



# UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MÉXICO

---

---

## FACULTAD DE QUÍMICA

**“Modificación del tamaño y de la forma de nanopartículas mono y bimetálicas de oro y plata inducida por láser, obtenidas mediante un método biológico”**

## TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE

**MAESTRA EN CIENCIA DE MATERIALES**

PRESENTA

**Q. Adriana Rico Moctezuma**

Dirigida por: Dr. Alfredo Rafael Vilchis Nestor  
Dr. Víctor Sánchez Mendieta  
Dr. M. Ángel Camacho López



Toluca de Lerdo, México.

Junio, 2013



**Universidad Autónoma del Estado de México**  
**UAEM**

3er. oficio de Evaluación de  
Grado  
179/2013

Toluca, México  
16 de mayo de 2013

**P. de Maestría en Ciencia de Materiales Adriana Rico Moctezuma**  
**Facultad de Química, UAEM**  
**Presente**

La que suscribe Directora de la Facultad de Química, dependiente de la Universidad Autónoma del Estado de México, comunica a Usted que el Jurado de su Evaluación de Grado estará formado por:

Dr. Miguel Angel Camacho López  
**PRESIDENTE**

Dr. Alfredo Rafael Vilchis Nestor  
**SECRETARIO**

Dr. Demetrio Mendoza Anaya  
**PRIMER VOCAL**

Dr. Raúl Alberto Morales Luckie  
**SEGUNDO VOCAL**

Dr. Oscar Fernando Olea Mejía  
**TERCER VOCAL**

Dr. Víctor Sánchez Mendieta  
**SUPLENTE**

Dr. Jesús Angel Arenas Alatorre  
**SUPLENTE**

**FIRMA**

**ATENTAMENTE**  
**PATRIA, CIENCIA Y TRABAJO**  
**"2013, 50 Aniversario Luctuoso del Poeta Heriberto Enríquez"**

*Guadalupe Ofelia Santamaria Gonzalez*  
**M. en A.P. GUADALUPE OFELIA SANTAMARIA GONZALEZ**  
**DIRECTORA**



c.c.p. Archivo



**El presente trabajo de investigación se realizó bajo la dirección del Dr. en C. de M. Alfredo Rafael Vilchis Nestor, del Dr. en C. Víctor Sánchez Mendieta y del Dr. en C. Miguel Ángel Camacho López, en las instalaciones del Laboratorio de Nanomateriales Funcionales del Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable (CCIQS) UAEMéx-UNAM.**

---

***“Hay que hacer de la vida un sueño y de un sueño una realidad”***

**Pierre Curie**



# DEDICATORIA

A Dios, por regalarme la vida y con ella, millones de experiencias.

A mis padres y a mi hermano porque sin su amor no estaría en este lugar; sin su apoyo, nada de esto sería posible. Nunca habrá palabras suficientes para agradecerles.

A ti Carlos, por tu cariño y apoyo incondicional; por compartir una experiencia más de vida. A Paulina, que aún sin conocerla se ha convertido en el motor más importante de mi ser.

A mis amigos que siempre han estado a mi lado, en especial con quienes compartí este camino y quienes me han demostrado por años el valor de nuestra amistad.

Y a todos aquellos que no he mencionado pero que saben bien que a cada momento los llevo en mi pensamiento y en mi corazón.

---

# AGRADECIMIENTOS

- **A mis asesores Dr. Rafael Vilchis, Dr. Víctor Sánchez y Dr. Miguel Ángel Camacho por su apoyo para la realización de este trabajo de investigación.**
  - **Al Programa de la Maestría en Ciencia de Materiales, así como a mis profesores por los conocimientos compartidos.**
  - **Al CONACyT por el apoyo económico durante la realización de los estudios de Maestría.**
  - **Al Dr. Miguel Ávalos y al Dr. Nicolás Cayetano por su apoyo en la caracterización en TEM en el IPICyT.**
-

# ÍNDICE GENERAL

ÍNDICE GENERAL	I
ÍNDICE DE TABLAS	IV
ÍNDICE DE FIGURAS	V
ABREVIATURAS	X
RESUMEN	XIII
ABSTRACT	XIV

## CAPÍTULO 1. ANTECEDENTES

1.1 NANOCIENCIA Y NANOTECNOLOGÍA: CONCEPTOS GENERALES	1
1.2 CLASIFICACIÓN DE LOS NANOMATERIALES	4
1.2.1 Clasificación por dimensiones	4
1.2.2 Clasificación por morfología	4
1.2.3 Clasificación por composición	4
1.3 PROPIEDADES ÓPTICAS DE NANOPARTÍCULAS METÁLICAS	6
1.3.1 Absorción y Fotoemisión	8
1.3.2 Resonancia de Plasmón Superficial (SPR)	8
1.3.3 Efectos de tamaño	9
1.3.4 Efecto de la forma de las nanopartículas	14
1.3.5 Efecto del sustrato	20
1.4 MÉTODOS DE SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS METÁLICAS	21
1.4.1 Métodos químicos	21
1.4.2 Métodos físicos	24
1.4.3 Métodos biológicos	25

<b>1.5 NANOPARTÍCULAS BIMETÁLICAS</b>	28
<b>1.6 LÁSER</b>	37
1.6.1 Modificación de morfología por irradiación láser	38
<b>1.7 TÉCNICAS DE ANÁLISIS</b>	39
1.7.1 Espectroscopia de absorción electrónica UV-Vis	39
1.7.2 Microscopia Electrónica	42
1.7.2.1 Microscopia Electrónica de Transmisión	44
1.7.2.2 Principios básicos de la microscopia electrónica	47
1.7.2.2.1 Propiedad ondulatoria de los electrones	47
1.7.2.2.2 Enfoque electrostático y electromagnético	47
1.7.3 Láser de Nd:YAG	48
<b>CAPÍTULO 2. DESARROLLO EXPERIMENTAL</b>	
<b>2.1 MATERIAL Y REACTIVOS</b>	51
<b>2.2 SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS MONOMETÁLICAS DE ORO EMPLEANDO EXTRACTO ACUOSO DE <i>Camellia sinensis</i></b>	51
2.2.1 Preparación del extracto acuoso de <i>C. sinensis</i>	51
2.2.2 Preparación de soluciones de $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	52
2.2.3 Proceso de síntesis de Nanopartículas de Oro usando extracto acuoso de <i>C. sinensis</i>	53
<b>2.3 SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS MONOMETÁLICAS DE PLATA</b>	54
2.3.1 Preparación del extracto acuoso de <i>Opuntia ficus-indica</i>	54
2.3.2 Preparación de la solución acuosa de $\text{AgNO}_3$	55
2.3.3 Proceso de síntesis de Nanopartículas de Plata usando extracto acuoso de <i>O. ficus-indica</i>	55
<b>2.4 SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS BIMETÁLICAS Au/Ag</b>	57

<b>2.5 TÉCNICAS EXPERIMENTALES</b>	59
2.5.1 Análisis por Espectroscopia UV-Vis	59
2.5.2 Análisis por Microscopia Electrónica de Transmisión (MET)	59
2.5.3 Irradiación con láser de Nd:YAG	60
<b>CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS</b>	
3.1 OBTENCIÓN DE NANOPARTÍCULAS MONOMETÁLICAS DE Au	61
3.2 OBTENCIÓN DE NANOPARTÍCULAS MONOMETÁLICAS DE Ag	69
3.3 OBTENCIÓN DE NANOPARTÍCULAS BIMETÁLICAS Au/Ag	77
3.4 EFECTO DE LA IRRADIACIÓN CON LÁSER SOBRE LAS NANOPARTÍCULAS MONOMETÁLICAS DE Au, DE Ag Y BIMETÁLICAS Au/Ag	92
<b>CAPÍTULO 4. CONCLUSIONES</b>	103
<b>BIBLIOGRAFÍA</b>	106
<b>ANEXO</b>	110

## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Características ópticas de matrices en láseres de Nd	49
Tabla 2. Composición volumétrica de las soluciones finales de nanopartículas de oro	54
Tabla 3. Composición volumétrica de las soluciones de nanopartículas de Ag	56
Tabla 4. Volúmenes de las soluciones de nanopartículas bimetálicas Au/Ag y sus respectivas relaciones volumétricas	58

# ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Diagrama del intervalo en el cual se presentan las nanopartículas	3
Figura 2. Comparación de la estructura de la banda electrónica de un material metálico y un semiconductor	7
Figura 3. Descripción esquemática de los desplazamientos de la nube electrónica en nanopartículas bajo el efecto de una onda electromagnética	12
Figura 4. Ilustración de las distintas formas posibles de nanoestructuras	15
Figura 5. Mecanismo de obtención de semillas monocristalinas	17
Figura 6. Efecto de la forma en la banda de SPR	18
Figura 7. Modos de distribución de cargas en un cubo	19
Figura 8. Efecto del sustrato en NPs cúbicas de Ag	27
Figura 9. Representación esquemática de algunos posibles patrones de combinación en nanopartículas bimetalicas	29
Figura 10. Evolución del espectro de absorción de nanopartículas bimetalicas	35
Figura 11. Espectro de absorción electrónica de nanopartículas de oro y plata	41
Figura 12. Diagrama de los componentes más importantes de un espectrómetro de absorción electrónica UV-Vis	42
Figura 13. Esquema de un Microscopio Electrónico de Transmisión vs un Microscopio Óptico Convencional	46
Figura 14. Esquema de la preparación del extracto acuoso de <i>Camellia sinensis</i> .	52
Figura 15. Preparación de la solución acuosa de $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	52
Figura 16. Síntesis de nanopartículas de oro empleando extracto acuoso de C.	53

*sinensis* y  $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  como precursor metálico

Figura 17. Obtención del extracto acuoso de <i>Opuntia ficus-indica</i>	54
Figura 18. Preparación de la solución acuosa de $\text{AgNO}_3$ , $10^{-3}$ M	55
Figura 19. Obtención de nanopartículas de plata a partir de extracto acuoso de <i>O. ficus-indica</i> y solución acuosa $10^{-3}$ M de $\text{AgNO}_3$	56
Figura 20. Representación gráfica de la síntesis de nanopartículas bimetálicas Au/Ag	57
Figura 21. Espectro de UV-Vis de nanopartículas monometálicas de Au empleando 0.4 mL de <i>C. sinensis</i> en función del tiempo	62
Figura 22. Espectro de UV-Vis de nanopartículas monometálicas de Au en función del tiempo, utilizando 1 mL de <i>C. sinensis</i>	64
Figura 23. Espectro UV-Vis de la obtención de nanopartículas monometálicas de Au en función del volumen de extracto acuoso de <i>C. sinensis</i>	65
Figura 24. Nanopartículas de Au sintetizadas con 0.4, 0.6, 0.8 y 1 mL, respectivamente, de extracto acuoso de <i>C. sinensis</i> a 24 horas de reacción	66
Figura 25. Micrografías de NP's de Au sintetizadas con 0.8 mL de extracto acuoso de <i>C. sinensis</i> a 24 horas de reacción	68
Figura 26. Patrón de difracción de electrones de área selecta de nanopartículas de Au sintetizadas con 0.8 mL de extracto acuoso de <i>C. sinensis</i> a 24 h de reacción	69
Figura 27. Nanopartículas de plata sintetizadas con diferentes volúmenes de extracto acuoso de <i>O. ficus-indica</i> (1-10 mL) a 30 minutos de reacción	70
Figura 28. Espectro UV-Vis de la síntesis de nanopartículas de Ag a 24 horas de reacción, en función de la cantidad de extracto acuoso de <i>O. ficus-indica</i>	71
Figura 29. Espectro de absorción UV-Vis de Ag NP's sintetizadas con 1 mL de extracto	

acuoso de <i>O. ficus-indica</i> en función del tiempo	72
Figura 30. Espectro de UV-Vis de nanopartículas de Ag sintetizadas con 10 mL de extracto acuoso de <i>O. ficus-indica</i> en función del tiempo	73
Figura 31. Espectro comparativo de la formación de la banda de SPR de nanopartículas de Ag en función de la cantidad de extracto acuoso de <i>O. ficus-indica</i>	74
Figura 32. Micrografías de TEM de nanopartículas de plata empleando 1 mL, 5 mL y 10 mL de extracto acuoso de <i>O. ficus-indica</i> a 24 horas de reacción; histograma de frecuencia del tamaño de las nanopartículas de Ag obtenidas con 1 mL de extracto de <i>O. ficus-indica</i>	76
Figura 33. Espectro de UV-Vis de nanopartículas bimetálicas Au/Ag obtenidas con 0.8 mL de extracto de <i>C. sinensis</i> y 2 mL del extracto de <i>O. ficus-indica</i> en una relación volumétrica 0.5:1.5 en función del tiempo	78
Figura 34. Micrografías de nanopartículas bimetálicas Au/Ag obtenidas con 0.8 mL de extracto de <i>C. sinensis</i> y 2 mL del extracto de <i>O. ficus-indica</i> en relación volumétrica 0.5:1.5 a 24 horas de reacción	80
Figura 35. Micrografías de HRTEM de nanopartículas bimetálicas Au/Ag en una relación volumétrica 0.5:1.5 a 24 horas de reacción	82

Figura 36. Micrografías obtenidas por STEM de nanopartículas bimetálicas Au/Ag obtenidas con 0.8 mL de <i>C. sinensis</i> y 2 mL de <i>O. ficus-indica</i> a 24 horas de reacción en una relación volumétrica 0.5:1.5	83
Figura 37. Espectro de UV-Vis de nanopartículas bimetálicas de Au/Ag sintetizadas empleando 1 mL de Solución A y 1 mL de Solución B	84
Figura 38. Micrografías de nanopartículas bimetálicas Au/Ag sintetizadas en una relación volumétrica 1:1, a 24 horas de reacción	86
Figura 39. Micrografía de HRTEM de nanopartículas bimetálicas Au/Ag en relación volumétrica 1:1 a 24 horas de reacción	87
Figura 40. Espectro UV-Vis de nanopartículas bimetálicas de Au/Ag obtenidas al mezclar 1.5 mL de Solución A y 0.5 mL de Solución B, en función del tiempo	88
Figura 41. Micrografías de STEM de nanopartículas bimetálicas Au/Ag en relación volumétrica 1.5:0.5 a 24 horas de reacción	90
Figura 42. Gráfico comparativo de los sistemas de nanopartículas monometálicas de Au, monometálico de Ag y bimetálico de Au/Ag en relación volumétrica 0.5:1.5 a 24 horas de reacción	91
Figura 43. Espectro de absorción UV-Vis comparativo de nanopartículas de Au sintetizadas con 0.8 mL de extracto acuoso de <i>C. sinensis</i> a 24 horas de reacción antes de irradiarlas con un láser de pulsos de Nd:YAG y después de 15 minutos de irradiación	93

Figura 44. Micrografías de TEM de nanopartículas de oro sintetizadas con 0.8 mL de extracto acuoso de <i>C. sinensis</i> a 24 horas de reacción después de ser irradiadas por el láser de pulsos de Nd:YAG durante 15 minutos	94
Figura 45. Espectro de absorción UV-Vis de nanopartículas de Ag sintetizadas con 2mL de extracto acuoso de <i>O. ficus-indica</i> a 24 horas de reacción antes de la irradiación con láser y después de ser irradiadas durante 15 minutos	95
Figura 46. Micrografías de NPs de Ag obtenidas con 2mL de <i>O. ficus-indica</i> a 24 horas de reacción después de ser irradiadas durante 15 min por el láser	97
Figura 47. Espectro de absorción UV-Vis de nanopartículas bimetálicas de Au/Ag en relación volumétrica 1:1 a 24 horas de reacción antes de la irradiación con láser y después de ser irradiadas durante 20 minutos	98
Figura 48. Micrografías de TEM de nanopartículas bimetálicas de Au/Ag (1:1) a 24 horas de reacción después de ser irradiadas durante 20 minutos por el láser	99
Figura 49. Espectro de absorción UV-Vis de nanopartículas bimetálicas de Au/Ag sintetizadas en relación volumétrica 1.5:0.5 a 24 horas de reacción antes de la irradiación con láser y después de ser irradiadas con el láser durante 20 minutos	101
Figura 50. Micrografías de TEM de nanopartículas bimetálicas de Au/Ag obtenidas con 1.5 mL de Solución A y 0.5 mL de Solución B a 24 horas de reacción después de ser irradiadas durante 20 minutos por el láser	102

# ABREVIATURAS

Au	Oro
Ag	Plata
UV-Vis	Ultravioleta visible
TEM	Microscopia Electrónica de Transmisión
Nd:YAG	Neodimio-Granate Itrio-Aluminio
<i>C. sinensis</i>	<i>Camellia sinensis</i>
<i>O. ficus-indica</i>	<i>Opuntia ficus-indica</i>
s.	siglo
m	metro
nm	nanómetro
0D	Cero dimensiones
1D	Una dimensión
2D	Dos dimensiones
3D	Tridimensional
SPR	Resonancia de Plasmón Superficial
A	Absorbancia
ec.	ecuación
D	Longitud de camino óptico
$\Gamma_{ext}(\lambda)$	Coefficiente de extinción
$f$	Numero de partículas por unidad de volumen
$C_{abs}(\lambda)$	Coefficiente de absorción
$C_{sca}(\lambda)$	Coefficiente de dispersión
R	radio
$\lambda$	Longitud de onda
$f_n$	Volumen molar del metal
$\epsilon_m$	Constante dieléctrica del medio
$\epsilon_1$	Componente real de la constante dieléctrica
$\epsilon_2$	Componente imaginario de la constante dieléctrica
$a$	tamaño de la partícula
Fig.	figura
$\epsilon(\omega)$	Propiedades dieléctricas de un metal
$\omega_p^2$	Frecuencia de oscilación del plasmón
$\gamma$	Factor de amortiguamiento
N	Numero de cargas por unidad de volumen
e	carga del electrón
m	masa del electrón
NIR	Infrarrojo cercano
CT (1/8)	Cubo truncado 1/8
CT (1/6)	Cubo truncado 1/6
CT (1/4)	Cubo truncado 1/4

