figura a) observamos la variación del espectro de adsorción con respecto al radio de una partícula esférica. En la figura b) observamos la variación del espectro de adsorción con respecto a la relación de aspecto, en este vemos que aparecen dos picos que corresponden al espectro longitudinal y transversal.[13]

eléctrico cercano en la interfase metálica, que decae exponencialmente con la distancia. Este efecto desaparece aproximadamente a una distancia de la superficie equivalente al radio de la nanopartícula. Esta propiedad hace que las nanopartículas metálicas se puedan aplicar al monitoreo de contaminantes orgánicos en muy baja concentración. [13]

1.5.5. PROPIEDADES ÓPTICAS E ÍNDICE DE REFRACCIÓN

De la óptica se conoce que el índice de refracción es una cantidad compleja y que se relaciona con la constante dieléctrica del material. Dicha relación es

$$n_c = \epsilon^{\frac{1}{2}}$$

Ya que el índice de refracción es una cantidad compleja se puede escribir como

$$n_c = n + i\kappa \tag{1.1}$$

donde la parte real n es el índice de refracción del material y κ es el coeficiente de extinción. Ahora bien, ya que el índice de refracción es una cantidad compleja también la constante dieléctrica del material debe ser una cantidad compleja de manera que puede escribirse como

$$\epsilon = \epsilon' + i\epsilon'' \tag{1.2}$$

Por lo tanto tenemos que las constantes ópticas del material están relacionadas con la constante dieléctrica mediante el siguiente conjunto de ecuaciones[15]

$$\epsilon' = n^2 - \kappa^2 \tag{1.3}$$

$$\epsilon'' = 2n\kappa \tag{1.4}$$

$$n = \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{\left[\epsilon' + (\epsilon'^2 + \epsilon''^2)^{\frac{1}{2}} \right]} \tag{1.5}$$

$$\kappa = \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{\left[-\epsilon' + (\epsilon'^2 + \epsilon''^2)^{\frac{1}{2}} \right]} \tag{1.6}$$

$$\tag{1.7}$$

Como podemos ver el índice de refracción complejo n_c y la función dielectrica ϵ no son dependientes, es decir, si conozco ϵ' y ϵ'' podemos calcular n y κ y viceversa. Estas cuatro ecuaciones nos permiten describir el material haciendo uso de la función dieléctrica o bien mediante el coeficiente de extinción. Estas expresiones nos permiten relacionar la estructura microscópica del material y sus propiedades ópticas. Supongamos que tenemos un material en el que ϵ' es mucho mayor que ϵ'' , entonces de la ecuación para n tenemos

$$n = \sqrt{\epsilon'} \quad (1.8)$$

$$\kappa = \frac{\epsilon''}{2n} \quad (1.9)$$

Estas ecuaciones muestran que el índice de refracción básicamente está determinado por la parte real de la constante dieléctrica, mientras que el coeficiente de extinción queda determinado por la parte imaginaria.[15][14]

1.5.6. TEORÍA DE MIE

Un fenómeno que encontramos en la naturaleza con mucha frecuencia es la dispersión de la luz. La dispersión de la luz es una desviación que sufre ésta debida a una inhomogeneidad localizada en el medio de propagación [17]. En muchos casos las inhomogeneidades son cuerpos extraños al medio, como por ejemplo las partículas de polvo en la atmosfera, así que la capacidad de dispersión de un medio depende de la heterogeneidad de este así como del tamaño de las partículas dispersoras que lo componen[21]. La dispersión es un fenómeno propio de las ondas y es el responsable de por ejemplo el color azul del cielo o del color blanco del pelaje de los osos polares, aquí hablaremos de la dispersión de ondas electromagnéticas exclusivamente.

Cuando una onda electromagnética incide sobre una partícula los campos eléctricos actúan sobre las cargas de la superficie de ésta induciendo su desplazamiento. Ahora bien estas cargas aceleradas radian en todas direcciones, esta radiación es la radiación dispersada. Además hay que considerar que no toda la energía que incide sobre la partícula se vuelve a radiar, hay parte de ella que se transforma en algún otro tipo de energía, de modo que hay parte de la energía que se absorbe.[21]

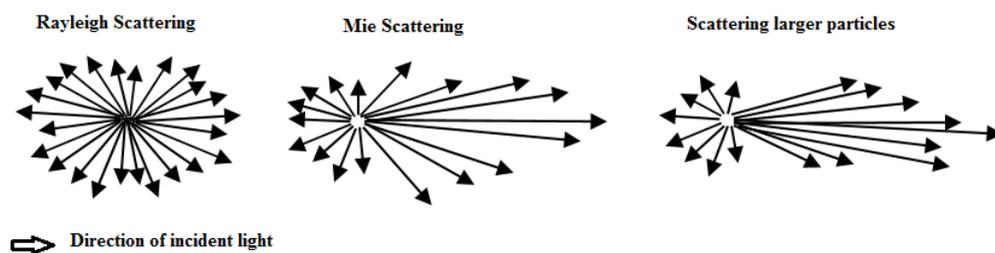


Figura 1.7: Dispersión de la luz por una partícula cualquiera.[22]

Consideremos una partícula esférica que se encuentra en un medio homogéneo e isotrópico y sobre la que incide un campo electromagnético armónico (\vec{E}, \vec{H}) . Estos campos satisfacen las ecuaciones de Maxwell y por tanto las ecuaciones de onda [23]

$$\nabla^2 \vec{E} + k^2 \vec{E} = 0 \quad (1.10)$$

$$\nabla^2 \vec{H} + k^2 \vec{H} = 0 \quad (1.11)$$

Donde $k^2 = \omega^2 \varepsilon \mu$, ω es la frecuencia del campo incidente, ε y μ son la permitividad eléctrica y permeabilidad magnética respectivamente.

Para resolver estas ecuaciones se introducen los vectores armónicos \vec{M} y \vec{N} definidos como

$$\vec{M} = \nabla \times \vec{c}\psi \quad (1.12)$$

$$\vec{N} = \frac{\nabla \times \vec{M}}{\kappa} \quad (1.13)$$

donde \vec{c} es un vector constante que se denomina guía y que en nuestro caso puede ser el vector de posición \vec{r} y ψ es una función escalar. [21]

Entonces para que los vectores armónicos satisfagan la ecuación de onda debe suceder que

$$\nabla^2 \psi + k^2 \psi = 0 \quad (1.14)$$

La solución de esta ecuación escalar es equivalente a la solución de las ecuaciones para los campos, esta ecuación se resuelve en coordenadas esféricas debido a la simetría del problema, de modo que una vez que se resuelve se obtiene para la onda dispersada

$$\vec{E} = E_n \sum \left(i a_n N_{e1n}^{(3)} - b_n M_{01n}^{(3)} \right) \quad (1.15)$$

$$\vec{H} = E_n \sum \left(i b_n N_{01n}^{(3)} - a_n M_{e1n}^{(3)} \right) \quad (1.16)$$

Donde el super índice (3) se refiere a la dependencia radial de la función generatriz, que están dadas en términos de la función esférica de Hankel y los coeficientes son los coeficientes de Mie para el campo dispersado que aplicando condiciones de frontera para la superficie de la esfera toman la forma:

$$a_n = \frac{\mu m^2 j_n(mx) [x j_n(x)]' - \mu_l j_n(x) [m x j_n(mx)]'}{\mu m^2 j_n(mx) [x h_n^{(1)}(x)]' - \mu_l h_n^{(1)}(x) [m x j_n(mx)]} \quad (1.17)$$

$$b_n = \frac{\mu_l j_n(mx) [x j_n(x)]' - \mu j_n(x) [m x j_n(mx)]'}{\mu_l j_n(mx) [x h_n^{(1)}(x)]' - \mu h_n^{(1)}(x) [m x j_n(mx)]} \quad (1.18)$$

donde μ_l y μ son las permeabilidades de la esfera y del medio respectivamente, $x = kR = \frac{2\pi R n}{\lambda}$ es el parámetro de tamaño y $m = \frac{n_l}{n}$ el índice de refracción relativo entre la esfera y el medio y j_n son las funciones de Bessel. [23][21]

Con los coeficientes de Mie se pueden obtener los coeficientes de extinción y de dispersión:

$$Q_s = \frac{2}{x^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) (|a_n|^2 + |b_n|^2) \quad (1.19)$$

$$Q_e = \frac{2}{x^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) \text{Re} (a_n^2 + b_n^2) \quad (1.20)$$

Y con estos el coeficiente de absorción

$$Q_a = Q_e - Q_s \quad (1.21)$$

Como podemos ver las soluciones dadas por Mie son complicadas, así que si suponemos que el tamaño de la partícula es mucho menor que la longitud de onda de la radiación incidente (aproximación de Rayleigh) entonces obtenemos para los coeficientes de Mie:

$$a_1 = -i \frac{2x^3}{3} \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} + O(x^5) \quad (1.22)$$

$$b_1 = -i \frac{2x^3}{3} \frac{\mu - 1}{\mu + 2} + O(x^5) \quad (1.23)$$

$$a_n \sim b_n \sim 0; n \geq 2 \quad (1.24)$$

Por lo tanto tenemos que la radiación dispersada es equivalente a la emitida por un dipolo eléctrico o magnético. Además, como podemos ver, el coeficiente a_1 depende exclusivamente de la permitividad eléctrica, mientras que el coeficiente b_1 de la permeabilidad magnética, así que podemos asociar el primero al campo eléctrico y el segundo al campo magnético.

