

Memorias de los Congresos de la Sociedad Química de México

*50^o Congreso Mexicano de Química
34^o Congreso Nacional de Educación Química*

Querétaro, Qro., México
7 al 10 de octubre de 2015.
www.sqm.org.mx



OBTENCIÓN DE SOPORTES SÍLICA-TITANIA-PLATA PARA AMPLIFICACIÓN DE SEÑALES EN ESPECTROSCOPIA RAMAN

Héctor Andrés Martínez Máynez¹, Dr. Simón Yobanny Reyes López¹, Dra. Ana María Arizmendi Morquecho²

¹Instituto de Ciencias Biomédicas, Universidad Autónoma de Ciudad Juárez, Ciudad Juárez, Chih., México

²Centro de investigación en materiales avanzados (CIMAV), Apodaca, Nvo. León, México.

andres_mzmt@hotmail.com simon.reyes@uacj.mx

Resumen

A través del acoplamiento del proceso de sol-gel a la técnica de electrohilado y un procesamiento cerámico, ha sido posible generar un soporte cerámico Sílica-Titania dopado con nanopartículas de plata como soporte amplificador, con un diámetro promedio de $223\text{nm} \pm 90\text{nm}$. Mediante microscopia electrónica de barrido se ha comprobado el dopaje del soporte cerámico con nanopartículas de plata utilizando métodos electroquímicos, generando así, nanoestructuras de plata un diámetro promedio de $30\text{ nm} \pm 7\text{nm}$.

Introducción

Durante la segunda mitad del siglo XX la industria farmacéutica aumento su capacidad de producción de manera considerable lo que ha conllevado a la generación de una gran cantidad de residuos dañinos para el medio ambiente. Actualmente la evaluación de efluentes farmacéuticos se lleva a cabo principalmente mediante cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) (Aga, 2007). Sin embargo, los altos costos del HPLC han creado la necesidad de generar nuevos sistemas para la evaluación de sistemas acuosos con contaminantes orgánicos. Una de las tecnologías que actualmente se encuentra desplazando al HPLC es la espectroscopia Raman amplificada en superficie, o *SERS* (*surface enhanced Raman spectroscopy*), que ha permitido detecciones a concentraciones menores a una parte por billón (Gajaraj *et al*, 2013).

La espectroscopia Raman amplificada en superficie fue descubierta en 1974 por Fleischmann y colaboradores al observar un aumento de intensidad de las bandas correspondientes a la piridina al analizarse sobre un cátodo de plata corroído sobre el cual se hacía pasar una corriente (Fleischmann *et al*, 1974). Actualmente se sabe que la amplificación de señales es generada por acción de los plasmones de resonancia superficial presentes en las nanopartículas metálicas (McNay *et al*, 2011).

La capacidad de amplificación de señales en *SERS* está directamente relacionado con la morfología de las nanoestructuras metálicas donde se generan los plasmones de resonancia superficial al igual que a su disposición (Ascolani, 2012). Experimentalmente se ha demostrado que la nanopartículas con dimensiones entre 5nm y 100nm son las que poseen capacidad de amplificar señales y su efecto de amplificación se ve favorecido enormemente al encontrarse en aglomerados con espacios de no más de 3 nm entre cada partícula (Huang *et al*, 2014).

Materiales y métodos

De manera inicial se prepararon sol-geles precursores de Sílica utilizando tetraetilortosilicato (TEOS) (Fluka, 98%) como alcóxido precursor y manteniendo una relación molar de 1:2:2:0.1 (TEOS: etanol: agua: ácido clorhídrico). Un precursor de Titania con tetraisopropóxido de titanio (TTIP) (Sigma Aldrich, 97%) como precursor y manteniendo una relación molar de 1:10.2:10.68 (TTIP: etanol: ácido acético). Ambos precursores se mezclaron de manera independiente a soluciones etánolicas de polivinilpirrolidona al 10% P/V y posteriormente incorporadas al proceso de electrohilado donde se optimizaron los parámetros de procesamiento (voltaje, distancia de trabajo, flujo de inyección) para la producción de fibras precursoras del soporte cerámico. Posteriormente las fibras fueron sometidas a un tratamiento térmico para la eliminación de la materia orgánica y obtención de fibras cerámicas. El tratamiento siguió una rampa de calentamiento de 200°C por dos horas