CT (1/3)	Cubo truncado 1/3
OC (1/2)	Octaedro ½
ICO	Icosaedro
OC	Octaedro
<i>n</i>	Índice de refracción
NPs	Nanopartículas
Au <sup>+3</sup>	Ión aúrico
Au <sup>+1</sup>	Ión auroso
CTAB	Bromuro de cetil-trimetil amonio
Ni	Níquel
Ti	Titanio
Al	Aluminio
BiFeO <sub>3</sub>	Ferrita de bismuto
<i>et al.</i>	<i>et alii</i> "y otros"
<i>B. casei</i>	<i>Bacillus casei</i>
sp.	sporum
HAuCl <sub>4</sub>	Ácido tetracloroaúrico
ZnS	Sulfuro de zinc
ZnSO <sub>4</sub>	Sulfato de zinc
CdS	Sulfuro de cadmio
Cd	Cadmio
Ag <sup>0</sup>	Plata metálica
SiO <sub>2</sub>	Dióxido de silicio
Co	Cobalto
Pt	Platino
Pd	Paladio
Cu	Cobre
u.a	unidades arbitrarias
Ag <sup>+1</sup>	Ión plata
AuCl <sub>4</sub> <sup>-</sup>	Ión tetracloroaurato
Hz	Hertz
J	Joules
s	segundos
<i>T</i>	Transmitancia
<i>I<sub>0</sub></i>	Intensidad de la luz incidente
<i>I</i>	Intensidad de la luz transmitida
<i>log</i> <sub>10</sub>	logaritmo base 10
<i>c</i>	concentración de la muestra
<i>ℓ</i>	camino medio óptico
<i>α</i>	coeficiente de absorción
<i>ε</i>	absortividad molar
izq	izquierda
der	derecha
<i>n</i>	número de átomos, iones y moléculas
μm	micrómetros
SEM	Microscopia Electrónica de Barrido
TEM	Microscopia Electrónica de Transmisión

<i>r</i>	resolución
<i>sen</i>	seno
<i>n</i>	Índice de refracción
$\alpha$	Apertura angular del objetivo
mm	milímetro
kV	kilovolts
A	Amperes
m <sup>2</sup>	Metros cuadrados
torr	Torriceili
<i>m</i>	masa de la partícula
<i>v</i>	velocidad de la partícula
<i>h</i>	constante de Planck
V	aceleración de voltaje
<i>e</i>	carga del electrón
AgNO <sub>3</sub>	Nitrato de plata
H <sub>2</sub> O	Agua
NH <sub>4</sub> OH	Hidróxido de amonio
mL	mililitro
g	gramo
M	concentración molar (moles/L)
IPICT	Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica
ps	picosegundo
mJ	milijoule
cm	centímetro
min	minuto
cm <sup>2</sup>	centímetro cuadrado
h	hora
fcc	cúbica centrada en la cara
SAED	Difracción de electrones de área selecta
HRTEM	Microscopia Electrónica de Transmisión de Alta Resolución
SI	Sin Irradiar
Irr	Irradiadas

# RESUMEN

En este trabajo de investigación se presenta una alternativa de síntesis de nanopartículas monometálicas de oro, de plata y bimetálicas de Au/Ag a través del uso del extracto acuoso de *Camellia sinensis* y *Opuntia ficus-indica*; dicha síntesis es sencilla de reproducir, económica y amigable con el ambiente considerando los principios básicos de la Química Verde.

Primero se muestra la síntesis de nanopartículas monometálicas de oro, las cuales son sintetizadas con el extracto acuoso de *C. sinensis*; posteriormente, se presenta la síntesis de nanopartículas monometálicas de plata, empleando extracto acuoso de *O. ficus-indica*. Posteriormente, se presenta la ruta biosintética de nanopartículas bimetálicas de Au/Ag utilizando soluciones precursoras de nanopartículas monometálicas de Au y monometálicas de Ag, respectivamente, para dar como resultado las nanopartículas bimetálicas de Au/Ag. Asimismo, se presentan los resultados correspondientes a la caracterización de las nanopartículas obtenidas por medio de Espectroscopia de UV-Vis en función del tiempo, así como el efecto del volumen de extracto empleado para la síntesis y, por otro lado, se muestran las micrografías correspondientes al análisis por Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM).

Finalmente, se muestran los resultados correspondientes al cambio de la forma y tamaño de las nanopartículas monometálicas de Au, de Ag y bimetálicas de Au/Ag generado por la irradiación de las muestras con un láser pulsado de Nd:YAG.

## ABSTRACT

This research presents an alternative synthesis of monometallic nanoparticles of gold, silver and Au/Ag bimetallic using aqueous extract of *Camellia sinensis* and *Opuntia ficus-indica*, which is simple, economic and environmental friendly, although considering the basic principles of Green Chemistry.

The first part of the work shows the synthesis of monometallic gold nanoparticles, which are synthesized by aqueous extract of *C. sinensis*, followed by the synthesis of monometallic silver nanoparticles using aqueous extract of *O. ficus-indica*. Then the biosynthetic route for Au / Ag bimetallic nanoparticles is presented. The reaction was monitored by means of UV-Vis spectroscopy as a function of time as well as the effect of the volume of extract used for synthesis. On the other hand, shows the corresponding micrographs analysis by Transmission Electron Microscopy (TEM).

Finally, shows the results for the change in the shape and size of Au and Ag monometallic particles, as well as Au/Ag bimetallic nanoparticles generated by irradiating the samples with a pulsed laser of Nd: YAG.

# CAPÍTULO I

## ANTECEDENTES



## 1.1 NANOCIENCIA Y NANOTECNOLOGÍA: CONCEPTOS GENERALES

La ciencia de materiales a escala nanométrica, como una rama multidisciplinaria, comienza en 1963 con el término de Nanociencia introducido por Richard Feynman <sup>1</sup>; sin embargo, la existencia de estructuras funcionales nanométricas datan desde los inicios de la misma tierra; por ejemplo, el oro coloidal es el primer registro que tiene la humanidad de la existencia de un material a esta escala y data del s. IV ó del s. V a. C en Egipto y en China <sup>2</sup>. Ahora bien, la nanociencia trata del estudio de materiales en la escala nanométrica, la cual es considerada de 1 a 100 nm. Asimismo, la nanotecnología se encarga del diseño, la manipulación, caracterización, producción y aplicación de nanoestructuras, nanosistemas y nanodispositivos, entre otros <sup>3</sup>. Como bien se sabe, los materiales en la escala de los nanómetros presentan características muy diferentes a los materiales en bulto, o mejor conocidos como “bulk”; en otras palabras, las propiedades de las nanoestructuras se comportan de manera distinta que los elementos a mayor escala, presentando diferencias fisicoquímicas y eléctricas. Debido a lo anterior, los nanomateriales prometen una amplia gama de aplicaciones en diversas áreas, entre las cuales podemos mencionar la medicina, la biología, estudio de propiedades ópticas, magnéticas, catálisis y electrocatálisis ofreciendo así soluciones innovadoras y eficientes. Actualmente, la aplicación de los materiales nanométricos ha sido ya estudiada ampliamente en pigmentos, sensores, baterías, pilas de combustible, fármacos inteligentes, así como radiofármacos, transferencia de datos ultra-rápida <sup>4</sup>, almacenamiento de datos <sup>5</sup>, conversión de energía solar <sup>6</sup>, catálisis debido a la relación

superficie-volumen <sup>7</sup>, por lo que es de vital importancia poder manejar y controlar las características de las nanopartículas <sup>8</sup>.

Las nanopartículas se han clasificado de diferentes formas; una de dichas clasificaciones se debe a las dimensiones nanométricas del material, por ejemplo, de una dimensión, sin embargo, aunque no se cuenta con una nomenclatura estandarizada, únicamente para ser considerada como nanopartícula, por lo menos una de sus dimensiones debe de ser de  $10^{-9}$  m. Una partícula en el rango de los nanómetros se define como un objeto que se comporta como una unidad entera, en términos de transporte y propiedades. Asimismo, se debe conceptualizar la diferencia específica entre un material nanoestructurado y un nanomaterial, que como bien lo indica la palabra misma, el primero se refiere a un grupo de estructuras que conservan sus propiedades y conforman en conjunto un sistema manipulable a manera de morfologías de diversos tamaños, sustentadas en piezas nanométricas, mientras que el segundo es una unidad con propiedades particulares asociadas a su tamaño.

Debemos destacar que las propiedades de los nanomateriales están fuertemente relacionadas con sus características como tamaño, forma y el ambiente que las rodea, y este efecto se refleja considerablemente en la respuesta óptica y eléctrica, principalmente, de dichos materiales. Debido a la composición química de las nanopartículas que se sintetizan en este proyecto, nos enfocaremos, principalmente, a las propiedades de nanomateriales metálicos.

Los nanomateriales metálicos son una clase importante de materiales debido a sus singulares propiedades catalíticas <sup>9</sup>, ópticas <sup>7</sup>, magnéticas <sup>10</sup> y eléctricas <sup>11</sup>, entre otras; estas propiedades son consideradas como únicas debido, principalmente, a las diferencias que presenta la banda electrónica de un metal comparadas con la banda electrónica de un aislante <sup>9</sup>.

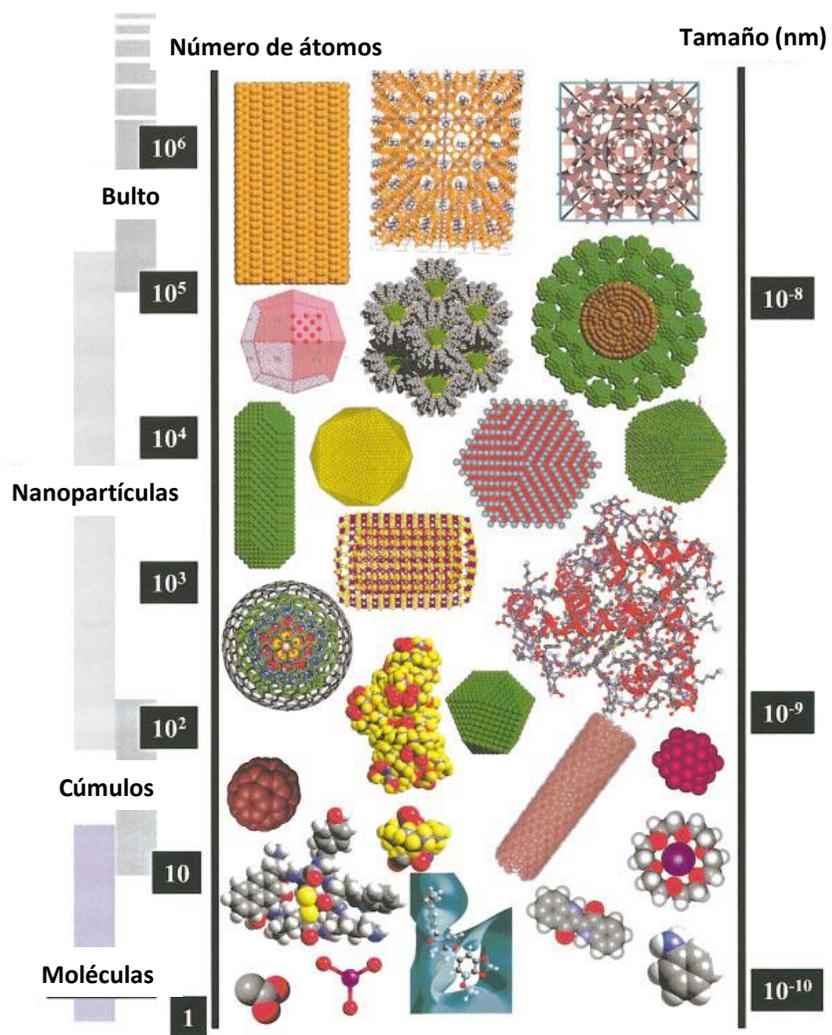


Figura 1. Diagrama del intervalo en el cual se presentan las nanopartículas. Del lado izquierdo se muestra el número de átomos y del lado derecho la escala del tamaño <sup>12</sup>.

## 1.2 CLASIFICACIÓN DE LOS NANOMATERIALES

A continuación se presenta a groso modo la clasificación más general de los nanomateriales, la cual se basa en dimensiones, morfología y composición.

### 1.2.1 Clasificación por dimensiones

Esta clasificación se basa primordialmente en el aspecto del material y en cuántas dimensiones en la escala nanométrica presenta, por lo cual se dividen en <sup>13</sup>:

- **0D ó Cero dimensiones:** un nanomaterial cero dimensional se define como aquél en el que todas sus dimensiones lineales tienen el mismo orden de magnitud, el cual no excede los 100 nm (nanopartículas).
- **1D ó Unidimensionales:** Se refiere a aquellos materiales en los que se presenta una sola dimensión en la escala de los nanómetros. Estos materiales por lo general son finas capas, películas o recubrimientos superficiales; por ejemplo: nanoalambres y nanotubos.
- **2D ó Bidimensionales:** Como su nombre lo indica, este tipo de materiales tienen dos dimensiones en la escala nanométrica; incluyen películas delgadas firmemente unidas a un sustrato o filtros con nanoporos.
- **3D ó Tridimensionales:** Son aquellos materiales constituidos por unidades nanométricas, por lo cual pueden presentar diferentes morfologías.

### **1.2.2 Clasificación por morfología**

La forma de un nanomaterial es de suma importancia para aplicaciones futuras, de esta manera, para clasificar las partículas nanométricas por su morfología se toman en cuenta tres características principales: la llanura de la partícula, su esfericidad y la relación entre su longitud y radio; las nanopartículas con elevada relación de longitud y radio incluyen a los nanotubos y nanoalambres, en el caso contrario, cuando la relación entre dichas variables es baja se incluyen las esferas, óvalos, cubos, prismas, entre otros <sup>13</sup>.

### **1.2.3 Clasificación por composición**

Por su composición se pueden clasificar en nanomateriales metálicos, semiconductores, óxidos metálicos y nanocompositos <sup>14</sup>.

Los nanomateriales metálicos son de suma importancia ya que presentan una gran variedad de propiedades ópticas, electrónicas y magnéticas, esto debido a la estructura de la banda electrónica y las diferencias que presenta con un semiconductor, o con un aislante. Por otro lado, los semiconductores presentan interesantes propiedades ópticas y electrónicas relacionadas por lo general, con características que presenta el material en bulto, tales como estructura cristalina, estructura de la banda electrónica, energía de Fermi; además las propiedades ópticas de los semiconductores están relacionadas con las transiciones electrónicas, las cuales a su vez dependen de la estructura cristalina del material. Por otra parte, los óxidos metálicos tienen múltiples aplicaciones debido a que algunos de ellos son considerados como semiconductores, mientras que otros se comportan como aislantes. Por ultimo, los nanocompositos se refieren a materiales que se

constituyen de más de un tipo de material convencional, ya sea orgánico, inorgánico o biológico, o alguna otra mezcla de materiales con propiedades físicas y/o químicas diferentes <sup>14</sup>.

Asimismo, las nanopartículas pueden constituirse de un solo material o bien estar compuestas por más de un material; por lo general, las nanopartículas presentes en la naturaleza son aglomerados de materiales, por otro lado, aquellos nanomateriales que tienen un solo componente generalmente son sintetizados por el hombre. Los materiales simples a su vez se dividen en compactos y huecos, estos últimos pueden ser esféricos o nanotubos, mientras que los nanomateriales compuestos se presentan revestidos, encapsulado, en “código de barras”, entre otros <sup>13</sup>.

### **1.3 PROPIEDADES ÓPTICAS DE NANOPARTÍCULAS METÁLICAS**

Las propiedades ópticas de los nanomateriales metálicos están relacionados directamente con la estructura de su banda electrónica, por ejemplo, el borde de la banda electrónica se ve más afectada por confinamiento cuántico que un semiconductor y por lo tanto que un aislante, asimismo, el nivel de Fermi en un metal se encuentra en el centro de la banda, lo cual no ocurre de la misma manera en el caso del aislante y del semiconductor. La representación gráfica de las diferencias en la estructura de la banda electrónica de un metal y de un semiconductor se muestra en la Figura 2 <sup>14</sup>.

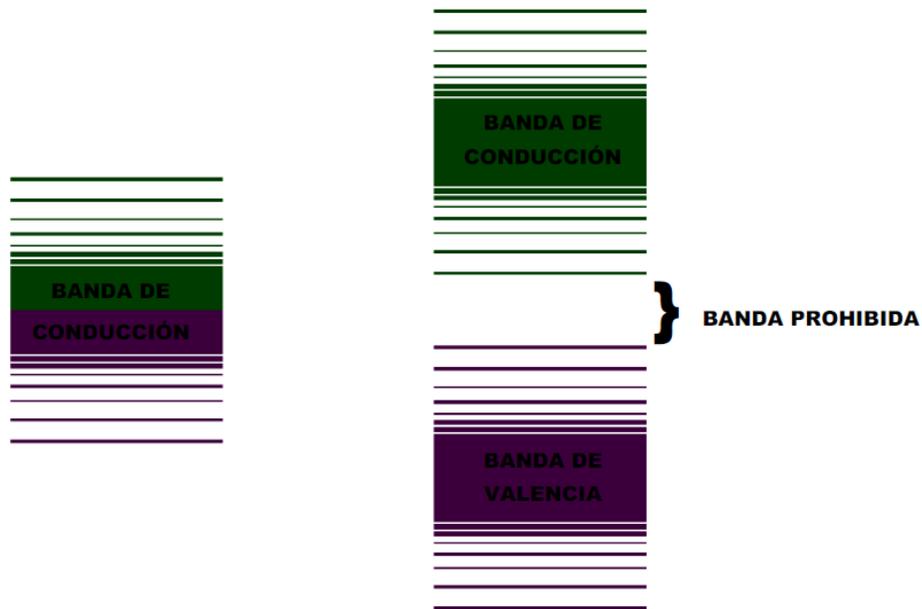


Figura 2. Comparación de la estructura de la banda electrónica de un nanomaterial metálico (izquierda) contra un nanomaterial semiconductor (derecha). El color morado representa los estados electrónicos ocupados y el verde, los estados electrónicos vacíos <sup>14</sup>.