Usando las expresiones anteriores para las ecuaciones (1.10),(1.11) y (1.12) tenemos que estas se expresan como:

$$Q_s = \frac{6}{x^2} (|a_1|^2 + |b_1|^2) \quad (1.25)$$

$$Q_e = \frac{6}{x^2} Re(a^2 + b^2) \quad (1.26)$$

$$Q_a = Q_e - Q_s \quad (1.27)$$

El coeficiente de extinción, en términos de la permitividad eléctrica de la esfera del medio es:

$$Q_e = \frac{24\pi R \epsilon_m^{\frac{3}{2}}}{\lambda} \frac{\epsilon''}{(\epsilon' + 2\epsilon_m)^2 + \epsilon''^2} \quad (1.28)$$

Donde $\epsilon = \epsilon' + i\epsilon''$ es la función dieléctrica compleja de las nanopartículas y ϵ_m es la constante dieléctrica del medio donde están embebidas. Esta última ecuación (1.28) da un máximo de extinción en la frecuencia tal que $\epsilon' = -2\epsilon_m$ que es la condición de resonancia de los plasmones superficiales. Cuando ésta condición se satisface, la luz incidente induce una resonancia en las oscilaciones de los electrones libres de la nanopartícula. Para el caso de nanopartículas de Ag, Au y Cu ésta condición de resonancia se satisface en la longitud de onda visible. [21]

1.5.7. ESPECTROSCOPIA UV-VISIBLE

La Espectroscopia UV-visible es una técnica analítica que se utiliza para determinar la concentración de un compuesto en solución. Esta técnica se basa en la capacidad que tiene la materia de absorber ciertas longitudes de onda de radiación electromagnética.

La radiación ultravioleta y visible solo es una pequeña parte del espectro electromagnético. La radiación electromagnética es una combinación de campos eléctricos y magnéticos que varían con el tiempo y que viajan en el espacio con un movimiento ondulatorio. La energía

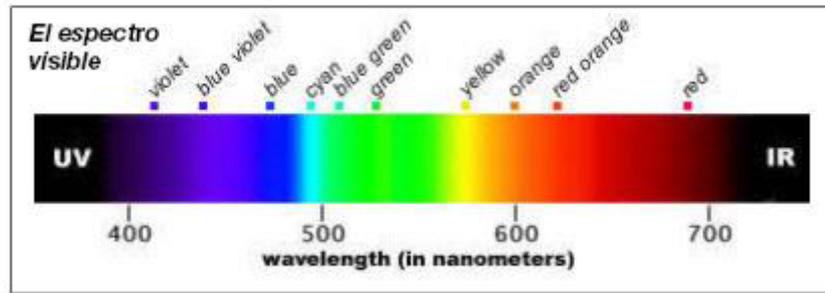


Figura 1.8: Longitudes de onda en nanómetros que comprende el espectro visible

asociada con la radiación electromagnética es

$$E = h\nu = \frac{c}{\lambda} \quad (1.29)$$

donde c es la velocidad de la luz, ν la frecuencia de la radiación, λ la longitud de onda y h la constante de Planck, de aquí podemos ver que para radiación con longitud de onda pequeña tiene más energía. [16]

Cuando la radiación interacciona con la materia pueden ocurrir varios fenómenos tales como: reflexión, dispersión, absorción, etc. Ahora bien, en Espectroscopia UV-visible la interpretación de los resultados suele hacerse en términos de la adsorbancia.

Cuando la luz atraviesa la muestra, la cantidad de luz absorbida es la diferencia entre la

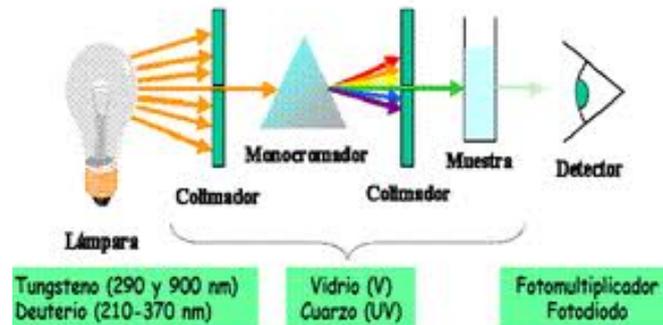


Figura 1.9: Principio de funcionamiento de un espectrómetro UV-visible

intensidad de la radiación incidente (P_0) y la cantidad de radiación transmitida (P). Se define la transmitancia como

$$T = \frac{P}{P_0} \quad (1.30)$$

y la absorbancia como

$$A = -\log T \quad (1.31)$$

En la mayoría de las aplicaciones se utiliza la absorbancia, ya que ésta se relaciona con la concentración de manera lineal. La manera en que se relaciona la absorbancia con la

concentración nos la da la ley de Lambert-Beer

$$A = -\log T = -\log \left(\frac{P}{P_0} \right) = \varepsilon bc \quad (1.32)$$

donde ε es la absorptividad molar, b el tamaño de la celda y c la concentración. [16]

1.5.8. DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Los rayos X son ondas electromagnéticas que tienen energías entre los $100eV$ y $10MeV$, la longitud de onda de los rayos X abarca desde los $10nm$ hasta $10^{-3}nm$, mismas que son del orden de las distancias interatómicas en los materiales cristalinos, este hecho hace que la difracción de rayos X sea útil en la exploración de la estructura cristalina de los materiales. Los rayos X son generados cuando una partícula con carga eléctrica y energía cinética grande es frenada de manera súbita o mediante transiciones electronicas. Los rayos X emitidos son una mezcla de diferentes longitudes de onda debido a que las partículas que chocan con el blanco pierden diferentes cantidades de energía. Cuando alguna pierde la totalidad de la energía el fotón que se desprende del blanco tiene una longitud de onda característica. Cuando hacemos incidir un haz de rayos X sobre la muestra a un ángulo, parte de este se dispersa por los átomos de la superficie, la parte del haz que no fue dispersada penetra hasta la segunda capa de átomos y parte es dispersada por estos. Este proceso se repite con la siguientes capas de manera sucesiva. Los rayos dispersados por las diferentes capas de átomos tienen diferentes caminos ópticos, estos producirán difracción si la longitud de onda de la radiación incidente es del orden de la distancia entre los planos de átomos, y estos como centros dispersores deben estar distribuidos de forma regular. Ahora bien, la condición para que ocurra un máximo de intensidad en la difracción es dada por la ley de Bragg.

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (1.33)$$

donde λ es la longitud de onda incidente, d es la distancia interplanar y θ es el ángulo de incidencia, por lo tanto vemos que es una expresión que relaciona la longitud de onda de la radiación incidente con la distancia interplanar y el ángulo de dispersión.[18]

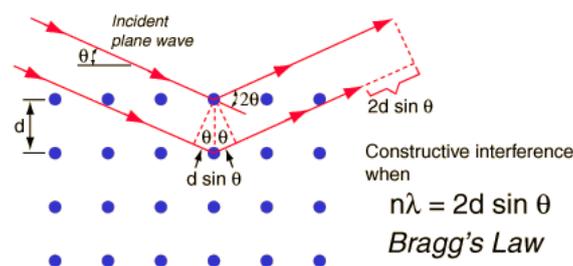


Figura 1.10: Difracción de Bragg por dos planos de una red periódica

1.5.9. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN

Al rededor de la década de 1930 se desarrolla el primer microscopio electrónico, con esto se logran observaciones directas de la estructura de los materiales al nivel del nanómetro. Sin embargo se tenía poco poder de penetración del haz sobre la muestra, esto hizo que se

desarrollaran técnicas para lograr que las muestras fueran ultrafinas y se tenía que trabajar en alto vacío.