Química de Materiales(QMAT)

(2°C/min), seguido de dos horas a 500°C (5°C/min), dos horas a 600°C (5°C/min), dos horas a 800°C (5°C/min) y finalmente a 1000°C durante dos horas (10°C/min). La evolución térmica del compuesto fue evaluada en sus distintas etapas a través de espectroscopia infrarroja y difracción de rayos X.

De manera simultánea se sintetizaron nanopartículas de plata a partir de una disolución de nitrato de plata 10mM a lo que se le agregó ácido gálico disuelto en una décima parte del volumen total manteniendo una relación molar de 1:29.5 (nitrato de plata: ácido gálico). Inmediatamente después de adicionar el ácido gálico se ajustó el pH a 10 utilizando hidróxido de amonio concentrado. La solución fue caracterizada mediante espectroscopia UV-Visible y dispersión dinámica de luz.

Posteriormente la fibra calcinada fue fijada en un vidrio ITO conductor y acoplada al cátodo de una celda electroquímica con un ánodo de plata pura. La muestra fue sumergida en la solución de nanopartículas a 60°C y se aplicó un voltaje de 1 volt durante 2 minutos utilizando una fuente de corriente directa. La fibra fue evaluada mediante microscopia electrónica de barrido antes y después del proceso de dopaje con nanopartículas de plata.

Resultados y discusión.

Mediante el uso de la espectroscopia infrarroja fue posible seguir la evolución térmica del compuesto como se muestra en la figura 1-a. El espectro infrarrojo del compuesto comienza mostrando vibraciones correspondientes a los grupos funcionales característicos del polímero utilizado en las mezclas precursor.

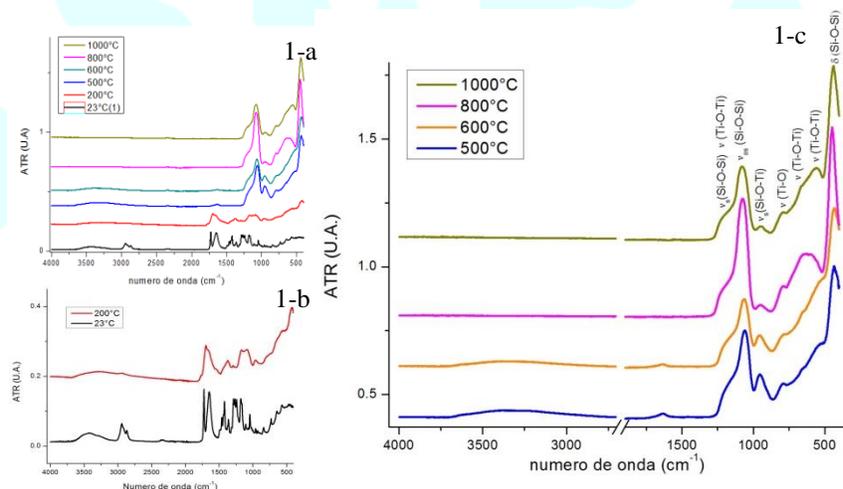


Figura 1: Espectros Infrarrojos de la evolución térmica del compuesto, (1-a) evolución térmica desde 23°C hasta 1000°C, (1-b) descomposición térmica del polímero orgánico, (1-c) evolución térmica de la sílica y titanía dentro del soporte cerámico