En un material cristalino existen bandas de energía donde los electrones pueden moverse “libremente”, por el contrario, cuando los electrones en un material se encuentran restringidos a moverse en una región muy pequeña del espacio, se dice que están confinados y cuando esta región es tan pequeña que es comparable a la longitud de onda de De Broglie, entonces se empieza a observar el denominado confinamiento cuántico <sup>15</sup>. Así, los metales se ven menos afectados por el confinamiento espacial que los semiconductores en el mismo intervalo de tamaño <sup>14</sup>. Otra característica de los materiales nanométricos metálicos es el hecho de que sus propiedades ópticas son menos sensibles al efecto del tamaño y más sensibles a la forma, a diferencia de los aislantes y semiconductores en los cuales el efecto es el contrario, esto se debe a que el

comportamiento de las nanopartículas metálicas está determinada por las propiedades colectivas de los electrones de la banda de conducción.

Por otro lado, si comparamos un metal en bulto con una nanopartícula metálica podemos observar diferencias significativas en su reactividad química, estabilidad cinética y termodinámica, la interacción con el medio en el que se encuentran, cambios en la relajación electrónica y fonónica, todo esto influenciado de manera preponderante por la elevada relación superficie-volumen <sup>15</sup>.

### **1.3.1 Absorción y Fotoemisión**

Los nanomateriales metálicos, por lo general, presentan una fuerte absorción pero una débil fotoemisión o luminiscencia, este último caso se presenta principalmente cuando la foto-excitación es en la misma banda o en bandas de similar energía electrónica, el fenómeno puede cambiar cuando la excitación es entre bandas, sin embargo, la fotoluminiscencia en metales siempre será más débil que en los semiconductores o aislantes <sup>16</sup>.

### **1.3.2 Resonancia de Plasmón Superficial (SPR)**

La resonancia de plasmón superficial es un fenómeno causado por la oscilación colectiva de los electrones de la banda de conducción como respuesta a una radiación ejercida sobre esta a través de un campo eléctrico externo <sup>17</sup>.

En un experimento típico, en el que se analiza una muestra compuesta de nanopartículas dispersas en una matriz homogénea, la absorbancia está dada por,  $A$ ,

$$A(\lambda) = \log_{10}(e^{\Gamma_{ext}(\lambda)D}) \quad \text{ec 1}$$

donde,  $D$  es la longitud del camino óptico y  $\Gamma_{ext}(\lambda)$  es el coeficiente de extinción, el cual es dado por la suma de la dispersión y la absorción de la onda electromagnética que atraviesa la muestra <sup>14</sup>.

Existen casos en los que la interacción entre nanopartículas en un sistema es tan débil que puede ser ignorada, por lo que el coeficiente de extinción se calcula de la siguiente manera <sup>17</sup>:

$$\Gamma_{ext}(\lambda) = f[C_{abs}(\lambda) + C_{sca}(\lambda)] \quad \text{ec 2}$$

donde  $f$  es el número de partículas por unidad de volumen,  $C_{abs}(\lambda)$  es el coeficiente de absorción y  $C_{sca}(\lambda)$  coeficiente de extinción.

Las nanopartículas son demasiado grandes para emplear la teoría clásica electromagnética, sin embargo son demasiado pequeñas para depender de su forma o su tamaño, por lo tanto, cada punto de la nanopartícula puede ser descrito en términos de una función dieléctrica macroscópica tomando en cuenta la longitud de onda de la luz y, en algunos casos, del radio ( $R$ ) de la nanopartícula. Es importante señalar el trabajo de Gustav Mie quien estudió la radiación electromagnética dispersada por una esfera de radio arbitrario, homogénea, isotrópica y cuya respuesta óptica es lineal. La radiación incidente la supuso como una onda plana de longitud de onda arbitraria <sup>18</sup>. En la teoría de

Mie, los vectores de los campos eléctrico y magnético están dados por la relación  $(R/\lambda)$ . Para este caso se puede asumir que la absorción y la dispersión de la radiación electromagnética, en la nanopartícula, se encuentran en función de contribuciones multipolares <sup>19</sup>. Si el tamaño de la partícula es menor que la longitud de onda de la radiación incidente, la nanopartícula experimenta un campo que es espacialmente constante, pero con una fase que depende del tiempo, lo cual se conoce como límite quasi-estático; en este punto, se presenta un desplazamiento homogéneo de cargas en la esfera, dando lugar a una distribución de cargas en la superficie. Cuando la partícula es más grande, existe mayor distribución multipolar de cargas. En este caso, la partícula únicamente absorbe energía por la excitación de la SPR y la sección transversal de absorción puede calcularse empleando la teoría de Mie <sup>14</sup>:

$$C_{abs}(\lambda) = \frac{18\pi f_n \epsilon_m^{3/2}}{\lambda} \frac{\epsilon_2}{(2\epsilon_m + \epsilon_1)^2 + \epsilon_2^2} \quad \text{ec 3}$$

donde  $f_n$  es el volumen molar del metal,  $\epsilon_m$  es la constante dieléctrica del medio en el cual se encuentran inmersas las partículas,  $\epsilon_1$  y  $\epsilon_2$  son los componentes real e imaginario de la constante dieléctrica compleja del metal de la partícula con un radio  $R$  <sup>19</sup>. La teoría de Mie ha sufrido diversas modificaciones para ser aplicada a otras partículas, en estas modificaciones se incluye el efecto cuántico. Con la ecuación 3 podemos predecir la posición del plasmón de absorción para partículas metálicas esféricas.

El plasmón de resonancia superficial es característico para las partículas metálicas. En el caso de la Ag se centra alrededor de una longitud de onda de 400 nm y para el Au a

520 nm, generalmente, sin embargo esta longitud de onda puede desplazarse por cuestiones de tamaño, forma y medio dispersor, principalmente. Si el tamaño de la partícula es comparable o más pequeño que el camino libre medio de los electrones de la banda de conducción, las colisiones de dichos electrones con la superficie de la partícula son de suma importancia debido a que el camino libre medio disminuye en comparación con el del mismo metal en bulto dando como resultado un corrimiento de la banda de SPR a longitudes de onda menores; dicho desplazamiento se conoce como “blue-shifted”.

### **1.3.3 Efectos de tamaño**

Como se mencionó anteriormente, el coeficiente de extinción de nanopartículas metálicas tiene contribuciones de la absorción y de la dispersión electrónica. Ahora bien, se ha comprobado que el efecto de dispersión es mayor conforme aumenta el tamaño de la partícula, en el caso de nanopartículas de menos de 10 nm de diámetro, la dispersión puede ser despreciable.

Por otra parte, existen efectos fundamentales relacionados con el tamaño. A continuación se explican brevemente estos fenómenos.

#### **a) Absorción por resonancia de plasmón superficial**

Si el tamaño de la partícula es muy pequeña comparada con la longitud de onda del sistema ( $a \ll \lambda$ ), el desplazamiento de las cargas en una partícula esférica es homogénea, por lo que se describe como una distribución dipolar (Fig. 3), sin embargo cuando la esfera crece el desplazamiento de la nube de electrones con respecto al núcleo

ya no es homogénea, dando como resultado una distribución de carga en la superficie que ya no es dipolar, sino que el sistema se vuelve multipolar. Cuando se presenta este caso, el espectro de absorción muestra más de una resonancia y por lo tanto el espectro se hace más ancho y asimétrico <sup>18</sup>.

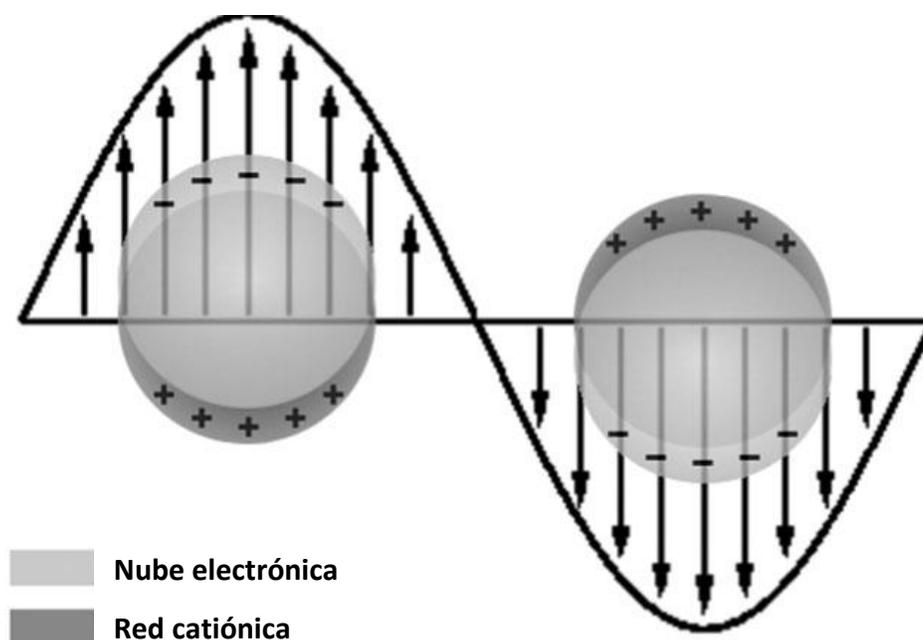


Figura 3. Descripción esquemática de los desplazamientos de la nube electrónica en nanopartículas bajo el efecto de una onda electromagnética <sup>20</sup>.

#### **b) Efecto del camino libre medio de los electrones**

Las propiedades físicas de los nanomateriales están regidas por las leyes de la mecánica cuántica, esto se debe a que la longitud de onda de los electrones en este tipo de sistemas se puede comparar con la longitud de onda de De Broglie, esto quiere decir que los estados electrónicos en un sistema de tamaño reducido con respecto a su tamaño original, dependerán de la forma y tamaño debido a un efecto de confinamiento. Ahora

bien, la función dieléctrica de los metales se puede describir tomando como base el modelo de Drude. En esta teoría se considera que en un medio neutro una nube de carga negativa gira alrededor de una carga positiva, la cual es inmóvil debido a que pesa más que la nube de carga negativa. Con base en funciones matemáticas y partiendo de la ecuación de movimiento de los electrones sujetos a un campo electromagnético externo que oscila a una determinada frecuencia, finalmente, estableció un modelo clásico que describe las propiedades dieléctricas de un metal, a partir de la siguiente ecuación <sup>14</sup>:

$$\varepsilon(\omega) = 1 + 4\pi N_x = 1 - \frac{4\pi N e^2}{m} \left( \frac{1}{\omega^2 + i\gamma\omega} \right) = 1 - \left( \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma\omega} \right) \quad \text{ec 4}$$

donde  $\omega_p^2 = \frac{4\pi N e^2}{m}$  es la frecuencia de oscilación del plasmón;  $\gamma$  es un factor de amortiguamiento debido a las colisiones entre las cargas del sistema y que a su vez está dado por el camino libre medio de los electrones,  $N$  es el número de cargas por unidad de volumen,  $e$  y  $m$  son la carga y masa del electrón, respectivamente. El factor  $\gamma$  está dado para la mayoría de los metales, sin embargo depende fuertemente del camino libre medio de los electrones, es por ello que cuando el tamaño de la partícula es menor que el camino libre medio, los electrones de la banda de conducción son dispersados por la superficie de la partícula ya que esta es finita y esto resulta en un camino libre medio menor al de un sistema macroscópico. Por lo anterior, se concluye que entre más pequeña sea la partícula mayor será la contribución del camino libre medio a la absorción.

### 1.3.4 Efecto de la forma de las nanopartículas

Así como el tamaño, la forma también juega un papel importante en el plasmón de superficie de las nanopartículas metálicas. Las nanopartículas metálicas pueden presentar diversas formas, dependiendo de distintos factores como la ruta de síntesis empleada para su obtención, la naturaleza y cantidad de agente reductor en el caso de la síntesis química o biológica, así como del ion metálico precursor, por lo cual se presentan formas simples como cúbica o esférica, pero también existen otras más complejas, tales como, icosaedros o decaedros con caras y vértices bien definidos, o bien, con vértices truncados.

También se sabe que los materiales nanométricos han cobrado gran interés debido a las fascinantes propiedades y aplicaciones complementarias, o incluso superiores a las que presentan el mismo material en bulto; sin embargo, se debe enfatizar que dichas propiedades se deben en gran medida a la forma de la nanopartícula, además de su tamaño. Por ello se han desarrollado diversas técnicas de síntesis, por ejemplo la litografía de nanoesferas, es un método físico de síntesis. Dicha técnica se basa en coloides esféricos de un mismo tamaño, los cuales se acomodan sobre una superficie plana formando una estructura hexagonal, dicha geometría hexagonal permitirá el acomodo específico de otras partículas o coloides en la siguiente etapa de la síntesis; posteriormente, el material deseado se evapora a través de la monocapa para llenar los espacios vacíos entre los coloides, dando lugar a la formación de pirámides del metal sobre el sustrato. Las dimensiones laterales de estas pirámides y la separación entre ellas se determinan por el tamaño de los coloides esféricos, mientras que la dimensión vertical, o bien, la altura dependen de la cantidad de material depositado sobre la monocapa <sup>21</sup>.

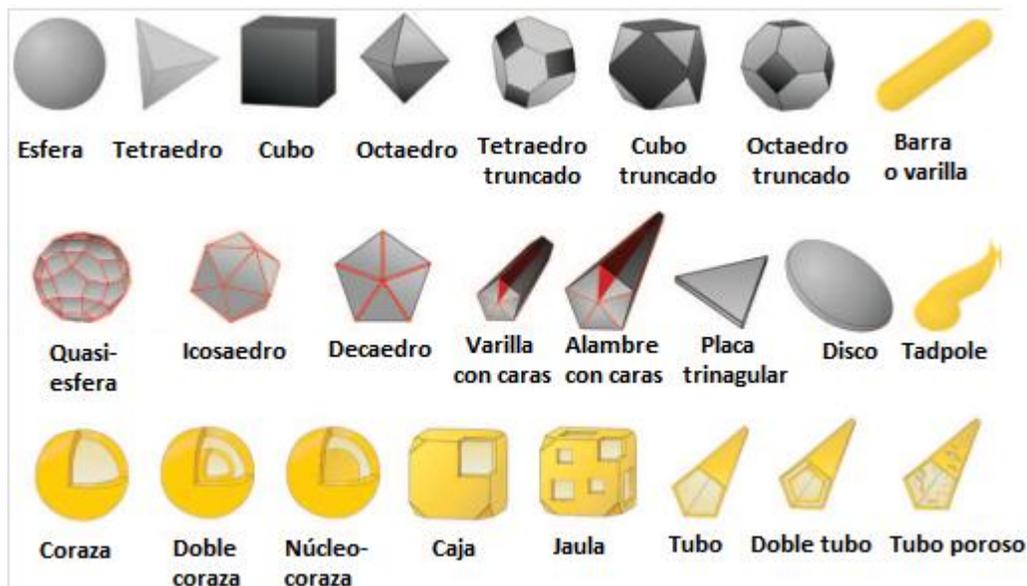


Figura 4. Ilustración de las distintas formas posibles de nanoestructuras <sup>21</sup>.

En la actualidad se sabe que la localización e intensidad de la banda del SPR de nanopartículas metálicas está íntimamente relacionada con la forma de la nanopartícula. En la mayoría de las rutas de síntesis la forma final exhibida por las nanopartículas depende fuertemente de la cristalinidad y estructura de la semilla inicial. En este caso, el empleo adecuado de iones inorgánicos puede controlar la forma de las semillas y de esta manera obtener nanoestructuras de la morfología deseada <sup>22</sup>. Asimismo, los agentes estabilizantes pueden controlar la dirección del crecimiento de la nanopartícula <sup>23</sup>.

El mecanismo exacto de nucleación involucrado en la síntesis de nanopartículas metálicas sigue sin conocerse en su totalidad debido a las pequeñas escalas de longitud y tiempo a las cuales se lleva a cabo, así como a la variedad de sistemas en los que puede tomar lugar, sin embargo se sabe que la forma de una semilla se determina

principalmente porque la cara preferencial que se forme debe ser aquella que requiera menor energía. La secuencia de las energías superficiales para las caras indexadas es  $\gamma_{\{111\}} < \gamma_{\{100\}} < \gamma_{\{110\}}$ <sup>24</sup>. La superficie de las semillas nanocristalinas más comunes (cubo truncado, tetraedro truncado y octaedro truncado) contienen una mezcla de caras  $\{111\}$  y  $\{100\}$ <sup>25</sup>. Se ha demostrado que a través de rutas de síntesis en solución para nanopartículas de oro o de plata, la estructura de una semilla (< 5 nm de dimensión) puede ser de caras múltiples, o bien, monocristalina, dando como resultado final una estructura nanométrica de la misma forma que la semilla de iniciación; si se desea obtener nanopartículas monocristalinas es necesario desaparecer las semillas que presentan múltiples caras, es por ello que Wiley y colaboradores<sup>26</sup> proponen un mecanismo para la obtención de semillas monocristalinas de plata, en el cual la primera etapa de la síntesis es empleando la sal del precursor metálico y un poliol, en este caso etilenglicol el cual se calienta, reduciendo así rápidamente el nitrato de plata, dando como resultado una mezcla de semillas de múltiples caras y monocristalinas (Fig. 4), posteriormente agregan una solución de cloruro (0.06 mM), aumentando la oxidación de la plata y de esta manera las semillas de caras múltiples se disuelven en unas cuantas horas, por lo cual, al final de este proceso únicamente existen semillas monocristalinas en el sistema.



Figura 5. Mecanismo de obtención de semillas monocristalinas <sup>26</sup>.

Por su parte, Murphy propone una síntesis química de nanoestructuras de oro y plata dirigidas en una sola dirección a través del uso de surfactantes; además analizan las propiedades del plasmón superficial de nanobarras concluyendo que cuando una esfera es elongada la banda de SPR está conformada a su vez por dos bandas: una de ellas corresponde al área transversal (eje más corto), mientras que la otra pertenece al área longitudinal. La primera siempre se encuentra en la misma posición, sin embargo la segunda puede sufrir un desplazamiento hacia el infrarrojo (corrimiento al rojo o red-shift) por el aumento de la longitud de la nanopartícula <sup>27</sup>.