Son diversas las técnicas que nos ayudan a explorar el microcosmos, dentro de estas se encuentran: La Microscopía Cofocal y de Fluorecencia, la Microscopía Electrónica de Barrido y Microanálisis de Rayos X, Microscopía Electrónica de Fuerza Atómica, Microscopía Electrónica de Efecto Tunel y la Microscopía Electrónica de Transmisión.

En el caso de este último no explora las superficies ya que el haz de electrones incidente atraviesa la muestra. Básicamente un Microscopio de Transmisión cuenta con un cañón de electrones, que no es más que un filamento de wolframio en forma de horquilla, un ánodo conectado a tierra, lentes electromagnéticas condensadoras que se usan para controlar la intensidad luminosa, así como para abertura de iluminación relativa en el objeto, una lente electromagnética objetivo que produce una imagen aumentada de la muestra. La imagen puede verse en una pantalla fluorescente.

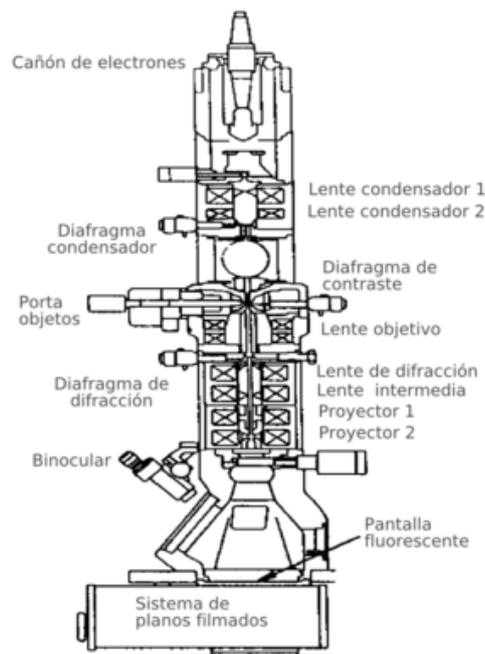


Figura 1.11: Esquema que muestra el funcionamiento de un Microscopio de Transmisión con análisis Elemental EDS

Cuando el haz de electrones golpea la muestra algunos pierden su energía de modo que se emiten rayos X, estos se envían a un detector EDS (Análisis Elemental por Espectroscopia de Energía Dispersiva) donde se convierten en una señal eléctrica, de manera que se puede identificar los componentes de la muestra de manera cualitativa.

CAPÍTULO 2

MATERIALES y MÉTODOS

SECCIÓN 2.1

EQUIPO UTILIZADO

Para la síntesis usamos una parrilla magnética, una celda de ultrasonido, centrifuga, agitadores magnéticos, AminoEtil-AminoPropil-TriMetoxiSilano (AEAPTMS), agua y la sal de nitrato de plata ($AgNO_3$).

SECCIÓN 2.2

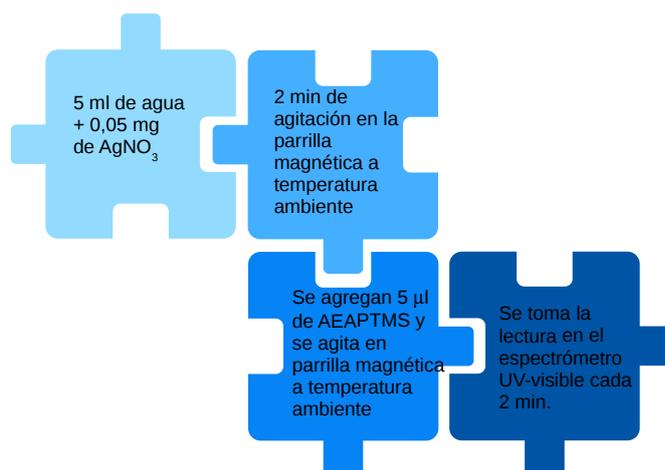
SÍNTESIS

La síntesis se realizó por reducción química, que como se mencionó anteriormente, necesita de un precursor, en nuestro caso la sal $AgNO_3$, y de un agente reductor, usamos AminoEtil-AminoPropil-TriMetoxiSilano (AEAPTMS). Cabe mencionar que la temperatura ambiente no se cambio durante la síntesis, siendo esta de $25^{\circ}C$.

En nuestro caso se hicieron dos síntesis, una en la que solo se usa como agente reductor el AminoEtil-AminoPropil-TriMetoxiSilano (AEAPTMS). En está se deja evolucionar el sistema para ver como las nanopartículas de plata efectivamente se aglomeran hasta dejar de ser nanopartículas y obtener plata en bulto. En la otra síntesis que se realizo además de utilizar el agente reductor AEAPTMS se utilizan las nanopartículas de SiO_2 mesoporoso como estabilizante.

Para esta primera síntesis, en la que las nanopartículas no se estabilizaron, se diluyó $0,05mg$ de Nitrato de Plata ($AgNO_3$) en $5ml$ de agua, se agitó por dos minutos a temperatura ambiente en la parrilla magnética. Posteriormente se agregó $5\mu l$ de AEAPTMS y se agito a temperatura ambiente por dos minutos más. La mezcla es entonces colocada en el espectrofotómetro para obtener el espectro de absorción. El espectro de absorción se registra cada dos minutos.

Este mismo procedimiento se lleva a cabo para $10\mu l$, $15\mu l$, $20\mu l$, $25\mu l$ de AEAPTMS, lo anterior para encontrar la concentración del agente reductor ideal para ver la evolución de las nanopartículas.



Se repite el mismo procedimiento para 10 µl, 15 µl, 20 µl, 25 µl de AEAPTMS

1.pdf

Figura 2.1: Esquema de la síntesis de nanopartículas de plata sin estabilizar.

La segunda síntesis se hace usando, además del agente reductor (AEAPTMS), partículas mesoporosas tipo MCM-41 para estabilizar a las nanopartículas de plata.

Estas nanopartículas nos fueron proporcionadas por el laboratorio de Fotónica de geles del instituto de física de la UNAM. Las nanopartículas MCM-41 son esféricas con un diámetro aproximado de 140nm y en su interior tienen una estructura 2D hexagonal y un diámetro de poro de $4,5\text{nm}$.

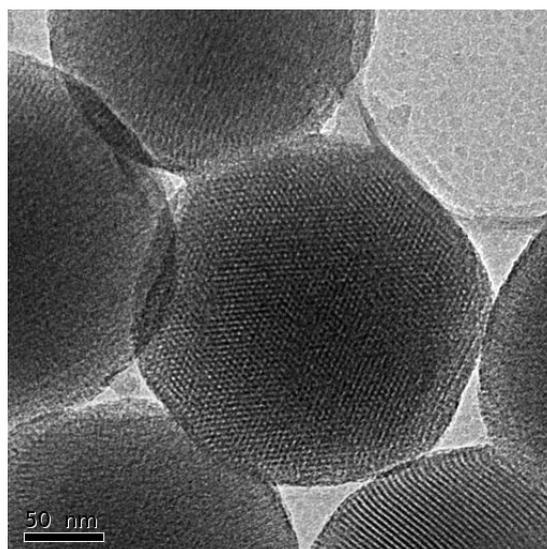


Figura 2.2: Micrografía de las nanopartículas de MCM-41 proporcionadas por el Instituto de física de la UNAM

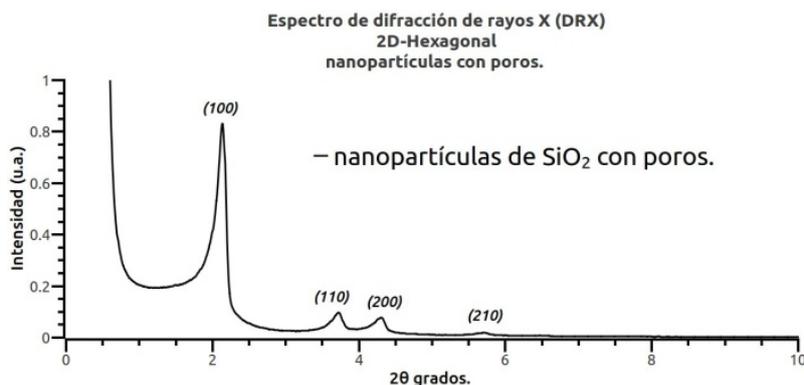
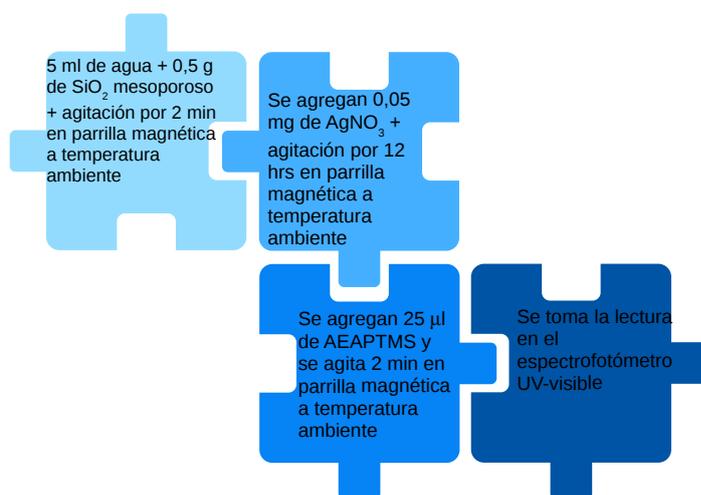


Figura 2.3: Difractograma de las partículas MCM-41 usadas para estabilizar las nanopartículas de plata, donde se muestra que los poros están ordenados en arreglo 2D hexagonal.