En la figura 1-b se muestra el espectro ampliado del compuesto a 23°C y 200°C, en él se pueden observar las bandas características del polímero PVP. La disminución de las bandas características está relacionada con el rompimiento de la cadena de carbono del polímero ya que la polivinilpirrolidona comienza a descomponerse a los 180°C (Du *et al*, 2006). A partir de los 500°C se observa (figura 1-c) la aparición de las bandas correspondientes a los enlaces Si-O (1220 cm⁻¹, 800 cm⁻¹, 1080 cm⁻¹, 460 cm⁻¹) (Choi *et al*, 2004). Además se observa la aparición de bandas correspondientes a los enlaces Ti-O a 1080 cm⁻¹ y 880 cm⁻¹ y vibraciones de los enlaces Ti-O-Ti entre los 760cm⁻¹ y 460cm⁻¹ y Si-O-Ti a 940 cm⁻¹ (Seco *et al*, 2000).

Mediante análisis de difracción de rayos X se observó la presencia de los planos pertenecientes a las fases anatasa y rutilo de la titanía lo que se comprobó comparando dichos planos con las tarjetas cristalográficas correspondientes (figura 2).

Química de Materiales(QMAT)

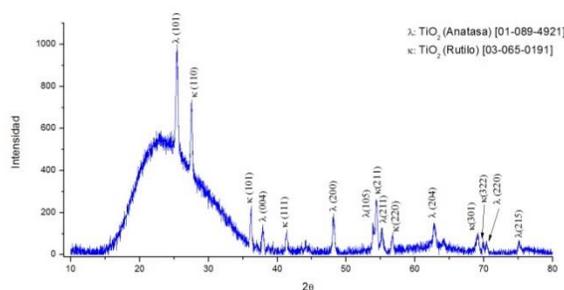


Figura 2: Patrón de difracción de rayos X del soporte Sílica-Titania, en él se observa la presencia de dos fases cristalinas de la Titania: Rutilo y Anatasa

Finalmente el soporte cerámico fue analizado mediante microscopía electrónica de barrido, se observó que a 800°C las fibras poseían una morfología uniforme con orientación y un diámetro promedio de 223 nm \pm 90nm previo al dopaje con plata figura 3-a, además se realizó un análisis microelemental (figura 3-c) con lo que se comprobó la composición del soporte. Posterior al electrodepósito de las nanopartículas se observó mediante MEB la deposición exitosa de las nanopartículas de plata sobre la fibra cerámica.

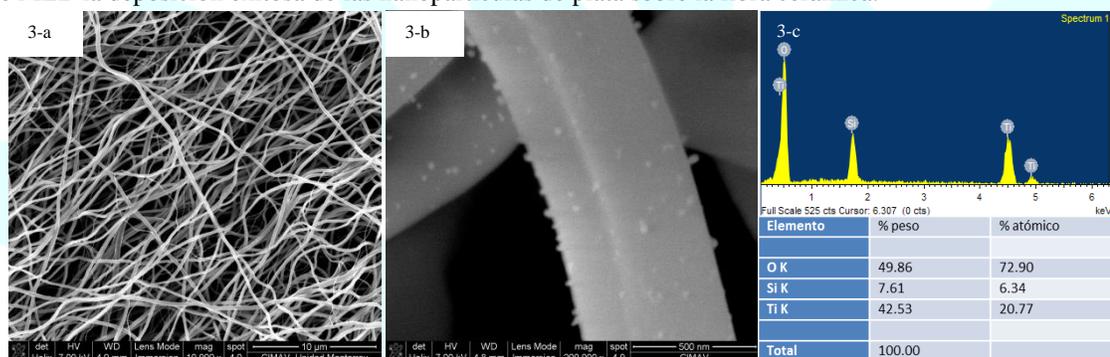


Figura 4: micrografía de las fibras cerámicas después del tratamiento a 800°C, 10,000x (3-a), fibra cerámica dopada con nanopartículas de plata por electrodeposición, 200,000x (3-b), análisis micro elemental del soporte cerámico (3-c).