Por otro lado, se reporta la síntesis química de nanopartículas de plata a través del uso de polioles en la cual se presentan formas bien definidas. En este caso, las nanopartículas sintetizadas pueden ser monocristalinas o bien de muchas caras (multipled twinned) dependiendo de la presencia o ausencia de un agente oxidante, en este caso el alcohol. Por lo cual se asume que el poliol actúa como agente estabilizante impidiendo el “libre” crecimiento de la semilla generada, dando lugar así a formas bien definidas <sup>28</sup>.

Para el caso de nanopartículas de tipo núcleo-coraza (core-shell) concéntricas de oro-plata, Halas reporta que la banda de SPR presenta un corrimiento de la región del espectro electromagnético del UV-Vis al Infrarrojo cercano (NIR) al controlar el diámetro de la partícula, o bien, el grosor de la coraza <sup>29</sup>.

Asimismo, se sabe que la interacción de las nanoestructuras con la radiación electromagnética se modifica dependiendo de la forma de la nanopartícula. En la figura 6, se muestra el coeficiente de extinción resultante de la interacción de la radiación electromagnética con nanopartículas de Ag de diferentes geometrías pero con un volumen equivalente al de una esfera de 4.5 nm de diámetro <sup>14</sup>.

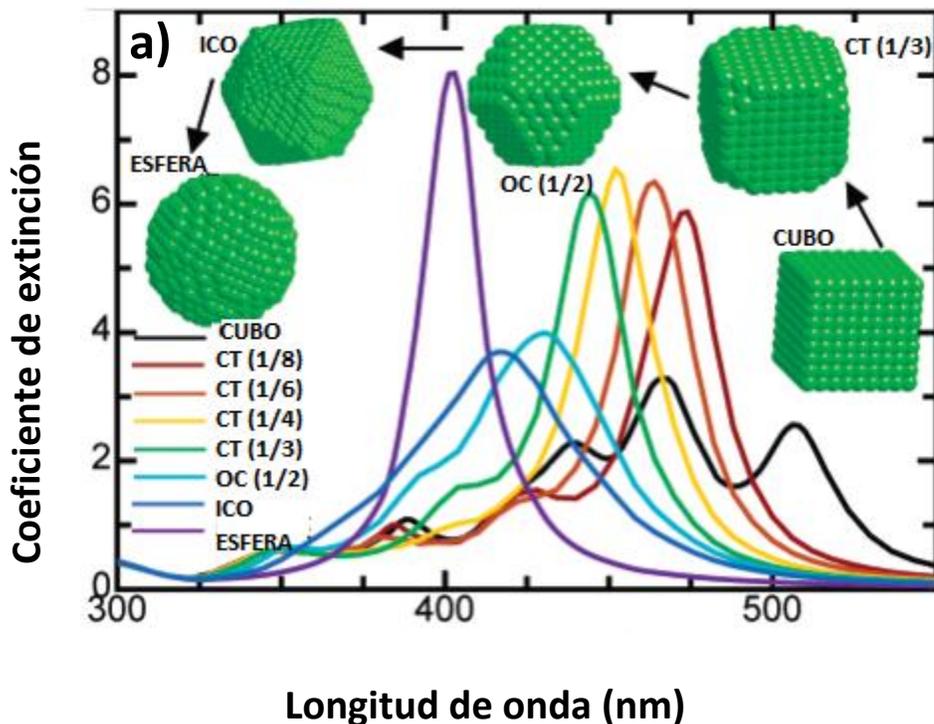


Figura 6. Efecto de la forma cubo truncado (TC), cubo octaedro (CO), icosaedro (ICO) y una esfera <sup>17</sup>.

Se sabe que los vértices ejercen un fuerte efecto sobre el SPR, esto se debe a que al interactuar con la luz, la distribución de las cargas en la partícula se puede presentar de distintas maneras; estas distribuciones son las responsables de los picos de absorción del sistema <sup>30</sup>. En la figura 7 se representan los modos de distribución de carga en un cubo; si se aumenta el tamaño del cubo las resonancias se mantienen, sin embargo la banda del plasmón superficial se ensancha y sufre un corrimiento a longitudes de onda mayores (red-shift) debido a los efectos de dispersión. Esto se debe a que el factor  $\gamma$ , asociado a la pérdida de energía por colisiones de las cargas obtiene un valor numérico pequeño conforme se aumenta el tamaño del nanocubo, dando lugar a mayor absorción de energía en el sistema, ensanchando la banda del plasmón superficial.

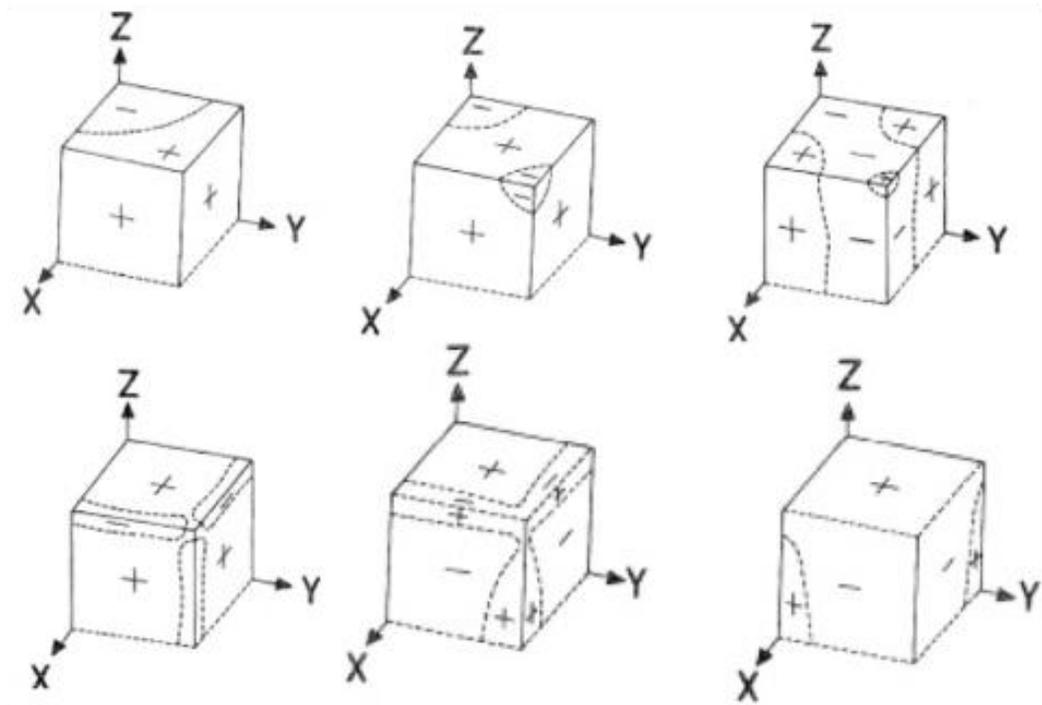


Figura 7. Modos de distribución de cargas en un cubo <sup>30</sup>.

### 1.3.5 Efecto del medio dispersor

Así como la morfología de la nanopartícula, el medio dispersor en el cual se encuentra inmersa la partícula también afecta el SPR. Por lo anterior, es importante considerar el hecho de que en la química coloidal, las nanopartículas metálicas se encuentran estabilizadas en el medio de dispersión. Si dos partículas se encuentran separadas a una pequeña distancia, estas pueden a su vez atraerse entre sí por fuerzas de Van Der Waals; cuando no existe ningún tipo de fuerza repulsiva que contrarreste, las partículas tienden a coagular y la dispersión es inestable. De esta manera se sabe que la estabilización de las nanopartículas en un medio coloidal, se da por dos mecanismos principales, que se describen brevemente a continuación <sup>17</sup>:

a) Estabilización electrostática: Se basa en la repulsión coulombica entre las partículas, la cual es causada por la doble capa eléctrica que se forma por los iones adsorbidos sobre la superficie de la partícula y los contraiones correspondientes. Si la fuerza que genera la doble capa es elevada, la repulsión electrostática tiene la capacidad de prevenir la aglomeración. Este mecanismo estabilizante es más efectivo en disolventes polares o con una elevada constante dieléctrica, como el agua, por ejemplo .

b) Estabilización estérica: Dicho proceso de estabilización se genera cuando el centro metálico se envuelve de una serie de capas de material que, por lo general, es voluminoso. Las moléculas que han sido adsorbidas proporcionan una barrera estérica, por lo que los centros metálicos están separados el uno del otro, evitando que se aglomeren y coalescan.

## 1.4 MÉTODOS DE SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS METÁLICAS

La síntesis de nanopartículas, en general, se puede dividir en dos grandes grupos: “top-down” y “bottom-up”. El primero emplea métodos de micro fabricación a partir de un material más grande, o bien, bulk; dentro de este grupo se encuentran las técnicas litográficas como el empleo de un haz de electrones o luz láser, por otra parte, las técnicas mecánicas son el molido seco o bien en solución, entre otras <sup>32-34</sup>. Por el contrario, la síntesis “bottom-up” aprovecha las características químicas de los materiales para generar un ensamblaje de átomos o moléculas del mismo, los ejemplos más destacados son la síntesis química, deposición química de vapor, ensamblaje inducido por láser, agregación coloidal, deposición y crecimiento en película, solo por mencionar algunos <sup>35,36</sup>.

Ahora bien, existen diversas rutas de síntesis para la obtención de nanopartículas metálicas; estos métodos de síntesis se clasifican principalmente en tres grupos: químicos, físicos y biológicos.

### 1.4.1 Métodos químicos

El método químico basado en una solución coloidal es el más popular y conveniente para la síntesis de nanopartículas, e incluso nanocristales de metales, semiconductores y aislantes. En este método se presentan dos pasos claves para la obtención de las nanopartículas, el primero es la nucleación inicial, posteriormente el crecimiento de la nanopartícula <sup>37</sup>. Con base en lo descrito por La Mer y Dinegar, la producción de coloides monodispersos requiere de una nucleación inicial seguida del crecimiento lento y controlado del núcleo ya existente <sup>38</sup>. El crecimiento de las partículas

es similar en la mayoría de los casos; la distribución inicial de tamaño está fuertemente determinada por el tiempo en el que se formó el centro de nucleación y comenzó el crecimiento de la nanopartícula. Si el crecimiento durante el periodo de nucleación es pequeño comparado con el crecimiento subsecuente, entonces las nanopartículas pueden tener una distribución de tamaño más uniforme <sup>39</sup>. Asimismo, en muchos sistemas, se presenta un segundo proceso de crecimiento denominado “Maduración de Ostwald”, en el cual, después de un tiempo, el número de nanopartículas decrece, mientras que el tamaño promedio de las nanopartículas existentes aumenta <sup>40</sup>. Ahora bien, la nucleación involucra una competencia entre la sobresaturación que da lugar a la cristalización, y la energía en la superficie de las nanopartículas que ocasiona la formación de una nueva fase. Para la formación de núcleos se necesita una alta saturación, una vez que ya existen los núcleos el crecimiento se da a saturaciones menores. La segunda etapa, que es la formación de los cristales implica el crecimiento del cristal a partir de la semilla de nucleación; dicha cristalización puede darse a temperatura constante (isotérmica), o concentración constante (isotónica).

En la síntesis química de nanoestructuras usualmente se lleva a cabo una reacción de reducción de iones metálicos con un agente reductor en solución y, por lo general, se obtienen nanopartículas esféricas. Para la formación de nanoestructuras más complejas como nanoesferas con el centro hueco, nanobarras, nanoalambres, nanoprismas, etcétera, se requieren metodologías más complejas empleando agentes estabilizantes o agentes reductores más agresivos o que, simplemente, den pie a la formación de otras estructuras. Uno de los métodos más sencillos y populares para la obtención de

nanopartículas de oro, es la síntesis desarrollada por Turkevich <sup>41</sup>, en la cual se parte de una solución de cloruro de oro ( $\text{Au}^{+3}$  ó  $\text{Au}^{+1}$ ) en ebullición a la cual se hace reaccionar con un agente reductor débil, en este caso citrato de amonio. En esta síntesis se obtienen nanopartículas con una distribución de tamaño monodispersa, de forma esférica en su mayoría, esto se debe a que, en muchos métodos químicos, se emplea además de un agente reductor, un agente estabilizante y el citrato de amonio empleado en la síntesis tiene esta doble función. Como es de esperarse, la síntesis de nanopartículas metálicas, aún en un método químico comienza por la nucleación o formación de pequeñas “semillas” para dar paso al crecimiento. En la etapa de crecimiento el estabilizante es de suma importancia ya que es este quien determina el tamaño y la forma de la nanopartícula. Por ejemplo, si el estabilizante es muy débil comparado con la reactividad del metal, entonces rápidamente se formarán nanocristales los cuales continuarán creciendo dando lugar a cristales muy grandes o pueden formarse agregados.

Asimismo, se han desarrollado metodologías en las cuales se busca primordialmente una forma preestablecida de las nanopartículas. Un ejemplo notable de este caso es la síntesis de nanobarras en presencia de bromuro de cetil-trimetil amonio (CTAB). El CTAB juega un papel primordial ya que es este estabilizante quien permite el crecimiento de la “semilla” inicial en una sola dirección, por lo cual los cristales crecen radialmente pero no en la dirección axial <sup>42</sup>.

### 1.4.2 Métodos físicos

Los métodos físicos empleados para la síntesis de nanopartículas hoy en día han perdido importancia, ya que aun cuando se pueden controlar características como forma y tamaño de las nanopartículas obtenidas, son métodos de síntesis muy caros debido a la energía que se requiere en el proceso de síntesis, o bien, por la inversión inicial que se debe hacer para la obtención del equipo. Sin embargo, aquí se enuncian algunos métodos. Por ejemplo, el debastado iónico ha sido reportado por Yacamán y colaboradores<sup>43</sup> para la obtención de nanopartículas monometálicas de Ni, Ti y Al, así como bimetálicas TiNi; en este caso se colocó la muestra en forma de disco de cada uno de los materiales, la cual se pega sobre un disco giratorio, para luego bombardearse con iones de argón, por lo que una parte del material es removida de la superficie, de esta manera las partículas del material se dispersan en todas las direcciones dentro de una cámara y finalmente, son recolectadas.

Otro método físico comúnmente empleado para la síntesis de nanopartículas es la mecano-síntesis, en el cual se emplea, la mayoría de las veces, un molino de perlas para pulverizar el precursor metálico, sin embargo este método requiere de mucha energía para llegar al tamaño de partícula deseado, tal como lo reportan Da Silva y colaboradores<sup>44</sup>, quienes obtuvieron nanopartículas de  $\text{BiFeO}_3$ , asimismo, mencionan que el tiempo de síntesis es en promedio mayor a 12 horas, dependiendo de las dimensiones deseadas, así como del material empleado.

Un método más común es la ablación láser, este método ha sido empleado para la síntesis de nanopartículas de óxido de cobre (II) y óxido de zinc <sup>45</sup>, así como para nanopartículas de oro <sup>46</sup> entre otros. Este proceso se basa en la irradiación con luz láser sobre la muestra metálica o del material que se quieren obtener las partículas nanométricas y por la elevada energía del láser, el material se “desgasta” hasta llegar a un intervalo nanométrico, este “desgaste” se debe al exceso de energía que se suministra, lo cual va generando diferentes fenómenos (evaporación, fusión) del material y este a su vez busca llegar a una forma termodinámica estable, por lo que se generan nanopartículas esféricas si es que el proceso no se detiene antes o se agrega algún tipo de estabilizante. Esta síntesis se puede llevar a cabo en solución o directamente sobre un sólido y a pesar de contar con las ventajas ya mencionadas su costo es elevado durante el proceso de síntesis como en la compra del laser.

### **1.4.3 Métodos biológicos**

Debido a las múltiples aplicaciones biológicas de las nanopartículas y a la creciente demanda social de generar materiales con el mínimo riesgo para el medio ambiente y para el mismo ser humano, se han desarrollado diversas rutas sintéticas empleando sistemas biológicos como agente reductor. El desarrollo de metodologías en las cuales se elimina el uso de disolventes tóxicos, agentes estabilizantes químicos, o bien, agentes reductores agresivos han hecho de estas biosíntesis métodos más económicos y amigables con el ambiente. Asimismo, los métodos biológicos se pueden clasificar en tres grupos con base en la naturaleza del agente reductor; en algunos casos se emplean organismos vivos como bacterias <sup>47</sup>, hongos <sup>48, 49</sup> y plantas *in vivo* o biomasa <sup>50</sup>.

En 1980, Beveridge y Murray<sup>51</sup> fueron los primeros en emplear la bacteria *Bacillus subtilis* para la síntesis de nanopartículas de oro, empleando como precursor metálico el  $\text{HAuCl}_4$ . Asimismo, la biosíntesis de nanopartículas metálicas ha cobrado gran importancia y desde sus inicios se han empleado diversas bacterias para la obtención de las mismas, tal es el caso de He<sup>52</sup>, quien en 2007 reportó la síntesis de nanopartículas de oro usando la bacteria *Rhodopseudomonas capsulata*. Más tarde, Balagurunathan y colaboradores reportan la síntesis de nanopartículas metálicas a partir del precursor metálico correspondiente y cepas de *Streptomyces viridogens*<sup>53</sup>. Ramanathan *et al.*<sup>54</sup>, desarrollaron una ruta de síntesis para la obtención de nanopartículas de plata usando *Morganella psychrotolerans* controlando la forma de las nanopartículas al controlar la cinética de crecimiento de la cepa. Otro resultado importante se presentó al emplear *B. casei* para sintetizar nanopartículas de oro y de plata, lo cual representa una vía de síntesis sencilla y económica, con una polidispersidad de tamaño de 10-50 nm, en este caso, la bacteria también actúa como agente reductor y estabilizante, además presenta un efecto anticoagulante lo que promete aplicaciones exitosas<sup>55</sup>. Finalmente, en el 2012, Attard *et al.*, sintetizaron nanopartículas de platino usando *Escherichia coli*<sup>56</sup>, con la finalidad de estudiar si las nanopartículas de platino presentan una superficie enantioselectiva y así aprovechar la reactividad superficial de la misma.