En esta segunda síntesis, en la que las nanopartículas están soportadas sobre las nanopartículas MCM-41, se agregan 0,5g de SiO₂ mesoporoso a 5ml de agua. Se agitó por 2min en la parrilla magnética a temperatura ambiente, después se agregan 25µl de AEAPTMS y se agita por dos minutos más. La mezcla es entonces colocada en el espectrofotómetro para obtener el espectro de absorción.

Se vuelve a registrar el espectro de absorción a los 3 meses y luego a los 9 y 10 meses.



2.pdf

Figura 2.4: Esquema de síntesis de nanopartículas de plata soportadas en nanopartículas MCM-41.

SECCIÓN 2.3

CULTIVO DE HONGOS EN CAJAS PETRI

Verificamos las propiedades fungicidas de las NPS de Ag, esto lo realizamos en un medio de cultivo para Hongos y Levaduras marca Baker. Comparando una caja Petri con NPS de Ag y otra únicamente con el medio de cultivo.

SECCIÓN 2.4

EQUIPO UTILIZADO PARA LA CARACTERIZACIÓN**2.4.1. ESPECTROSCOPIA UV-VISIBLE**

Se utilizó el Espectrofotómetro UV-visible marca Varian modelo Cary 50 en modo de transmisión.



Figura 2.5: Espectrofotómetro UV-visible marca Varian modelo Cary 50 en modo de transmisión

Para estudiar la evolución en el tiempo de las nanopartículas de plata no estabilizadas, se obtuvo el espectro de absorción en el cual registramos la longitud de onda del plasmón, lo que nos indica la formación de las nanopartículas. La absorbancia máxima, que nos indica la cantidad de nanopartículas de plata que se formaron. El ancho de banda, que nos indica que se formaron nanopartículas de varios tamaños y formas.

Estudiamos usando la Espectrofotometría UV-visible la distribución de tamaños de las nanopartículas soportadas en MCM-41. Para esto lo hacemos utilizando una simulación usando el software MiePlot de Philip Laven, que está basado en el código del libro *Absorption and scattering of light by small particles* de Craig F. Bohren y Donald R. Huffman. Ed. Wiley 2007.

Con la gráfica obtenida de la simulación, y suponiendo que tenemos tres tamaños de partículas, variamos los parámetros de diámetro, concentración relativa y desviación estándar. Luego comparamos el resultado de la simulación con obtenido de forma experimental en el espectrofotómetro.

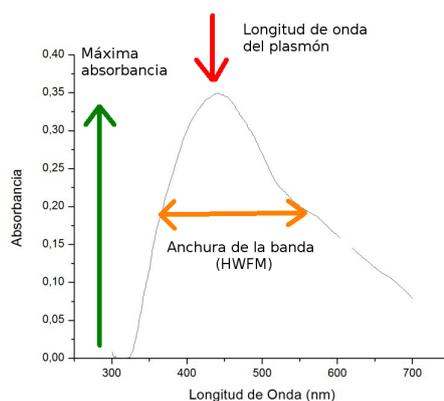


Figura 2.6: Espectro de absorción donde se muestran las mediciones de interés: La absorbancia máxima, la longitud de onda de resonancia del plasmón, el ancho de banda (FWHM).

2.4.2. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN

Para estudiar las dimensiones y la forma de las nanopartículas de plata soportadas en partículas MCM-41, utilizamos el microscopio electrónico de transmisión marca JEOL modelo JEM2010 del Instituto de Física de la UNAM.



Figura 2.7: microscopio electrónico de transmisión marca JEOL modelo JEM2010

Además para estudiar la presencia de plata en las nanopartículas estabilizadas, se hace un análisis elemental EDS usando detector Thermoscientific, modelo es NanoTrace con resolución máxima de Carbono de hasta 62 eV.

2.4.3. DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Para examinar la plata cristalina dentro de las nanopartículas se obtuvo un difractograma con un difractómetro marca BRUKER modelo D8ADVANCE en configuración Bragg-Brentano con radiación Cu-KAlpha, del Instituto de Física de la UNAM.

CAPÍTULO 3

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

SECCIÓN 3.1

SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE Ag SIN MCM-41

Con el fin de estudiar la evolución temporal de las nanopartículas de plata se obtuvieron los espectros de Absorción para 5 diferentes relaciones de AgNO_3 y AEAPTMS. Para estos se tomaron las medidas de la absorbancia máxima cada 2 min por un intervalo de tiempo de 30 min, para calcular la velocidad de formación de las nanopartículas y tomar una concentración de AEAPTMS que sea representativa.

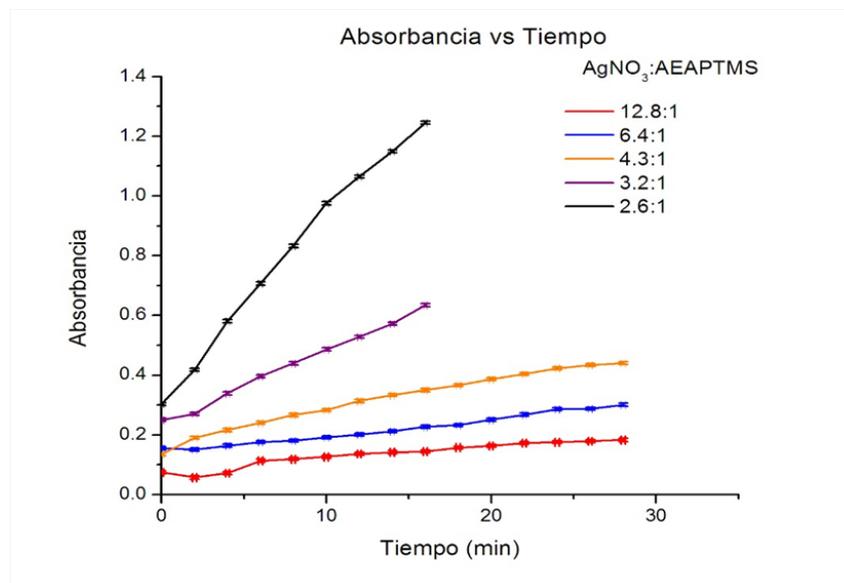


Figura 3.1: Gráfica de absorbancia vs tiempo para distintas relaciones de AgNO_3 :AEAPTMS.

En la gráfica 17 se muestra como varía la absorbancia para diferentes relaciones AgNO_3 :AEAPTMS, como se puede percibir la pendiente es menor para la relación 12.8:1 y mayor para la relación de 2.6:1. Ajustando estas gráficas a una línea recta podemos encontrar sus pendientes, mismas que nos dan la velocidad de formación de las nanopartículas de Ag.

En la siguiente tabla se muestran las pendientes de las rectas ajustadas de la absorbancia vs tiempo, se ve que para la relación 12.8:1 la pendiente es la menor mientras que para una relación 2.6:1 la pendiente es la mayor en un orden de magnitud.

Absorbancia		
Relación AgNO ₃ :AEAPTMS	Pendiente (1/min)	Ordenada al origen
12.8:1	0.0030	0.094
6.4:1	0.0050	0.140
4.3:1	0.0100	0.172
3.2:1	0.0243	0.241
2.6:1	0.0590	0.328

Figura 3.2: Tabla de las pendientes de las rectas ajustadas de la absorbancia vs tiempo.