Conclusión

A través del acoplamiento del proceso de sol-gel a la técnica de electrohilado y un tratamiento térmico ha sido posible generar fibras cerámicas de Sílica-Titania con un diámetro promedio de 223nm \pm 90nm, la composición del soporte fue corroborada mediante un microanálisis elemental y la evolución térmica se pudo seguir mediante análisis de espectroscopia infrarroja. Utilizando microscopía electrónica de barrido se comprobó que es posible dopar el soporte cerámico con nanopartículas de plata utilizando métodos electroquímicos, generando así nanoestructuras de plata un diámetro promedio de 30 nm \pm 7nm. Con lo que se concluye que el soporte se encuentra listo para ser evaluado como un sustrato activo para SERS.

Bibliografía

- Aga, D. (2007)** "Fate of pharmaceuticals in the environment and in water treatment systems" CEC Press, Estados Unidos 408 pag
- Ascolani, J. (2012)** nanoestructura plasmónicas para SERS, estudio de las propiedades fundamentales y su aplicación para la detección de glifosfato. (Tesis de Maestría), Universidad nacional de Cuyo, instituto Balseiro, Argentina
- Choi, S.;** Chu, B.; Lee, S.; Lee, S.; Soon, S.; Hun, S.; Kyo, J. (2004), "Titania-doped silica fibers prepared by electrospinning and sol-gel process". Journal of sol-gel science and thechnology, núm 30, pág 215-221-

Química de Materiales(QMAT)

Du, Y.; Yang, P.; Mou, Z.; Hua, N.; Jiang, L. (2006) “Thermal decomposition behaviors of PVP coated on platinum nanoparticles” *Journal of applied polymer science*, vol 99, pág 23-26.

Fleischmann, M.; Hendra, J; McQuillan, A. (1974) “Raman spectra of pyridine adsorbed on a silver electrode” *Chemical physics letters*, Vol 26, núm 2. Pág 163- 166

Gajaraj, S.; Fan, C.; Lin, M.; Hu, Z. (2013) “Quantitative detection of nitrate in water and wastewater by surface-enhanced Raman spectroscopy” *Environ monit asses* Num 185, pág 5673-5681

Huang, Z.; Meng, G; Huang, Q; Chen, B; Zhou, F; Hu, X; Qian, Y; Tang, H; Han, F; Chu, Z. (2014) “polyacrylic acid sodium salt film entrapped Ag nanocubes as molecule traps for SERS detection” *nano research*, vol 7, núm 8, pág 1177-1187.

McNay, G.; Eustace, D; Smith W, Faulds, ; Graham, D. (2011) “Surface-enhanced Raman Scattering (SERS) and surface-enhanced resonance Raman scattering: A review of applications ” *appl spectroscopy*, vol 65 No 8 pag 825-837

Seco, M.; Goncalves, C.; Almeida, R. (2000) “Densification of Hybrid silica-titania sol-gel films studied by ellipsometry and FTIR” *Material science and engineering*, vol B76, pág, 193-199



SOCIEDAD QUÍMICA DE MÉXICO, A.C.

“La química nos une”

otorga la presente

Constancia

a

Héctor Andrés Martínez Máynez, Dr. Simón Yobanny Reyes López, Dra. Ana María Arizmendi Morquecho
por su participación presentando el Trabajo Estudiantil en Modalidad Cartel titulado

Obtención de soportes Sílica-Titania-plata para amplificación de señales en espectroscopia Raman.

QMAT-E3-C

en el marco de las actividades del

50° Congreso Mexicano de Química y
34° Congreso Nacional de Educación Química
Querétaro, 2015

7 al 10 de octubre de 2015

Dr. Benjamin Velasco Bejarano
Presidente Nacional Electo
Sociedad Química de México, A.C.

Dra. Teresa García Gasca
Presidente Local
Congresos 2015

M.S.P. Sergio Pacheco Hernández
Presidente Local
Congresos 2015