Por otro lado, se ha reportado la obtención de nanopartículas de oro usando el hongo *Thermomonospora* sp.<sup>57</sup> con una producción exitosa a partir de la sal metálica  $\text{HAuCl}_4$ , en este caso la reducción de los iones metálicos y la estabilización de las nanopartículas se da por un proceso enzimático generado por el mismo hongo. Por otra

parte, Botello Salinas *et al.*<sup>58</sup>, reportaron la síntesis de nanopartículas de ZnS empleando *Fusarium sp.* y la cepa B-1 a través de la reducción enzimática de ZnSO<sub>4</sub>. Moskvina y colaboradores demostraron que el hongo *Nostoc muscorum* permite la síntesis de nanopartículas de CdS debido a la resistencia que presenta dicho hongo al Cd<sup>59</sup>. De manera similar Ahmad *et al.*<sup>60</sup> sintetizaron nanopartículas de CdS en un intervalo de 5-20 nm con base en una reducción enzimática extracelular utilizando *Fusarium oxysporum*. Posteriormente Durán *et al.* utilizó esta misma cepa para obtener nanopartículas de Ag<sup>o</sup> con un tamaño de partícula entre 20 y 50 nm<sup>61</sup>.

Las plantas *in vivo*, o bien, el extracto de estas también han sido empleados como agentes reductores y, en la mayoría de los casos, como estabilizantes en la producción de nanopartículas metálicas; por ejemplo, se usa el extracto de *Aloe vera*<sup>62</sup> para la síntesis de nanopartículas de plata. Por otra parte, en años recientes se ha utilizado el extracto de las hojas de *Cassia auriculata*, la cual tiene propiedades antidiabéticas; en esta síntesis se obtuvieron nanopartículas de oro con una baja polidispersidad de tamaño (15-25 nm), las cuales se emplearán en tratamientos diabéticos<sup>63</sup>. El extracto acuoso de salvado de sorgo se ha utilizado para en la síntesis de nanopartículas monometálicas de hierro y de plata, obteniendo nanopartículas de plata cristalinas y esféricas de 10 nm, además se demostró que los polifenoles presentes en el extracto son los responsables de la reducción de los iones metálicos, así como de la estabilización de las nanopartículas sintetizadas<sup>64</sup>. Al analizar los resultados obtenidos de la biosíntesis, es evidente que esta ruta sintética de nanopartículas metálicas que emplea extractos de plantas como agentes reductores,

implica una simple y viable alternativa de procedimientos físicos y químicos para la obtención de materiales nanoestructurados.

### **1.5 NANOPARTÍCULAS BIMETÁLICAS**

En 1980, diversos investigadores encuentran propiedades únicas en nanopartículas bimetálicas o en compositos heterogéneos, los cuales presentan mayor eficiencia que sus análogos monometálicos o que sistemas homogéneos; asimismo, la combinación de las características de los componentes de estos nuevos materiales permiten la obtención de propiedades nuevas y únicas <sup>65</sup>, por lo cual la síntesis y caracterización de estos materiales cobra importancia a partir de dichos descubrimientos. Otra razón de suma importancia se debe a que sus propiedades físicas y químicas pueden ser controladas al variar la composición y el ordenamiento atómico, así como el tamaño del cluster. Al igual que otro tipo de nanopartículas bimetálicas, las nanoaleaciones permiten determinar la actividad catalítica de la nanopartícula, así como su reactividad química. Ahora bien, las nanoaleaciones también pueden ser clasificadas de acuerdo al tipo de mezcla u ordenamiento químico que presentan, así como su estructura geométrica. Son cuatro los principales patrones de mezclado en nanopartículas de tipo aleación <sup>66</sup>, las cuales se presentan en la figura 9.

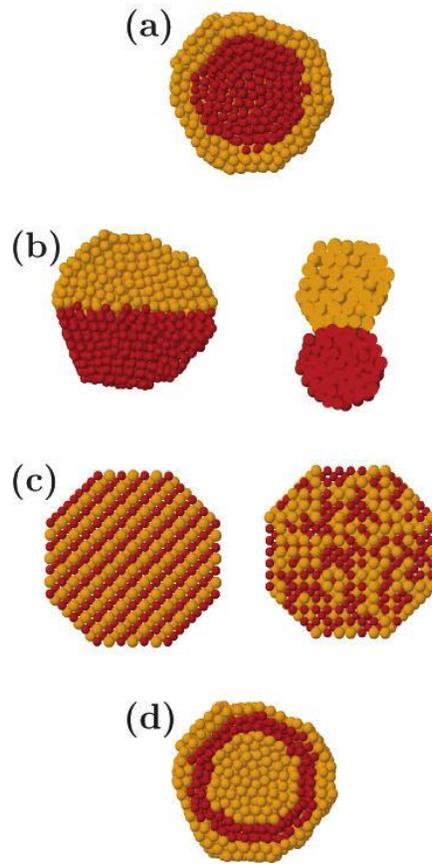


Figura 9. Representación esquemática de algunos posibles patrones de combinación: a) núcleo-coraza, b) sub cluster segregado, c) mezcla ordenada y aleatoria y d) tres capas <sup>66</sup>.

En este caso, la figura a) muestra una nanoaleación de tipo core-shell o núcleo-coraza, la cual consiste de una coraza de un tipo de átomo (B) alrededor del núcleo de otro tipo de átomo (A). Este patrón de mezcla es uno de los más comunes para muchos sistemas. Por otra parte, la figura b) representa una nanoaleación conformada por subclusters A y B, los cuales pueden compartir una interface mezclada, o bien, de solo unos cuantos enlaces A-B. Las nanoaleaciones de mezcla A-B (figura c) pueden tener un ordenamiento químico, o encontrarse aleatoriamente; las nanoaleaciones aleatorias son también conocidas únicamente como “aleaciones”, sin embargo, el termino no es apropiado, por lo cual se

les denomina nanopartículas mezcladas o intermezcladas. Finalmente, la figura d) es una nanoaleación de multicapas, la cual puede presentar alternancia entre sus componentes: A-B-A<sup>66</sup>.

Los factores que influyen en la segregación, en la mezcla y en el ordenamiento atómico en  $A_mB_n$  son los siguientes<sup>66</sup>:

- a) Las fuerzas relativas de enlace entre A-A, B-B y A-B. Si el enlace A-B es más fuerte que los otros dos, esto favorecerá la mezcla; por otro lado, la segregación se favorece cuando el enlace homoatómico es más fuerte y muchas veces este átomo tiende a ser el núcleo de la nanopartícula.
- b) La energía superficial del elemento en bulto, ya que el elemento con menor energía superficial tiende a segregarse como parte de la coraza, o bien, de la capa externa.
- c) Tamaño atómico relativo. Los átomos más pequeños tienden a ocupar el núcleo o centro de la partícula, especialmente en clusters icosaedrales, ya que el núcleo se encuentra bajo la presión de la capa externa permitiendo una mayor estabilidad.
- d) Transferencia de carga. La transferencia de electrones desde elementos menos electronegativos favorecen la mezcla y no la segregación.
- e) Afinidad por el ligante del surfactante o del grupo estabilizante.

Es así como a principios de la década de los 90's se comienzan investigaciones sobre la síntesis de nanopartículas semiconductoras conformadas por multicapas concéntricas con la finalidad de potencializar las propiedades conductoras de dicho

material; posterior a esta investigación científica se comenzó a usar el término “core-shell” (núcleo-coraza), para denominar a materiales con estas características conformacionales <sup>67</sup>. Por otro lado, también se han estudiado las propiedades de nanopartículas bimetálicas de tipo aleación, en las cuales ambos metales se encuentran mezclados de manera homogénea, pero en diferentes proporciones.

Al igual que en el caso de las nanopartículas monometálicas, las propiedades físicas y químicas de nanopartículas bimetálicas, tales como selectividad y actividad catalítica, propiedades eléctricas, ópticas, así como el punto de fusión de sus componentes se ven fuertemente afectadas por la forma de la nanopartícula, pero también depende la conformación, ya sea de tipo núcleo-coraza o aleación. Además, la sensibilidad de dichas nanopartículas a Espectroscopia Raman y el plasmón superficial del material están influenciados por efecto de morfología de la partícula <sup>68</sup>.

### **1.5.1 Síntesis de Nanopartículas Bimetálicas Núcleo-Coraza**

En la actualidad es posible la síntesis de nanopartículas núcleo-coraza de distintas geometrías como cúbica, hexagonal, prismas, octaedro, tubo, entre otras; sin embargo el mayor avance en el estudio de sus propiedades y caracterización es de las nanopartículas con geometría esférica.

Como bien se sabe, cada método tiene tanto ventajas como desventajas, sin embargo, para el caso particular de nanopartículas bimetálicas núcleo-coraza se ha comprobado que se obtienen mejores resultados si el núcleo (core) de la partícula se sintetiza a través de un método “top-down”, mientras que la coraza (shell) se obtiene por

medio de una síntesis “bottom-up”, esto basado en el gasto de energía que se requiere en cada método, así como en la precisión para la obtención de una morfología controlada.

### **1.5.2 Importancia de Nanopartículas Bimetálicas**

Las nanopartículas bimetálicas han cobrado realce no solo por sus múltiples aplicaciones en campos que bien conocemos como catálisis, electrónica, almacenamiento de información, biotecnología, medicina, sino también porque dichas propiedades pueden ser controladas al modificar los materiales constituyentes de este tipo de nanopartícula; también el radio tanto del núcleo, como el grosor de la coraza juegan un papel vital en las funciones de la nanopartícula. Por ejemplo, debido al grosor de la coraza se pueden definir las propiedades reactivas del núcleo, se modifica la estabilidad térmica de la misma y la estabilidad de la partícula en general, aumenta. Los estudios de estas nanopartículas demuestran que las propiedades de los materiales tanto por separado, como juntos pero arreglados de distinta manera, le confieren cambios característicos a la nanopartícula; asimismo, es posible el manejo de los constituyentes de la nanopartícula con la finalidad de obtener las características deseadas principalmente en la superficie, lo cual potencializa sus aplicaciones<sup>9</sup>.

Finalmente, además de todas las aplicaciones ya mencionadas, es importante resaltar que la mayoría de las mismas se presentan en el campo de la biomedicina para imagenología, liberación controlada de fármacos, tinción de células, detección de fármacos en el organismo, entre otras<sup>69,70</sup>.

Las nanopartículas bimetálicas se clasifican, de acuerdo a la naturaleza de sus componentes, en: inorgánica/inorgánica, inorgánica/orgánica, orgánica/inorgánica y orgánica/orgánica. En el caso de este proyecto se tratará únicamente lo referente a las inorgánicas/inorgánicas.

Este tipo de nanopartículas bimetálicas son las más importantes debido a aplicaciones específicas como almacenamiento de información, semiconductores eficientes, puntos cuánticos, imagenología biológica, etcétera.

Además del SiO<sub>2</sub>, muchos metales y óxidos metálicos han sido empleados como coraza, en nanopartículas de tipo núcleo-coraza. Los metales como Ni, Co, Pd, Pt y Cu son de suma importancia para aplicaciones específicas en catálisis, absorción de energía solar, propiedades magnéticas permanentes, entre otras <sup>51,52</sup>. Asimismo, el uso de Au como coraza de la nanopartícula le confiere características muy particulares como estabilidad química protegiendo al núcleo de oxidación o corrosión, además de permitirle biocompatibilidad y bioafinidad a través de su funcionalización con grupos terminales amino y tiol <sup>71</sup>.

Se sabe que la banda del SPR de nanopartículas metálicas presenta características diferentes al SPR de nanopartículas monometálicas, tal como lo reporta Zhang <sup>72</sup> quien observó que al inicio del estudio espectroscópico de UV-Vis de la síntesis de nanopartículas Ag/Au se presenta la banda plasmónica a 409 nm, correspondiente a la presencia única de Ag, sin embargo un minuto después de agregar el ácido tetracloroaúrico, la banda de absorción se centra en 560 nm, por lo que sufre un

corrimiento al rojo, mientras que su intensidad disminuye. Las siguientes bandas que se presentan conforme avanza el tiempo de reacción muestran corrimientos al rojo con respecto a la banda de SPR de una nanopartícula núcleo-coraza de dichos metales (530 nm, aproximadamente), lo cual indica que la distribución de átomos de Au y de Ag no es uniforme en la superficie de la nanopartícula. La presencia de dos picos en la banda de SPR, así como su posición concuerdan con los cálculos propuestos por la teoría de hibridación del plasmón. Dicha teoría propone que el plasmón superficial de nanopartículas bimetálicas presenta más de una banda o picos, en este caso, el primer pico de la banda corresponde a nanoesferas de plata, mientras que la segunda se debe a una especie de partícula hexagonal generada por la mezcla de los metales presentes; además la banda plasmónica sufre corrimientos por la interacción entre partículas y composición química de las mismas <sup>73</sup>. La figura 10 muestra el espectro de absorción de las nanopartículas bimetálicas sintetizadas por Zhang <sup>72</sup>.

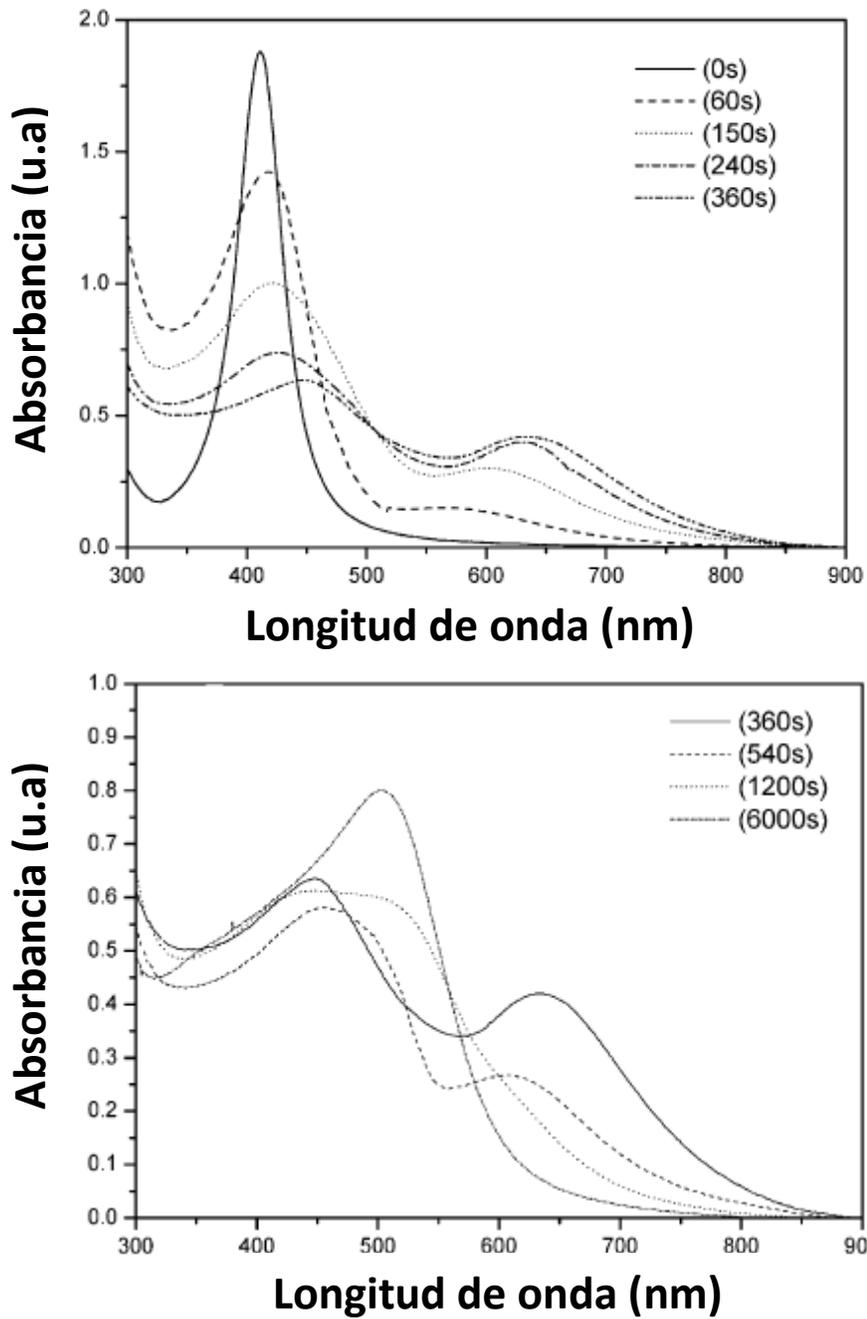


Figura 10. Evolución del espectro de absorción de nanopartículas bimetálicas <sup>72</sup>.

Asimismo, Shankar y colaboradores <sup>74</sup> reportan la síntesis de nanopartículas bimetálicas de Au/Ag usando la hoja de Neem (*Azadirachta indica*); en el análisis de espectroscopia UV-Vis obtienen como resultado un incremento en intensidad de la banda de plasmón superficial a 577 nm, dicho incremento lo atribuyen a que la reacción de reducción de  $Au^{+3}$  a  $Au^0$  es mucho más rápida en la mezcla 1:1 de iones  $Ag^{+1} : AuCl_4^-$  que cuando se encuentra el ión tetracloroaurato puro en solución; también se observa que la banda de SPR de nanopartículas de oro formadas a partir de la solución bimetálica es de mayor intensidad a los 30 minutos de reacción que la banda de SPR correspondiente a nanopartículas monometálicas de oro a 2 horas de reacción. Ambos fenómenos demuestran que en un proceso competitivo, en el que se encuentran presentes los iones  $Ag^{+1}$  y  $AuCl_4^-$ , la reducción de los iones de oro (III) es más rápida, sin embargo, no han podido explicar dicho comportamiento. Por último, el plasmón de resonancia superficial para el caso de las nanopartículas bimetálicas Au/Ag se centra en 577 nm, aproximadamente, el cual ha sufrido un corrimiento a longitudes de onda mayores con respecto a lo reportado en este estudio para el caso de nanopartículas monometálicas de oro (550 nm) y un corrimiento mayor comparado con la banda SPR de las nanopartículas monometálicas de plata (450 nm).