Graficando la velocidad de creación de las nanopartículas contra la relación AgNO₃:AEAPTMS se puede ver que ésta crece de manera exponencial conforme aumentamos la cantidad del agente reductor, de manera que en un tiempo relativamente corto, de unos pocos días, las nanopartículas se aglomeran perdiendo sus propiedades de nanopartículas obteniendo plata en bulto.

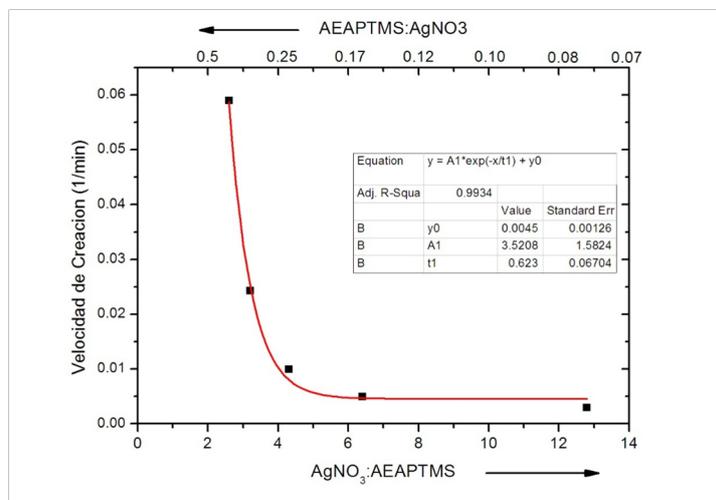


Figura 3.3: Gráfica de la relación $AgNO_3 : AEAPTMS$ vs Velocidad de creación de las nanopartículas.

Esto nos permite ver que para estudiar la estabilidad de las nanopartículas soportadas en nanopartículas MCM-41 nos conviene tomar la relación 2.6:1 de $AgNO_3 : AEAPTMS$.

Para esta relación, que corresponde a un volumen de $25\mu l$ de AEAPTMS se midieron la longitud de onda de resonancia del plasmón y el ancho de la banda (FWHM) en intervalos de $2min$ por un lapso de $30min$, obteniéndose que la longitud de onda de resonancia del plasmón se mantiene prácticamente constante dentro del intervalo de incertidumbre (fig 20) lo que nos indica que las nanopartículas se mantienen estables al menos por este corto tiempo. En el caso de el ancho de la banda se puede observar que hay un aumento

conforme avanza el tiempo, por lo que podemos deducir que la variedad de tamaños de las nanopartículas también aumenta de modo que tenemos una distribución de estas. Si graficamos el ancho de la banda contra el tiempo podemos darnos cuenta que podemos ajustar a una línea recta.

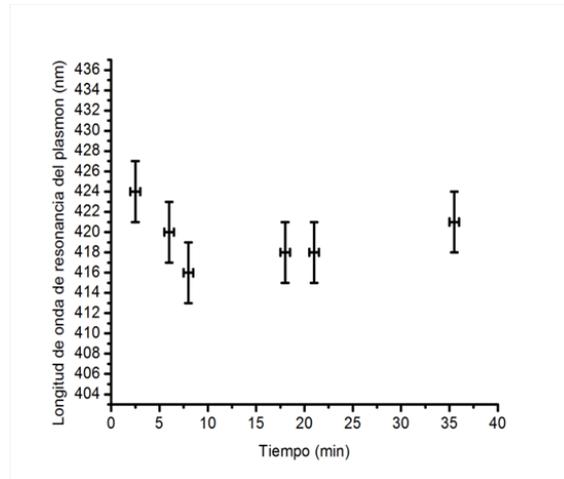


Figura 3.4: Gráfica de la longitud de onda de resonancia del plasmón vs tiempo, se ve que es constante dentro de los límites de la incertidumbre.

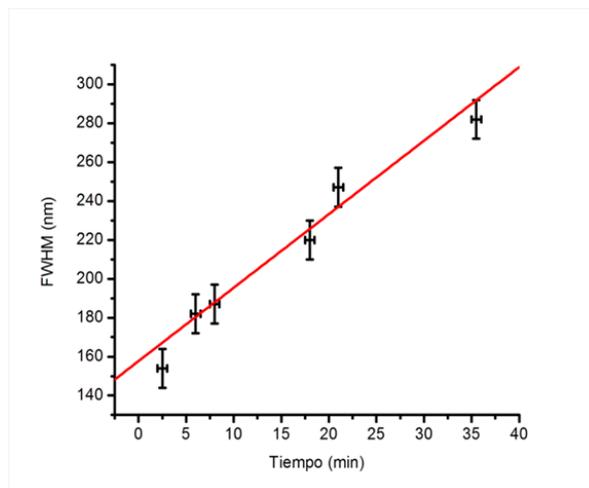


Figura 3.5: Gráfica de el ancho de la banda vs tiempo, se ve que aumenta con el tiempo indicando que tenemos una distribución de tamaños de nanopartículas.

El ajuste a línea recta de el ancho de la banda nos da los siguientes valores

$$y = a + bx \quad (3.1)$$

$$R^2 = 0,96 \quad (3.2)$$

$$a = 154,69nm; e = \pm 6,44nm \quad (3.3)$$

$$b = 3,78 \frac{nm}{min}; e = \pm 0,34 \frac{nm}{min} \quad (3.4)$$

Como podemos observar el coeficiente de correlación es cercano a uno, lo que indica que efectivamente hay una relación lineal entre el FWHM (ancho de la banda) y el tiempo de formación de nanopartículas, De igual manera vemos que la velocidad con la que la banda

se ensancha es de $3,78\text{nm}/\text{min}$, con esta velocidad podemos observar que en poco tiempo el pico de absorvancia se perderá. La ordenada al origen sólo nos indica que se formaron nanopartículas en el intervalo de tiempo en que agregamos el agente reductor y llevamos la celda al espectrómetro UV-Visible y tomamos la primera medición.

SECCIÓN 3.2

SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE Ag CON MCM-41

Una vez establecida la concentración óptima de agente reductor (AEAPTMS), se sintetizaron las nanopartículas de plata dentro de las nanopartículas mesoporosas tipo MCM-41 que nos fueron proporcionadas por el laboratorio de geles del Instituto de Física de la UNAM, esta síntesis se hizo sin hacer variación de pH ni de temperatura, ya que sólo nos interesaba estudiar la estabilidad de las nanopartículas una vez incorporadas en las nanopartículas mesoporosas MCM-41.

A continuación se presentan las micrografías de las nanopartículas de Ag soportadas en MCM-41 donde se puede observar que al no haber variación de pH o de temperatura se formaron nanopartículas de diferentes tamaños y formas. Además podremos ver que las nanopartículas no llenaron completamente los poros.

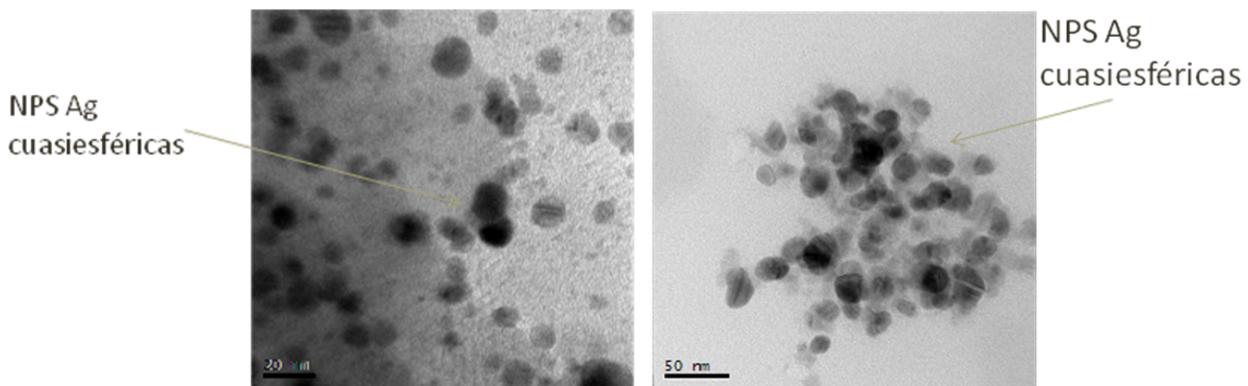


Figura 3.6: Micrografías donde se muestran NPS de Ag cuasiesféricas

En la fig. 3.6 se observa que se formaron nanopartículas de Ag cuasiesféricas con un diámetro de 10nm aproximadamente.