Como se ha mencionado con anterioridad, debido al tamaño y forma de las nanopartículas, éstas presentan una amplia gama de aplicaciones, por lo cual es importante controlar dichas características del material. Los métodos biológicos para la síntesis de nanopartículas tienen muchas ventajas como la sencillez de la síntesis, lo económico, resultados desde los primeros minutos de reacción y el nulo efecto dañino al

medio ambiente, sin embargo la desventaja primordial de estos sistemas es que no permiten un estricto control de la forma y del tamaño de las nanopartículas que se obtienen, por lo cual podemos hacer uso de alguna otra herramienta que permita manipular estas características morfológicas, tal es el caso del empleo de luz láser.

## 1.6 LÁSER

Un láser es un dispositivo el cual emite radiación electromagnética por medio de un proceso de amplificación óptica basado en la emisión estimulada de fotones. El término láser proviene del acrónimo de Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation. Asimismo, al amplificar la luz genera un haz altamente direccional y de elevada intensidad, el cual tiene una única longitud de onda o frecuencia. El intervalo de tamaño en el que se encuentra es desde una décima parte del radio de un cabello humano hasta metros; en intervalos de potencia desde  $10^{-9}$  hasta  $10^{20}$  Watts y en longitudes de onda desde la región espectral de las microondas hasta los rayos X, lo cual corresponde a frecuencias de  $10^{11}$  a  $10^{17}$  Hz. El láser tiene una energía de pulso máxima de  $10^4$  J y la duración de pulso más corta es de  $5 \times 10^{-15}$  s <sup>75</sup>.

El láser hace uso de procesos que incrementen o amplifiquen señales de luz, después de que estas han sido generadas por otros medios. En estos procesos se incluyen 1) la emisión estimulada, el cual es un efecto natural proveniente de un equilibrio térmico y, 2) la realimentación óptica, la cual se genera por el uso de espejos. A grandes rasgos un dispositivo láser se compone de un medio amplificador y un conjunto de espejos para dirigir la luz hacia el amplificador y generar un aumento del haz.

La simplicidad de un láser se puede explicar a través de la luz común que obtenemos de un foco, por ejemplo, ya que en este caso la luz es irradiada en todas direcciones logrando iluminar de la misma manera y con la misma intensidad a diferentes objetos equidistantes al foco; por otra parte, el láser lo que hace es tomar esta luz común y concentrarla en una sola dirección. Es importante destacar que un láser no se emplea para fines comunes o cotidianos, por lo cual se considera como una fuente de luz especializada.

### **1.6.1 Modificación de morfología por irradiación láser**

Cuando se emplea la luz láser como fuente de energía térmica, el calentamiento de las nanopartículas metálicas se da de una manera selectiva, lo cual permite un cambio de la forma y/o tamaño de las nanopartículas a través de un proceso de fusión o de evaporación a una intensidad de láser suficientemente elevada como para dar lugar a dichos procesos <sup>76</sup>. En el caso específico de nanopartículas esféricas, el calentamiento fototérmico únicamente modifica el radio de la nanopartícula <sup>77</sup>; lo cual ha sido corroborado por Koda *et al.*, quien reporta que la irradiación de nanopartículas de oro con un láser pulsado a 532 nm da lugar a nanoesferas, esto se debe a que el calentamiento de la nanopartícula es mucho más rápido que su enfriamiento por lo cual al sufrir rápidamente procesos de fusión y evaporación, la nanopartícula esférica se “degrada” en tamaño hasta llegar a un punto cuántico <sup>77</sup>.

En otro estudio en el que se irradiaron nanopartículas de plata con un láser pulsado a 355 nm, se propone que la emisión (o expulsión) de fotoelectrones genera una

carga positiva en la partícula, al aumentar estas cargas se genera mayor repulsión entre ellas, hasta llegar a la fragmentación de la nanopartícula <sup>78</sup>. Más tarde, Bosbach y colaboradores <sup>79</sup> proponen que la irradiación láser puede ser aún más selectiva para nanopartículas no esféricas, al emplear una longitud de onda cercana a la del SPR de la orientación específica de la nanopartícula, por ejemplo, en el caso de los nanotubos, ya que presentan una señal de SPR correspondiente al área longitudinal y otra señal del área transversal del tubo.

## **1.7 TÉCNICAS DE ANÁLISIS**

La caracterización de nanopartículas comenzó por la identificación y cuantificación del efecto del tamaño de la partícula sobre sus propiedades mecánicas, ópticas, eléctricas, entre otras; siendo las propiedades ópticas las de mayor importancia para la caracterización, de allí que las técnicas espectroscópicas sean las que se utilizan con mayor frecuencia en la caracterización de nanomateriales <sup>14</sup>. Asimismo, la mayoría de estas técnicas se basan en la medición de la interacción de la luz con la materia, es decir, en fenómenos de absorción, dispersión o emisión de luz; generalmente, dichas técnicas analíticas incluyen la absorción electrónica (UV-Vis), fotoluminiscencia, absorción del Infrarrojo, Raman, entre otras.

### **1.7.1 Espectroscopia de absorción electrónica UV-Vis**

La espectroscopia de absorción electrónica está basada en la medición de la transmitancia  $T$  o de la absorbancia  $A$  de luz durante las transiciones electrónicas de una muestra, que cuando es una disolución, se encuentran en celdas transparentes, las cuales

tienen un camino óptico de  $n$  cm. Esta técnica analítica se denomina UV-Vis debido a que la longitud de onda de la luz requerida para transiciones electrónicas, se debe encontrar en la región UV y/o Visible del espectro electromagnético; dicha región se encuentra aproximadamente de los 180 a los 780 nm<sup>80</sup>.

Por otra parte, basándonos en la ley de Beer, la concentración  $c$  de un analito se relaciona con la intensidad de la luz incidente  $I_0$  y la intensidad de la luz transmitida  $I$  lo cual se representa en la siguiente ecuación:

$$A = -\log_{10}T = \log \frac{I_0}{I} \quad \text{ec 5}$$

Esta ecuación es una representación de la ley de Beer, donde,  $T$  es la transmitancia,  $I_0$  se refiere a la radiación incidente e  $I$  es la radiación o haz emergente<sup>80</sup>. Asimismo, otra manera de expresar la ley de Beer es a través de la relación de las intensidades ( $I_0$ ,  $I$ ), así como de la concentración de la muestra  $c$ , el camino medio óptico  $\ell$ , el coeficiente de absorción  $\alpha$  y la absortividad molar  $\varepsilon$ , dicha relación se muestra en la ecuación<sup>14</sup>:

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \varepsilon \ell c = \alpha c \quad \text{ec 6}$$

El coeficiente de absorción,  $\alpha$ , depende de la longitud de onda y el gráfico resultante de  $\alpha$  en función de la longitud de onda es el espectro de interés; este espectro es característico de una muestra dada y representa las propiedades electrónicas fundamentales de la muestra, por ejemplo, en el caso de nanopartículas de Au presenta

una banda de SPR que se centra a 525 nm, mientras que el SPR de nanopartículas de Ag se observa a 400 nm, aproximadamente. El gráfico del SPR de ambas muestras es el siguiente <sup>14</sup>:

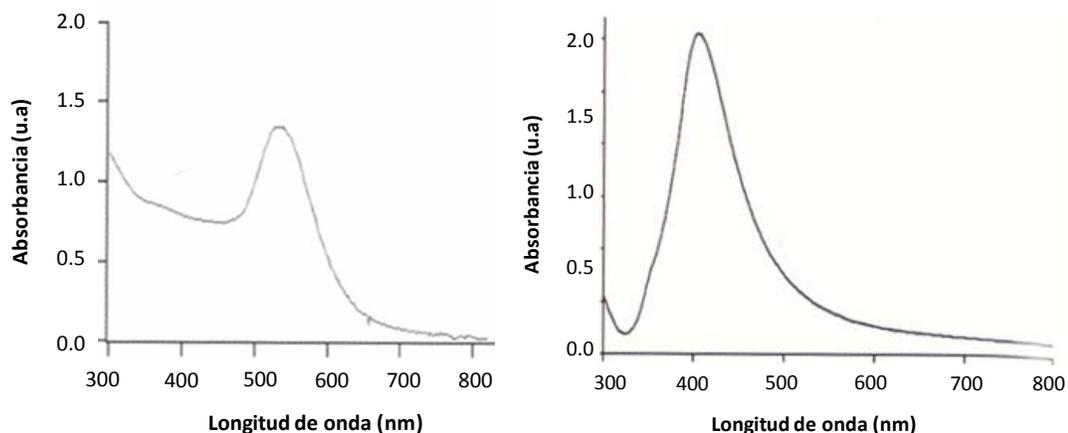


Figura 11. Espectro de absorción electrónica de nanopartículas de oro (izq) y plata (der) sintetizadas en solución acuosa con un SPR centrado a 525 nm para oro y 400 nm para plata <sup>14</sup>.

Ahora bien, la ley de Beer se puede explicar de la siguiente manera, un haz de radiación monocromático de potencia  $I_0$  choca de forma perpendicular contra un bloque de material absorbente (sólido, líquido o gas), después de pasar a través de una longitud  $\ell$  de material, que contiene  $n$  átomos, iones o moléculas absorbentes, su potencia disminuye hasta un valor  $I$  como resultado de la absorción. Este proceso se comprende desde otro punto de vista al analizar el Espectrómetro UV-Vis que, como ya se mencionó anteriormente, es una de las técnicas más empleadas debido a la sencillez con la que se pueden determinar propiedades ópticas y electrónicas de las muestras.

Esta técnica se basa en la medición de la absorción de luz por una muestra, la radiación proviene de una fuente de luz, generalmente es una lámpara que puede ser de deuterio e hidrógeno, filamento de wolframio o un arco de xenón; posteriormente, se encuentra el monocromador o filtro para la selección de una longitud de onda específica, después se coloca la muestra en una celda de cuarzo y, finalmente está el detector el cual resta la luz incidente ( $I_0$ ) a la luz final que atraviesa la muestra ( $I$ ). La diferencia de la luz transmitida es graficada en función de la longitud de onda, dando el espectro de la absorción de la muestra.

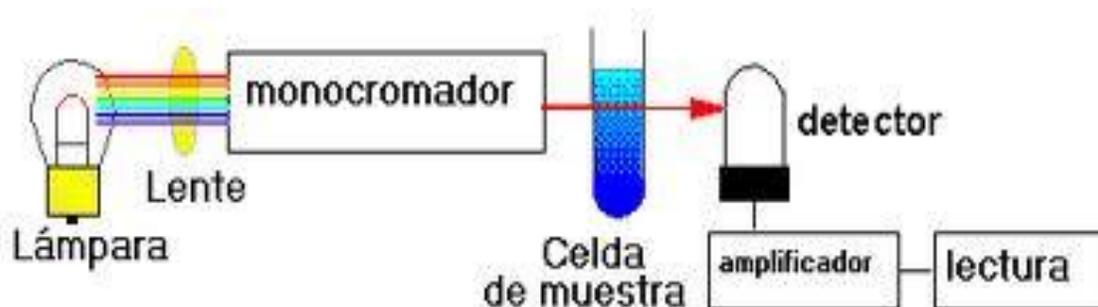


Figura 12. Diagrama esquemático de los componentes más importantes de un espectrómetro de absorción electrónica UV-Vis <sup>59</sup>.

### 1.7.2 Microscopia Electrónica

La microscopia electrónica es una técnica que nos permite caracterizar los nanomateriales de una forma diferente a la espectroscopia UV-Vis o a otras técnicas basadas en propiedades ópticas ya que nos permite observar dos características fundamentales del material nanométrico como son la forma y el tamaño; otra

característica importante que podemos observar son la rugosidad y la cristalinidad de los materiales. Asimismo, la microscopía electrónica permite extender la resolución para estudios morfológicos debido a la diferente magnitud entre la longitud de onda de la luz visible y el intervalo requerido para dimensionar los planos en cualquier estructura cristalina, la cual se encuentra entre  $0.3 \mu\text{m}$  y hasta  $0.15 \text{ nm}$ . Entre las diversas técnicas que implica la microscopia electrónica empleadas para caracterizar los nanomateriales, tenemos la Microscopia Electrónica de Barrido (SEM) y Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM), entre otras.

El primer intento de enfocar un haz de electrones usando lentes electrostáticos y electromagnéticos fue en 1920, sin embargo, el primer microscopio electrónico apareció hasta la década de los 30's en Berlín construido, principalmente, por I. Ruska. Estos instrumentos de transmisión fueron creados principalmente para el análisis de polvos, películas finas y delgadas secciones provenientes del mismo material en bulto <sup>81</sup>.

Ahora bien, como sabemos, determinar la estructura del nanomaterial es esencial, sin embargo las nanoestructuras son tan pequeñas que no pueden ser visualizadas por microscopios ópticos convencionales, por ello es importante el utilizar herramientas adecuadas para caracterizar su estructura y superficie en detalle a un nivel atómico o molecular y esto, no es únicamente importante para entender sus propiedades fundamentales, sino para conocer su funcionalidad en futuras aplicaciones. En este caso específico nos centraremos en la Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM).

### 1.7.2.1 Microscopia Electrónica de Transmisión

Conforme ha avanzado la ciencia han evolucionado las herramientas empleadas en diseño, síntesis y caracterización de materiales. La microscopia comenzó con el microscopio óptico, sin embargo este tiene una baja resolución comparada con las dimensiones nanométricas que deseamos analizar. La resolución ( $r$ ) se define cuantitativamente como la distancia mínima entre dos objetos para que éstos puedan distinguirse como objetos separados y está dada por <sup>82</sup>:

$$r = \frac{0.61\lambda}{n \operatorname{sen} \alpha} \quad \text{ec 7}$$

en donde  $\lambda$  es la longitud de onda de la radiación utilizada,  $n$  es el índice de refracción del medio existente entre la muestra y la lente objetivo, y  $\alpha$  es la apertura angular del objetivo y es una medida del poder de concentración de la radiación que posee el sistema de lentes. Asimismo, la resolución depende de la longitud de onda ya que los objetos deben ser de un tamaño similar a la longitud de onda para alterar las ondas lo suficiente como para proporcionar información. Nuestros ojos pueden distinguir imágenes con una separación de 0.3-0.6 mm y los mejores microscopios ópticos poseen una capacidad de aumento máxima de alrededor de 1000-2000 (ampliando 0.3  $\mu\text{m}$  2000 veces se obtiene 0.6 mm) <sup>82</sup>.

Debido a la baja resolución de un microscopio óptico surge la necesidad de desarrollar la microscopia electrónica y el primer tipo que se utilizó fue el Microscopio Electrónico de Transmisión, que se denomina de esta manera debido a que detecta los

electrones que se transmiten a través de una muestra; también es una herramienta útil en la caracterización química y estructural de los materiales nanométricos por su elevada resolución espacial. Un microscopio electrónico de transmisión moderno tiene la capacidad de generar imágenes de los átomos de especies cristalinas a resoluciones cercanas a 0.1 nm, más pequeños que la distancia interatómica. Además un haz de electrones puede ser enfocado a un diámetro menor de  $\sim 0.3$  nm, lo suficiente para realizar un análisis químico cuantitativo de un solo nanocrystal. TEM puede emplearse en la caracterización de nanomateriales obteniendo información sobre el tamaño, forma y cristalinidad de la partícula <sup>14</sup>.

El microscopio electrónico de transmisión es, de muchas maneras, similar a un microscopio óptico, pero en una estructura invertida, dado que la fuente de electrones es la parte más alta de la columna del microscopio; la fuente o cañón de electrones reemplaza la fuente de luz y se debe mantener a un voltaje alto (100-400 kV). El calentamiento de un filamento de tungsteno es capaz de generar una densidad de corriente del haz de electrones de hasta  $5 \times 10^4$  A/m<sup>2</sup>, mientras que el hexaboruro de lantano, el cual también es una fuente común de electrones para microscopia electrónica, genera, aproximadamente, densidades de  $1 \times 10^{10}$  A/m<sup>2</sup>. Los electrones con elevada energía, generados en el cañón de electrones, son enfocados por un sistema de lentes condensadoras electromagnéticas, dicho enfoque se ajusta al controlar la corriente de las lentes y no la posición de las mismas, como en el caso de un microscopio óptico. El porta muestras permite inclinar la muestra, además de ajustar la posición en el eje z (altura de la muestra). Por otro lado, el sistema que genera la imagen también emplea lentes

electromagnéticas y al final, la imagen se observa en una pantalla fluorescente; la densidad de corriente de la pantalla se encuentra entre  $10^{-10}$  a  $10^{-11}$  A/m<sup>2</sup>, sin embargo puede ser menor cuando se aumenta la magnificación. Asimismo, debido a que el haz de electrones tiene una longitud de camino muy corta en el aire se requiere que el equipo se encuentre al vacío. La contaminación de la muestra bajo el haz de electrones, dada por el recubrimiento de carbono de la rejilla, es un problema serio, ya que restringe el tiempo de análisis de un área específica y limita la resolución. En general, el vacío puede encontrarse a  $10^{-6}$  torr, sin embargo para mejorar la resolución se desean niveles de presión de hasta  $10^{-7}$  torr<sup>81</sup>.

La figura 13 muestra un esquema de los componentes del sistema que forma las imágenes en un TEM.

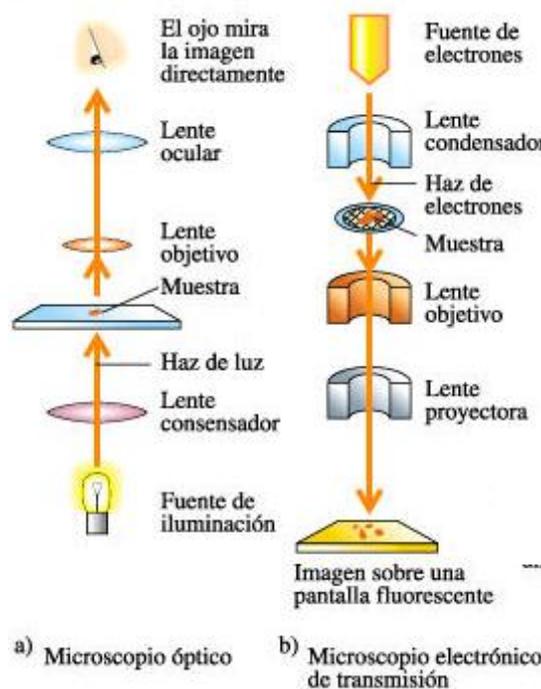


Figura 13. Esquema de un Microscopio Electrónico de Transmisión vs Microscopio Óptico Convencional.