En la fig. 3.7 se observan NPS de Ag que están en la superficie del MCM-41 y que por lo tanto están en contacto con dos medios dieléctricos, por un lado tenemos NPS en contacto con agua y por otro tenemos NPS en contacto con SiO_2 . El tamaño de las NPS que se observan varía de unos cuantos nm , de 5nm hasta 20nm .

En la misma figura se puede ver que las nanopartículas de MCM-41 se aglomeraron por efecto del grupo Silano perteneciente al agente reductor, formando estructuras grandes de más de 100nm .

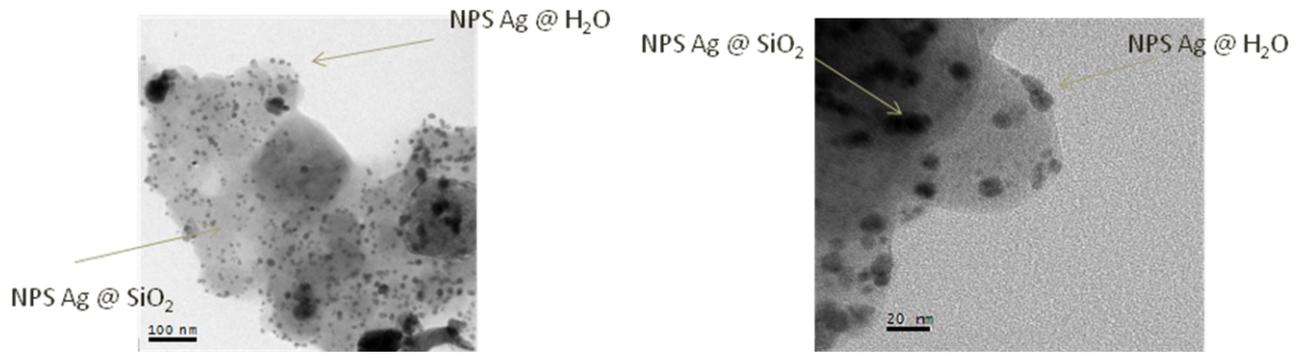


Figura 3.7: Micrografías que muestran NPS de Ag que se formaron en la superficie de las nanopartículas MCM-41 y que están en contacto con el agua y NPS de Ag que están en contacto con SiO_2

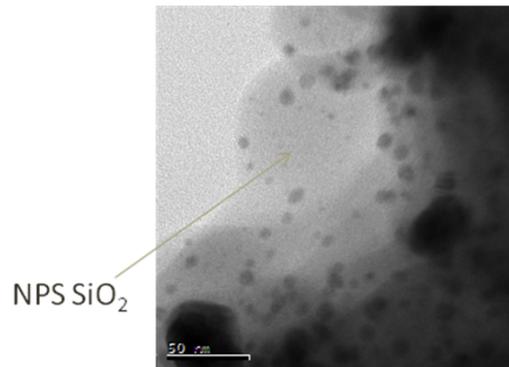


Figura 3.8: Micrografía que muestra NPS de Ag embebidas en SiO_2

En la fig. 3.8 se observan nuevamente las NPS de Ag con diferentes diámetros que van desde $5nm$ hasta $50nm$ y que están tanto en la superficie como en el interior del SiO_2 .

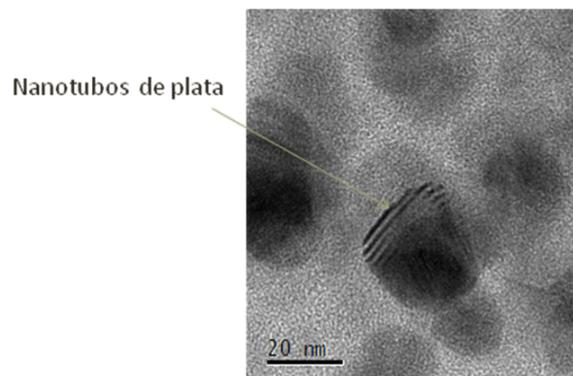


Figura 3.9: Micrografía que muestra nanotubos de plata

En la Micrografía de la fig. 3.9 se ve que la plata se introdujo en las nanopartículas de MCM-41 formando nanotubos de plata de $20nm$ a $30nm$ de largo.

En la micrografía de la figura 3.10 observamos nanotubos de plata con un diámetro de $2nm$ y una longitud de $30nm$ que se formaron en el interior de los poros de las nanopartículas de MCM-41.

En la micrografía de la fig. 3.11 observamos nuevamente que por efecto del grupo Silano

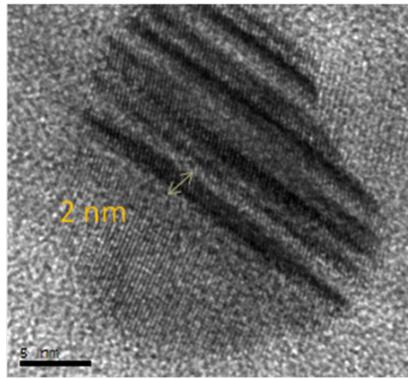


Figura 3.10: Nanotubos de plata formados en los poros de MCM-41

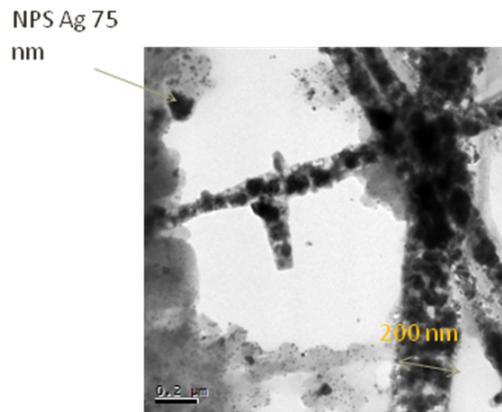


Figura 3.11: Nanopartículas de Ag en estructuras de SiO_2

del agente reductor (AEAPTMS) se formaron tubos de SiO_2 de un diámetro de $200nm$. Las nanopartículas de plata, así como en las micrografías anteriores se formaron en el interior y en la superficie del SiO_2 .

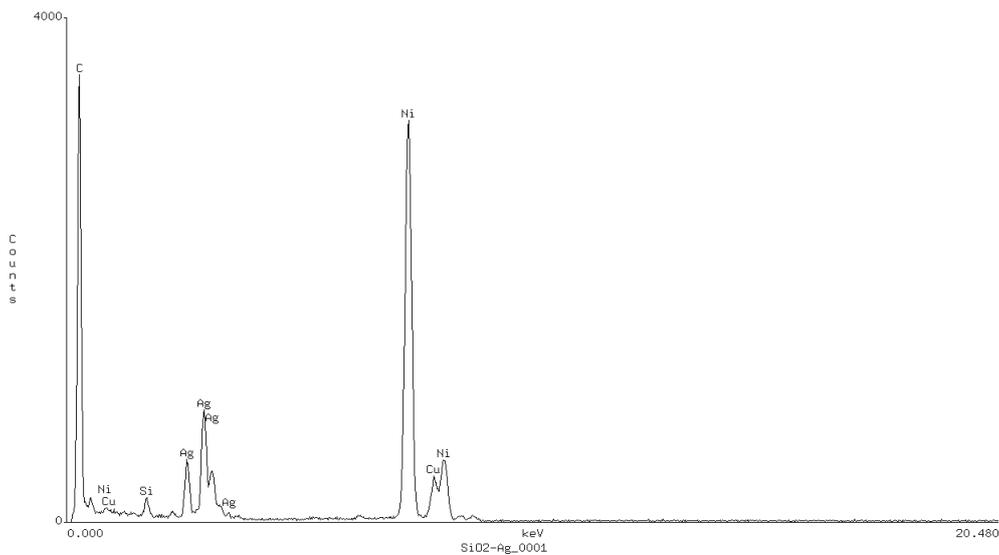


Figura 3.12: Análisis elemental EDS realizado a las NPS de Ag soportadas en MCM-41

Se realizó un análisis elemental EDS en el microscopio electrónico de transmisión marca JEOL modelo JEM2010 del Instituto de Física de la UNAM donde se puede observar la pre-

sencia de Ag en las nanopartículas analizadas. Además de la Ag se observa la presencia de Si que viene de las nanopartículas de MCM-41 y del agente reductor (AEAPTMS), también se observa la presencia de Cu y de Ni que tienen su origen en la rejilla que se utilizó para colocar la muestra. El pico de Carbono se debe al recubrimiento propio de la misma rejilla. No se reporta la cuantificación estequiométrica de los elementos detectados, debido a que la detección por EDS es semicuantitativa. El espectro es suficiente para evidenciar inequívocamente la presencia de Ag en las nanopartículas MCM-41.