## 1.7.2.2 Principios básicos de la microscopia electrónica

### 1.7.2.2.1 Propiedad ondulatoria de los electrones

El enfoque de un haz de electrones es posible debido al comportamiento dual, onda-partícula de los electrones; dicha dualidad se expresa claramente en la ecuación de de Broglie para la longitud de onda de una partícula:

$$\lambda = \frac{h}{mv} \quad \text{ec 8}$$

donde  $m$  es la masa de la partícula,  $v$  es su velocidad y  $h$  es la constante de Planck. Si asumimos que la aceleración del voltaje en el cañón de electrones es  $V$ , entonces la energía del electrón está dada por:

$$\frac{mv^2}{2} = eV \quad \text{ec 9}$$

donde  $e$  es la carga del electrón, entonces tenemos que  $\lambda = \frac{h}{(2meV)^{0.5}}$  o bien,

$$\lambda = (1.5/V)^{0.5} \text{ nm}^{14}.$$

### 1.7.2.2.2 Enfoque electrostático y electromagnético

Los electrones son deflectados tanto por campos electrostáticos, como magnéticos. En el área del cañón de electrones, el haz sufre un efecto por el campo electrostático creado por el ánodo, creando así un primer enfoque; el enfoque restante a lo largo del microscopio electrónico se debe a las lentes electromagnéticas, las cuales están equipadas con hierro, generando piezas polares. Por otro lado, la longitud focal de una lente electromagnética se controla variando la corriente de las lentes.

Un electrón en un campo magnético es deflectado en un ángulo recto al plano del campo magnético y a la trayectoria original del electrón; de esta manera, en un campo magnético uniforme, un electrón fuera de eje sigue una trayectoria helicoidal <sup>81</sup>.

La imagen formada por el enfoque de los electrones usando lentes electromagnéticas difiere de manera significativa de la imagen formada por enfoque de luz usando una lente de vidrio. En primer lugar, la imagen sufre una rotación, debido al ajuste de la corriente de las lentes, además dos imágenes de un mismo objeto pero con diferentes magnificaciones, también rotan una con respecto a la otra. Esta rotación puede ser compensada, sin embargo, aun cuando se emplean las lentes compensadoras, los electrones no están confinados a viajar en un mismo plano, lo cual es diferente al comportamiento que presenta la luz. Finalmente, el ángulo formado entre la trayectoria del electrón y el eje óptico es muy pequeño ( $<1^\circ$ ), por lo cual la longitud de la trayectoria del electrón en el campo magnético es mucho mayor que la dispersión del haz <sup>81</sup>.

### **1.7.3 Láser de Nd:YAG**

El láser de neodimio es el más común de un grupo de láseres con características similares, denominado láseres de estado sólido. Los láseres de neodimio pueden generar un haz continuo de unos cuantos miliwatts hasta kilowatts, o bien pulsos cortos con potencia de hasta gigawatts. Ahora bien, el medio activo en un láser de neodimio es precisamente ionizar por triplicado en una matriz de un cristal, debido a la baja concentración de Nd (1% aproximadamente) en dicha matriz, este es considerado como una impureza. Los niveles de energía, la longitud de onda y las propiedades ópticas de los

iones de Nd, están fuertemente influenciados por el material del que está compuesta la matriz. La tabla 4 muestra la longitud de onda de ciertas matrices empleadas para sostener al Nd<sup>83</sup>.

Material	Longitud de onda (nm)
YLF	1047 1053
Vidrio de fosfato	1054
GSGG	1061
Vidrio de silicato	1061-1062
YAG	1064

**Tabla 1. Longitud de onda de matrices en láseres de Nd<sup>83</sup>**

Las matrices son dopadas con aproximadamente 1% en peso de Nd, dando una concentración de  $10^{20}$  átomos por centímetro cúbico, dicha concentración es considerada como la óptima para que el láser funcione de manera eficiente. La matriz más común para el neodimio es la de granate de itrio-aluminio (YAG por sus siglas en inglés), el cual es un cristal sintético con una estructura cristalina similar a la del granate, es decir cristales dodecaédricos o trapezoedros y una fórmula química  $Y_3Al_5O_{12}$ . Además es un material duro pero frágil y con propiedades ópticas, mecánicas y térmicas deseables para el uso que se le da en este tipo de láseres; siendo las propiedades térmicas las más importantes

ya que permite que el láser produzca un haz de buena calidad, lo cual puede ser complicado para otro tipo de láser a temperatura ambiente <sup>83</sup>.

# CAPÍTULO II

## DESARROLLO EXPERIMENTAL



## 2.1 MATERIAL Y REACTIVOS

El  $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  y la sal  $\text{AgNO}_3$  utilizados en la síntesis de nanopartículas monometálicas de oro y plata, así como bimetálicas Au/Ag fueron adquiridos de la empresa Sigma-Aldrich. El  $\text{NH}_4\text{OH}$  en solución se obtuvo de la misma empresa y se prepara una solución acuosa al 30% en volumen.

La planta de *Opuntia ficus-indica* utilizada para la síntesis de nanopartículas de Ag debe estar fresca y sin residuos oxidados, esta misma se obtiene de un plantío de la zona centro de México, localizado en el municipio de Metepec, Estado de México. La *Camellia sinensis* utilizada en la síntesis se obtiene de una bolsa de Té de la marca Lagg's.

El material de vidrio utilizado se lava previamente con agua corriente y posteriormente con agua desionizada. Asimismo, se utiliza papel filtro Whatman No 5.

## 2.2 SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS MONOMETÁLICAS DE ORO EMPLEANDO

### EXTRACTO ACUOSO DE *Camellia sinensis*

#### 2.2.1 Preparación del extracto acuoso de *C. sinensis*

En un matraz Erlenmeyer de 250 mL se colocan 100 mL de agua desionizada con una bolsa de Té verde (*C. sinensis*), marca Lagg's. Dicha solución se deja a punto de ebullición durante 20 minutos, posteriormente, se deja enfriar a temperatura ambiente y se filtra al vacío dos veces, con ayuda del matraz Kitazato y el embudo Buchner con papel Whatman No 5.

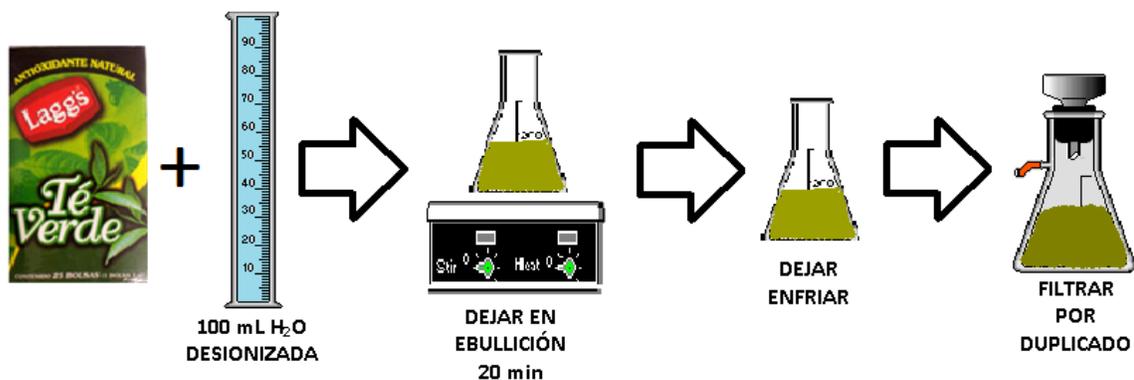


Figura 14. Esquema de la preparación del extracto acuoso de *Camellia sinensis*.

### 2.2.2 Preparación de soluciones de H<sub>AuCl<sub>4</sub>•3H<sub>2</sub>O</sub>

En un vidrio de reloj se pesan 0.339 g del reactivo de ácido tetracloroaurico trihidratado; se disuelve en agua y se afora a 100 mL con agua desionizada en un matraz volumétrico. Se toma una alícuota de 10 mL de dicha solución y se afora a 100 mL. La solución final tiene una concentración de  $10^{-3}$  M y esta solución acuosa se utiliza para los experimentos siguientes.

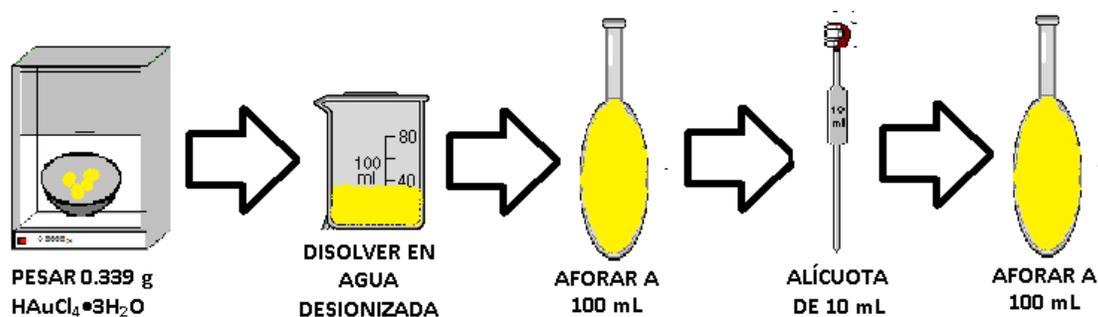


Figura 15. Preparación de la solución acuosa de H<sub>AuCl<sub>4</sub>•3H<sub>2</sub>O</sub>.

### 2.2.3 Proceso de síntesis de Nanopartículas de Oro usando extracto acuoso de *C.*

#### *sinensis*

En un vial de 40 mL se colocan 5 mL de la solución acuosa de  $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  ( $10^{-3}\text{M}$ ), los cuales se mezclan con un volumen definido del extracto acuoso de *C. sinensis* 0.4, 0.6, 0.8 y 1.0 mL respectivamente y se aforan con agua desionizada a 10 mL. Estas soluciones se analizan por Espectroscopia de UV-Visible a 0.5, 1, 1.5, 2, 4 y 24 horas. A las 24 horas el sistema es estable, por lo cual se toma una muestra para ser analizada por Microscopia Electrónica de Transmisión. La tabla 1, muestra los volúmenes necesarios para la síntesis de nanopartículas monometálicas de oro.

El proceso general para la síntesis de nanopartículas de oro usando el extracto de *C. sinensis*, se representa gráficamente en el siguiente esquema.

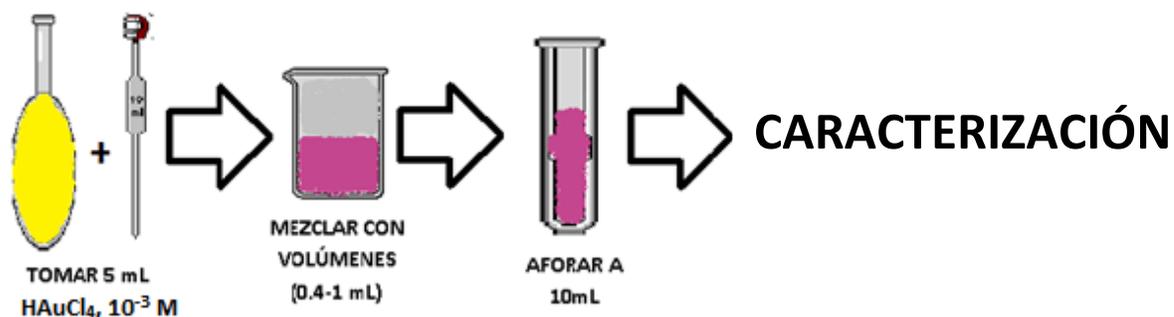


Figura 16. Síntesis de nanopartículas de oro empleando extracto acuoso de *C. sinensis* y  $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  como precursor metálico.

Volumen definido de extracto acuoso de <i>C. sinensis</i> (mL)	Volumen de solución de $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ $10^{-3}$ M (mL)	Volumen de agua desionizada para aforar a 10 mL (mL)	Volumen final (mL)
0.4	5	4.6	10
0.6	5	4.4	10
0.8	5	4.2	10
1	5	4	10

Tabla 2. Composición volumétrica de las soluciones finales de nanopartículas de oro

## 2.3 SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS MONOMETÁLICAS DE PLATA

### 2.3.1 Preparación del extracto acuoso de *Opuntia ficus-indica*

El cladido sin espinas de *O. ficus-indica* se corta finamente y se pesan 30 g, los cuales se lavan con agua corriente y posteriormente con agua desionizada. Se coloca en un matraz de 100 mL con 50 mL de agua desionizada y se deja hervir por 20 minutos. Se enfría a temperatura ambiente y se filtra por triplicado al vacío con papel Whatman No 5.

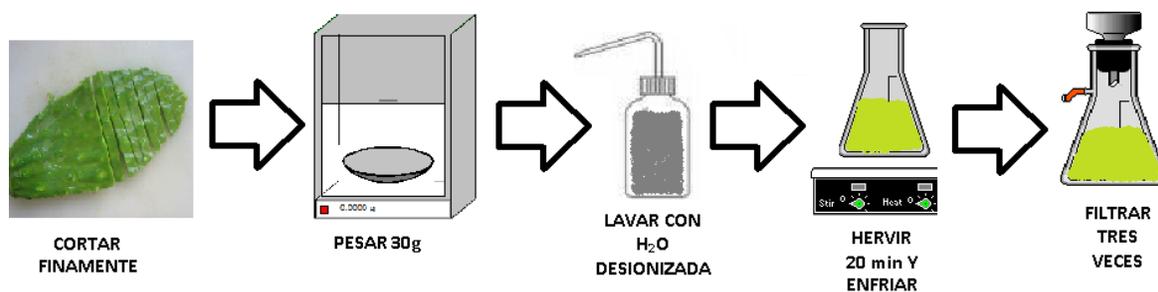


Figura 17. Obtención del extracto acuoso de *Opuntia ficus-indica*.

### 2.3.2 Preparación de la solución acuosa de $\text{AgNO}_3$

Se pesan 0.169 g de  $\text{AgNO}_3$  los cuales se disuelven en 100 mL de agua desionizada, de esta solución se toman 10 mL y se aforan nuevamente a 100 mL; la concentración final de la solución es  $10^{-3}$  M y es empleada en experimentos futuros.

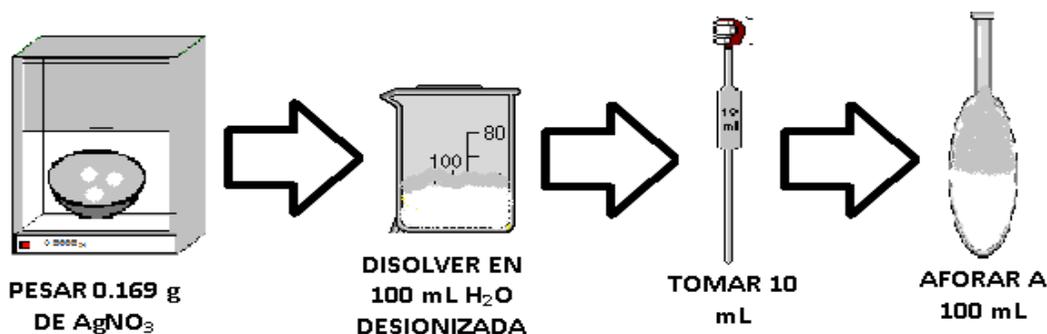


Figura 18. Preparación de la solución acuosa de  $\text{AgNO}_3$ ,  $10^{-3}$  M.

### 2.3.3 Proceso de síntesis de Nanopartículas de Plata usando extracto acuoso de *O. ficus-indica*

Se colocan 5 mL de la solución  $10^{-3}$  M de  $\text{AgNO}_3$  en un vial de 40 mL, se agregan 2 mL de la solución al 30% de  $\text{NH}_4\text{OH}$  y se mezclan con un volumen definido del extracto acuoso de *O. ficus-indica* 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 y 10 mL respectivamente; se aforan con agua desionizada a 50 mL. Las soluciones son analizadas por Espectroscopia de UV-Visible en intervalos de tiempo de 0.5, 1, 1.5, 2, 4 y 24 horas. Posteriormente, a las 24 horas se toma la muestra que es analizada por Microscopia Electrónica de Transmisión. La tabla 2 presenta la composición volumétrica de las soluciones de nanopartículas monometálicas de plata.

A continuación se muestra un diagrama del proceso de síntesis de nanopartículas de plata empleando extracto acuoso de *O. ficus-indica*.



Figura 19. Obtención de nanopartículas de plata a partir de extracto acuoso de *O. ficus-indica* y solución acuosa  $10^{-3}$  M de  $\text{AgNO}_3$

Volumen definido de extracto acuoso de <i>O. ficus-indica</i> (mL)	Volumen de $\text{NH}_4\text{OH}$ al 30% (mL)	Volumen de solución de $\text{AgNO}_3$ $10^{-3}$ M (mL)	Volumen de agua desionizada para aforar a 50mL (mL)	Volumen final (mL)
1	2	5	42	50
2	2	5	41	50
3	2	5	40	50
4	2	5	39	50
5	2	5	38	50
6	2	5	37	50
7	2	5	36	50
8	2	5	35	50
9	2	5	34	50
10	2	5	33	50

Tabla 3. Composición volumétrica de las soluciones de nanopartículas de Ag

## 2.4 SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS BIMETÁLICAS Au/Ag

Para la síntesis de nanopartículas bimetálicas Au/Ag se plantea la siguiente alternativa de síntesis.

En un vial se colocan 2 mL de la solución acuosa de  $\text{AgNO}_3$  ( $10^{-3}$  M), se agrega 1 mL de  $\text{NH}_4\text{OH}$  y un volumen definido 1, 2, 3, 4, y 5 mL del extracto acuoso de *O. ficus-indica*; finalmente, se afora con agua desionizada hasta un volumen final de 20 mL. Esta primera solución es denominada **Solución A**.