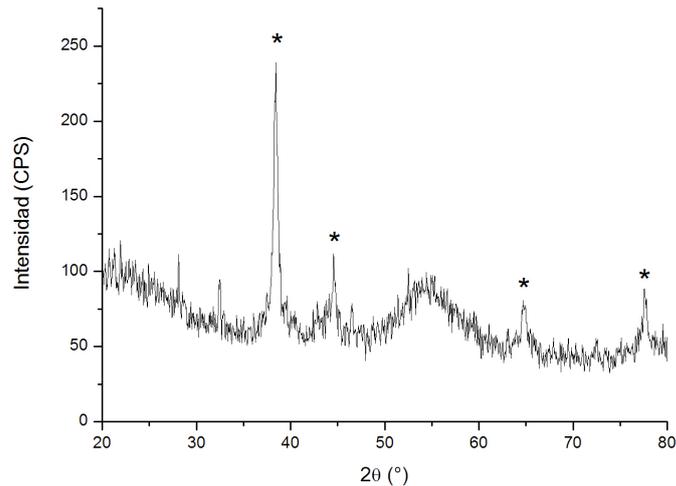


Figura 3.13: Difractograma obtenido con un difractómetro marca BRUKER modelo D8 Advance en configuración Bragg-Brentano con radiación Cu-alpha, del Instituto de Física de la UNAM

El difractograma se realizó con las siguientes condiciones: Temp: 25°C ; Tiempo de integración: 54s; Ag: 54%; Cúbica centrada en caras. Se tomó como referencia la ficha cristalográfica: 01-087 -0719, obteniendo los cuatro picos que se señalan en la figura y que corresponden a los planos cristalográficos (1 1 1), (2 0 0), (2 2 0), (3 1 1) respectivamente, con estos resultados comprobamos que tenemos plata cristalina en nuestra muestra.

En las figuras 3.14 observamos el espectro de las Nanopartículas de plata estabilizadas con MCM-41 a diferentes tiempos, como podemos ver las gráficas son muy similares teniendo los picos de absorción entre 439.96 nm (para el primer día) y 409.05 nm (para los 9 meses). La diferencia se debe a que se hizo un lavado de las nanoártículas a los nueve meses de haberse sintetizado. En el ancho medio de banda también hay una pequeña variación, que va desde 186.04 nm a 158.99 nm, para 0 meses y 9 meses respectivamente. Podemos concluir que las nanopartículas de Ag están efectivamente estabilizadas con el MCM-41.

Si graficamos el ancho de banda el ancho de banda con respecto al tiempo, y además ajustamos a una línea recta, vemos que la pendiente de esta es pequeña, del orden de 10^{-5} , así que se puede considerar constante. Esto quiere decir que las nanopartículas de plata están estabilizadas.

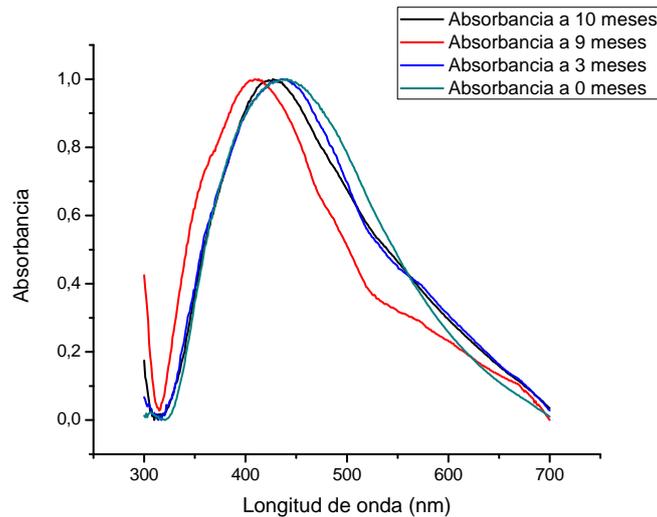


Figura 3.14: Espectro de absorción de las nanopartículas de plata estabilizadas con MCM-41 al primer día, 3 meses, 9 meses y 10 meses.

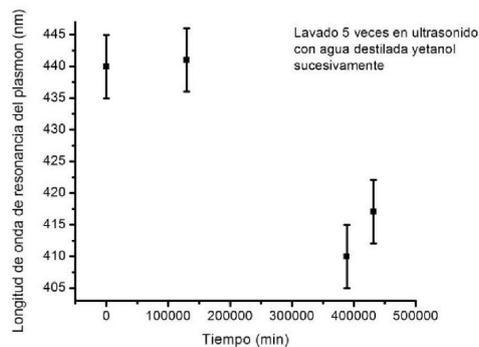


Figura 3.15: Espectroscopia de NPS de Ag soportadas en MCM-41, que corresponde a la longitud de onda.

SECCIÓN 3.3

SIMULACIÓN CON TEORÍA DE MIE

Para la simulación se utilizó el software MiePlot de Philip Laven, que está basado en el código del libro. "Absorption and scattering of light by small particles de Craig" F. Bohren y Donald R. Huffman.

De las micrografías obtenidas, podemos observar que las nanopartículas de plata, se encuentran en contacto con dos medios dieléctricos, por un lado hay nanopartículas en contacto con agua y por otro lado nanopartículas que están en contacto con SiO_2 , además que que hay tres tamaños predominantes de nanopartícula, de menos de $5nm$, entre 40 y $75nm$, y arriba de $100nm$.

Por lo tanto para la simulación hicimos uso de los datos que se encuentran en las Figuras 3.38 y 3.39, donde podemos observar que usamos dos casos, uno en que las nanopartículas están en contacto con agua y otro en donde las nanopartículas están en contacto con SiO_2 , usamos los tamaños de $2, 75, 150nm$ para el primer caso y $2, 70, 100nm$, para el se-

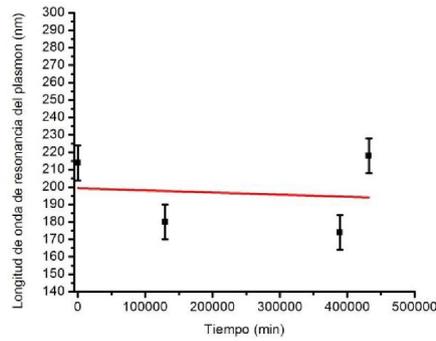


Figura 3.16: Espectroscopia de NPS de Ag soportadas en MCM-41, que corresponde al ancho de banda.

$$y = ax + b \quad (3.5)$$

$$a = -1,229 \times 10^{-5} \frac{nm}{min}; \quad e = 2,7868 \times 10^{-5} \frac{nm}{min} \quad (3.6)$$

$$b = 199,38nm; \quad e = 8,297nm \quad (3.7)$$

gundo caso, como los centros de las distribuciones. Además suponemos que por cada 2 partículas de $100nm$ de diámetro que se encuentra en contacto con agua, hay una de $70nm$ y una de $2nm$, de la misma manera que por cada 2 partículas de $150nm$ de diámetro que está en contacto con SiO_2 hay una de $2nm$ y una de $75nm$.

Además usamos una desviación del 100% para la distribución centrada en $100nm$ y en el caso de las de 70 y $2nm$, se utilizó una desviación del 50%, esto significa que en el caso de las NP de $2nm$, tendríamos una distribución de tamaños que van desde $1nm$ a $3nm$, en el caso de las nanopartículas de $100nm$, tendríamos una distribución de 0 a $200nm$, en el caso de las nanopartículas con $70nm$ de diámetro, tendríamos una distribución de tamaños que van desde 35 a $105nm$ de diámetro.

La distribución final en nuestro caso sería la suma de la simulación de las nanopartículas en agua y la simulación de las nanopartículas en SiO_2 obteniendo la gráfica de la fig.32.

Diámetro (nm)	Concentración relativa	Desviación estandar (%)
2	1	60
75	1	60
150	2	60

Figura 3.17: Tabla que muestra los datos usados para la simulación de nanopartículas en contacto con SiO_2 .

En la figura 3.20 tenemos en color negro la gráfica obtenida de los datos experimentales, en color azul la gráfica obtenida de la simulación de Mie, como observamos existe una pequeña diferencia entre ellas, sobre todo a longitudes de onda pequeñas, esta diferencia se debe a que en teoría de Mie se utilizan nanopartículas esféricas, dentro de las nanopartículas que

Diámetro (nm)	Concentración relativa	Desviación estandar (%)
2	1	50
70	1	50
100	2	100

Figura 3.18: Tabla que muestra los datos usados para la simulación de nanopartículas en contacto con agua.

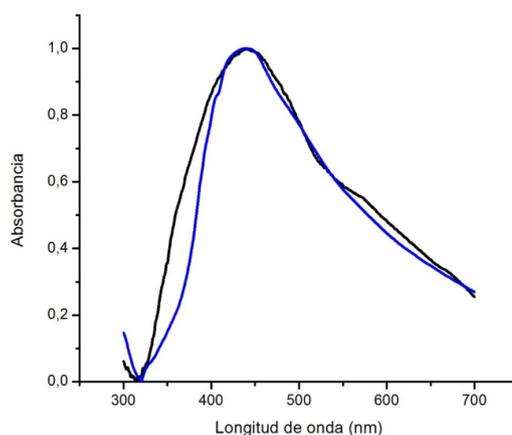


Figura 3.19: Gráfica en la que comparamos los datos experimentales y la simulación de Mie.

obtuvimos no lo son.

3.3.1. EFECTO FUNGICIDA DE LAS NANOPARTÍCULAS DE PLATA SOPORTADAS EN MCM-41

Además de estudiar la estabilidad de las nanopartículas de plata, comprobamos su efecto fungicida, para ello preparamos un medio de cultivo para Hongos y levaduras marca Baker, de la siguiente manera:

- Se pesaron 15g del medio y los colocamos en un matraz.
- Hidratar: Agregar 1000ml de agua destilada.
- Homogeneizar: Calentar agitando y hervir, durante 1min.
- Esterilizar: En autoclave, a no más de 121°C durante 15min.
- Servir en área aséptica en cajas Petri esterilizadas.
- Agregar 50mg nanopartículas de plata soportadas en MCM-41.
- Incubación: Durante 24 hr. a 25°C.

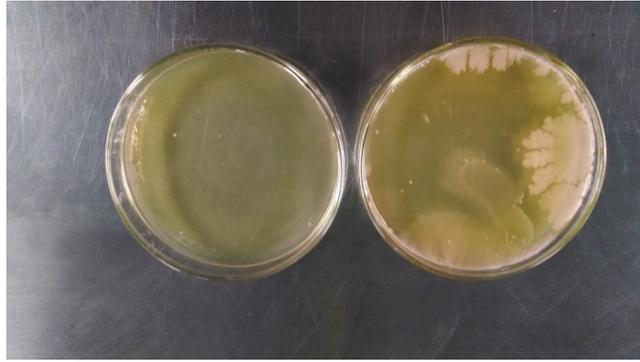


Figura 3.20: Comparativo entre un medio de cultivo sin NPS de Ag y otro con NPS de Ag

Una vez hecho el inóculo de nanopartículas de Ag, después de 24 horas y a una temperatura de $25^{\circ}C$, se observó que no hubo crecimiento microbiano. En la caja petri donde no se agregan nanopartículas de Ag podemos observar el crecimiento de Hongos y levaduras (Figura 3.21).

CAPÍTULO 4

CONCLUSIONES

- Se sintetizaron nanopartículas de plata estables, durante 10 meses, mediante la reducción química de $AgNO_3$ con AEAPTMS soportadas en MCM-41.
- Se estudió la formación de nanopartículas de plata mediante la banda UV-Visible asociada a su plasmón de superficie.
- Se simuló con teoría de Mie la extinción óptica de las nanopartículas de plata soportadas en MCM-41.
- Los tamaños de partícula obtenidos mediante la simulación basada en la Teoría de Mie son predominantemente de 2 nm, 75 nm y 150 nm de diámetro, mismas que están en contacto con agua y de 2 nm, 70 nm y 100 nm que están en contacto con SiO_2 .
- Para lograr una mejor correspondencia entre los resultados espectroscópicos y de microscopía electrónica se sugiere utilizar una teoría tipo Mie-Gans, que considera formas no esféricas de las partículas.
- Se confirmaron los resultados obtenidos mediante la simulación basada en teoría de Mie por microscopía electrónica de transmisión. Los tamaños de partícula observados fueron de 4 nm, 20 nm, 100 nm.
- Mediante difracción de rayos X y análisis elemental EDS se comprobó las nanopartículas son de plata cristalina.
- Se demostró que las nanopartículas de Ag soportadas en nanopartículas mesoporosas MCM-41 presentan efecto fungicida.

Referencias

- [1] Miguel Monge. Nanopartículas de plata: métodos de síntesis en disolución y propiedades bactericidas. *An. Quím.* 2009, 105(1), 33-41
- [2] José Ruben Morones, et all. The bactericidal effect of silver nanoparticles. *Nanotechnology*, 16, 2005, 2346-2353.
- [3] Mahendra Rai, Alka Yadav, Aniket Gade. Silver nanoparticles as a new generation of antimicrobials. *Biotechnology Advances*, 27, 2009, 76-83.
- [4] Alina Mariana Balu. Nanopartículas soportadas sobre materiales porosos para la síntesis de productos de alto valor añadido. Tesis doctoral, Departamento de química orgánica, Facultad de ciencias, Universidad de Córdoba. 2012.
- [5] María Luisa Ojeda Martínez. Materiales mesoporosos tipo MCM-41, SBA-15 y SBA-16 obtenidos por métodos Sol-Gel de autoensamblaje: Aspectos texturales y mecanismo de formación por sondas espectroscópicas. Tesis de doctorado, División de ciencias básicas e ingeniería, Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa. 2005.
- [6] Patricia Valle Vigón, Síntesis de materiales mesoporosos compuestos sílice/carbono y su empleo como plataforma para la fabricación de materiales con propiedades avanzadas. Tesis doctoral, Departamento de química Física y Analítica , Universidad de Oviedo. 2013.
- [7] Igor Slowing, et all. Effect of Surface Functionalization of MCM-41-Type Mesoporous Silica Nanoparticles on the Endocytosis by Human Cancer Cells, *J. AM. CHEM. SOC.* 2006, 128, 14792-14793
- [8] Elder de la Rosa Cruz. Nanofotónica: Luz + nanopartículas. Ideas CONCYTEG, 2007, 2, 24.
- [9] David D. Evanoff Jr. and George Chumanov. Synthesis and Optical Properties of Silver Nanoparticles and Arrays. *ChemPhysChem* 2005, 6, 1221-1231
- [10] Gustavo López Tellez, et all. Nanoestructuras Metálicas: síntesis, caracterización y aplicaciones. Reverte, 2013.
- [11] Younan Xia y Naomi J. Halas. Synthesis and surface Plasmonics Properties of Metallic Nanostructures. *MRS Bulletin*, Volume 30. 2005.
- [12] Octavio Miramontes, Karen Volke. Fronteras de la Física en el siglo XXI. Coplt-arXives, 2013.
- [13] Luis M. Liz Marzan, Andrés Guerrero Martínez, Ramón A. Álvarez Puebla. Nanoplasmónica basada en química coloidal. *An. Quím.* 2011, 107(3),221-228.

- [14] Reitz, Milford, Chisty. Fundamentos de la Teoría Electromagnética, cuarta edición. 1996.
- [15] Javier Pereyra. Propiedades ópticas de materiales nanoestructurados: Transmitancia y fotoluminiscencia. Universidad de la república, Montevideo, Uruguay. 2013
- [16] Tony Owen. Fundamentals of modern UV-visible spectroscopy. Agilent Technologies, 2000.
- [17] Braulio García Cámara. On light scattering by nanoparticles with conventional and non-conventional optical properties. Ph. D. Thesis, Universidad de Cantabria, 2010.
- [18] Yolanda Marina Vargas Rodríguez, et all. Caracterización de materiales, nanomateriales y catalizadores. UNAM, 2014.
- [19] José Rubén Morones Ramírez, Sergio Gallegos López. Plata, metal brillante futuro en la medicina. Ciencia y desarrollo, 2014.
- [20] Kenneth A. Rubinson, Judith F. Rubinson. Análisis Instrumental. Prentice Hall, 2000.
- [21] Ana Lilia González Ronquillo. Propiedades ópticas de nanopartículas metálicas. Tesis Doctoral, UNAM, 2007.
- [22] Abdulsalam Ghalib Alkholidi and Khaleel Saeed Altowid. Free space optical communications - Theory and practices. Faculty of engineering, electrical engineering department, Sana'a, Yemen. 2014.
- [23] Craig F. Bohren, Donald R. Huffman. Absorption and Scattering of Light by Small Particles. John Wiley & Sons, 1998.