En otro vial se colocan 5 mL de la solución acuosa  $10^{-3}$  M de  $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  y un volumen definido de extracto acuoso de *C. sinensis* (0.4, 0.6, 0.8 y 1 mL), se agrega agua desionizada hasta llegar a un volumen final de 10 mL. Esta solución final la llamamos **Solución B**.

Después de 5 minutos de haber agregado el extracto respectivo a cada una de las soluciones se mezclan en distintas proporciones (Solución A : Solución B) volumétricas (mL), que son: 1.5:0.5, 1:1 y 0.5:1.5. La mezcla de la Solución A y de la Solución B en sus diferentes proporciones son analizadas por Espectroscopia UV-Vis en tiempos de 0.5, 1, 1.5, 2, 4 y 24 horas de reacción; a las 24 horas se toma una muestra para analizar por TEM.

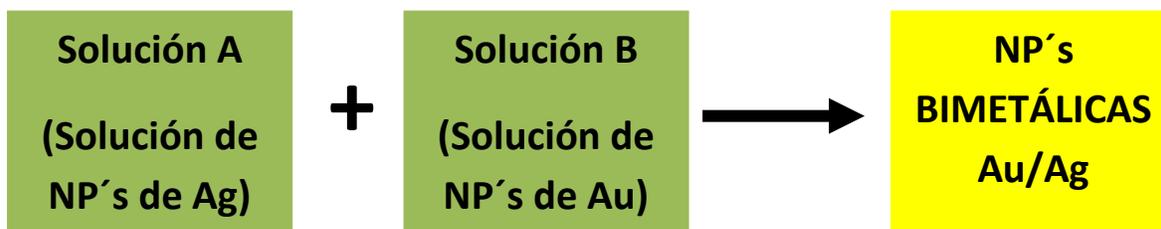


Figura 20. Representación gráfica de la síntesis de nanopartículas bimetálicas Au/Ag.

En la tabla 4 se presentan todas las soluciones generadas a partir del Método 1.

Proporciones volumétricas de Solución A: Solución B (mL)	Solución A	Solución B
	Volumen de <i>O. ficus-indica</i> (mL)	Volumen de <i>C. sinensis</i> (mL)
1.5:0.5	2	0.4
	3	0.6
	4	0.8
	5	1
1:1	2	0.4
	3	0.6
	4	0.8
	5	1
0.5:1.5	2	0.4
	3	0.6
	4	0.8
	5	1

Tabla 4. Volúmenes de las soluciones de nanopartículas bimetálicas Au/Ag y sus respectivas relaciones volumétricas.

## **2.5 TÉCNICAS EXPERIMENTALES**

### **2.5.1 Análisis por Espectroscopia UV-Vis**

El análisis espectroscópico de UV-Vis se realizó en un espectrofotómetro marca Lambda 650 Perkin-Elmer con resolución de 1 nm, con un barrido desde 300 hasta 700 nm; se emplearon celdas de cuarzo para llevar a cabo las mediciones, las cuales se limpian con agua desionizada entre una lectura y otra. El experimento se lleva a cabo a temperatura ambiente; se corre un blanco el cual es agua desionizada y posteriormente se estudia el avance de reacción de la síntesis de nanopartículas monometálicas de Au, de Ag y bimetálicas Au/Ag en función del tiempo, realizando mediciones a 0.5, 1, 1.5, 2, 4 y 24 horas.

### **2.5.2 Análisis por Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM)**

Posterior al análisis por espectroscopia UV-Vis, las muestras se analizan en un microscopio electrónico de transmisión marca JEOL, modelo 2010 que se encuentra en el Laboratorio de Microscopia Electrónica del Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable UAEM-UNAM, así como en el TEM JEOL 200 CX y en el TEM FEI Tecnai F30, estos dos últimos pertenecen al Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica (IPICYT); finalmente, se utilizó un TEM JEOL 2010F de la Universidad del Norte de Texas. Para este estudio se monta una gota de la suspensión coloidal de nanopartículas monometálicas de Au, de Ag y bimetálicas de Au/Ag, respectivamente sobre rejillas de cobre revestidas con carbono de 100 MESH. Se dejan secar y se analizan por TEM; dicho análisis se lleva a cabo a 24 horas de haber comenzado la reacción de síntesis.

### 2.5.3 Irradiación con láser de Nd:YAG

El láser empleado para este análisis es un láser pulsado de Nd:YAG marca Ekspla a una longitud de onda de 532 nm con pulsos de 30 ps, a una frecuencia de 10 Hz y energía por pulso de 10 mJ. Asimismo, se utiliza una lente de distancia focal de 10 cm para enfocar el haz del láser en la muestra. Para el experimento se utiliza una celda de cuarzo de 1 mL (10 mm de longitud de la trayectoria y 4 mm de ancho de haz), la cual se llena con la solución acuosa de nanopartículas monometálicas de Au, de Ag y bimetálicas de Au/Ag, respectivamente. El haz tiene un diámetro de 5 mm en la entrada (cara frontal) y 4 mm en la salida (cara posterior) de la celda. Con el fin de irradiar todo el volumen de la solución de nanopartículas, la celda se movió lentamente hacia arriba y hacia abajo a través del haz de láser durante 15 ó 20 min, respectivamente, a una fluencia del láser por pulso de 12 mJ/cm<sup>2</sup>. El tiempo de irradiación se establece a partir de experimentos previos en los cuales se irradiaron las muestras correspondientes durante 5, 10, 15, 20 y 25 minutos; con base en los resultados obtenidos por Espectroscopia UV-Vis se observa que a partir de 15 y 20 minutos (respectivamente) de irradiación no hay cambio en la banda de plasmón superficial por lo cual el sistema a partir de ese tiempo es estable.

CAPÍTULO III  
RESULTADOS Y DISCUSIÓN  
DE RESULTADOS

---

### 3.1 Obtención de nanopartículas monometálicas de Au

La síntesis de nanopartículas monometálicas de oro se llevó a cabo reduciendo el precursor metálico (5mL,  $10^{-3}$  M) con el extracto acuoso de *C. sinensis* en diferentes volúmenes. Para la caracterización de estas nanopartículas de Au, por espectroscopia de UV-Vis, se espera la presencia de una banda fuerte de SPR en 550 nm, aproximadamente, para el caso de nanopartículas esféricas, sin embargo, esta longitud de onda característica puede variar dependiendo de la forma de la nanopartícula, así como por el tamaño y por el medio dispersor en el que se encuentra <sup>14</sup>. En la figura 21 se presenta el espectro de absorción de UV-Vis para nanopartículas monometálicas de oro, a diferentes tiempos de reacción (0.5, 1, 1.5, 2, 4 y 24 h) al emplear 5 mL de la solución acuosa de HAuCl<sub>4</sub>,  $10^{-3}$  M y 0.4 mL de extracto acuoso de *C. sinensis*.

En la figura 21, observamos la presencia de la banda plasmónica de resonancia superficial, la cual se presenta a una longitud de onda aproximada de 528 nm, por lo cual podemos asegurar que bajo estas condiciones de síntesis se obtienen nanopartículas de Au. Cabe resaltar que el volumen de extracto acuoso de *C. sinensis* empleado en este sistema es el más bajo, por lo cual obtenemos nanopartículas de oro a partir de mínimas cantidades de extracto, además de que el SPR de este sistema se observa desde los primeros 30 minutos de reacción, lo cual nos indica que la biosíntesis aquí presentada es rápida, sencilla y económica. En el gráfico b) de la figura 21 se observa como la intensidad de la banda de SPR centrada a 527 nm se incrementa drásticamente durante los primeros 30 minutos de reacción, sin embargo conforme pasa el tiempo esta intensidad tiende a

disminuir, a pesar de ello el cambio no es significativo como para considerar un valor final de cero; se considera que esta disminución de la intensidad se puede deber a que las nanopartículas comienzan a aglomerarse generando precipitados, por lo cual la cantidad de partículas de tamaño nanométrico disminuye.

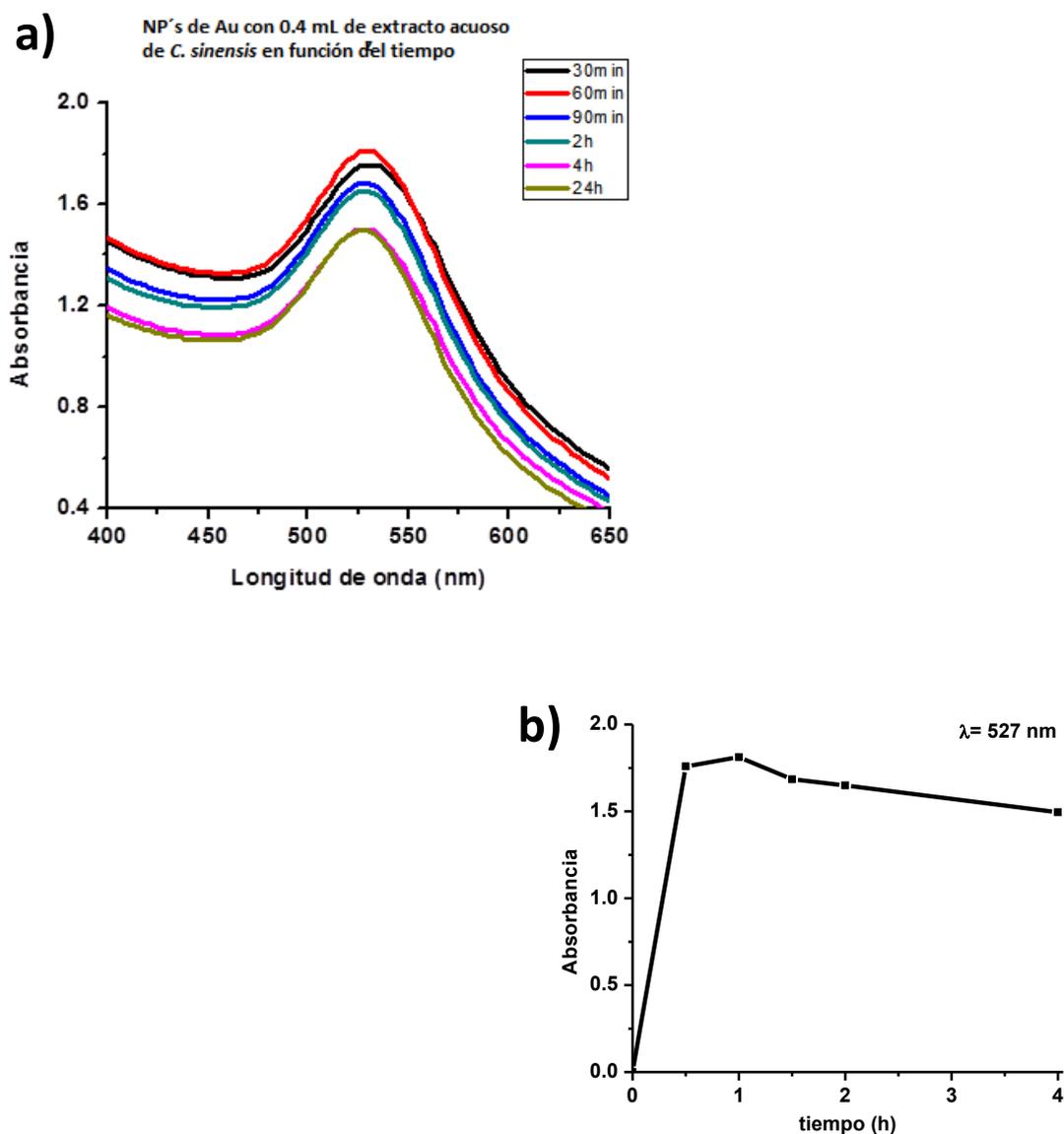


Figura 21. a) Espectro de UV-Vis de nanopartículas monometálicas de Au empleando 0.4 mL de *C. sinensis* en función del tiempo y b) Gráfico de tiempo de reacción (h) contra Intensidad (u.a) a longitud de onda máxima del SPR de 527 nm.

Posteriormente, se realiza la caracterización de sistemas con mayor cantidad de extracto acuoso de *C. sinensis*. En este caso (Fig. 22), observamos la presencia de nanopartículas de oro sintetizadas con el mayor volumen de extracto acuoso de *C. sinensis* empleado en esta biosíntesis, el cual es de 1 mL, en función del tiempo. Así se observa una banda SPR centrada a 535 nm. La banda se encuentra bien definida y sin cambios significativos en intensidad, por lo cual se presume que el sistema se estabiliza poco después de los primeros 30 minutos de reacción y continúa con dicha estabilidad hasta 24 horas de reacción. Es importante señalar que el corrimiento al rojo, comparado con el sistema de 0.4 mL de *C. sinensis* se puede deber a la obtención de mayor cantidad de nanopartículas, o bien, al aumento de polidispersidad en forma y tamaño en el sistema <sup>7, 17</sup>. Por otra parte, el gráfico b) de la figura 22 representa la estabilidad del sistema de nanopartículas de Au sintetizadas con 1 mL del extracto acuoso de *C. sinensis*, en este caso se observa una tendencia lineal a partir de los primeros 30 minutos de reacción, lo cual señala la estabilidad del sistema a partir de dicho tiempo, esta estabilidad se debe a la cantidad de extracto acuoso empleado durante la síntesis, ya que a mayor volumen del mismo se logra una mejor estabilización de las nanopartículas sintetizadas.

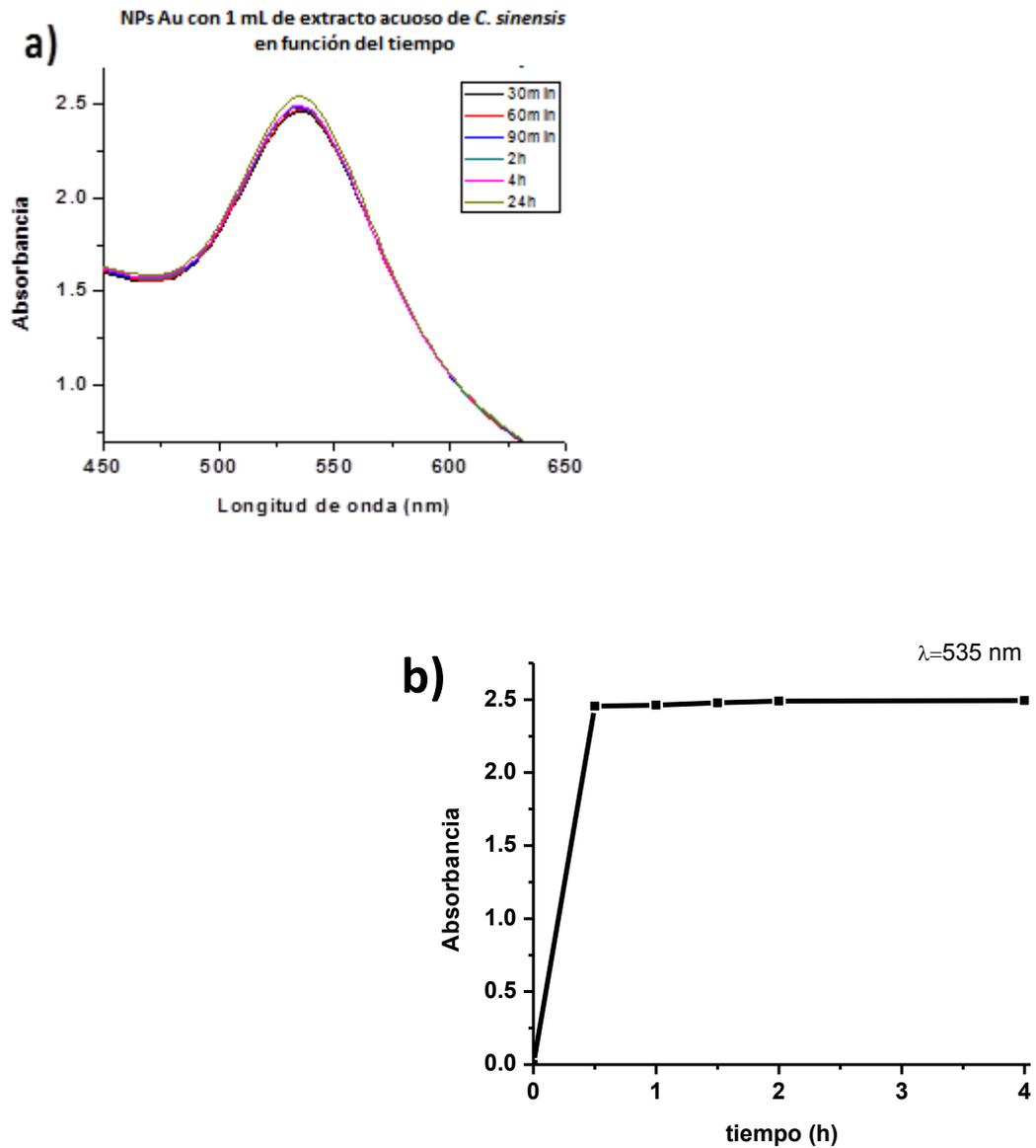


Figura 22. a) Espectro de UV-Vis de nanopartículas monometálicas de Au en función del tiempo, utilizando 1mL de *C. sinensis* y b) Representación gráfica de la relación entre el tiempo de reacción y la intensidad máxima de la banda de SPR a 535 nm.

A continuación se presentan los espectros de UV-Vis más característicos en función de la concentración de extracto acuoso de *C. sinensis* empleado para la obtención de nanopartículas de Au. En la figura No 23 observamos el plasmón de resonancia superficial

de las nanopartículas sintetizadas con 0.4, 0.6, 0.8 y 1 mL del extracto acuoso de *C. sinensis*, a los primeros 30 minutos de reacción. Dicho SPR se encuentra a una misma longitud de onda de 533 nm, para todos los sistemas, a pesar del cambio de volumen del extracto, sin embargo la diferencia entre las bandas es su intensidad, la cual se incrementa conforme aumentamos la cantidad de extracto acuoso de *C. sinensis*.

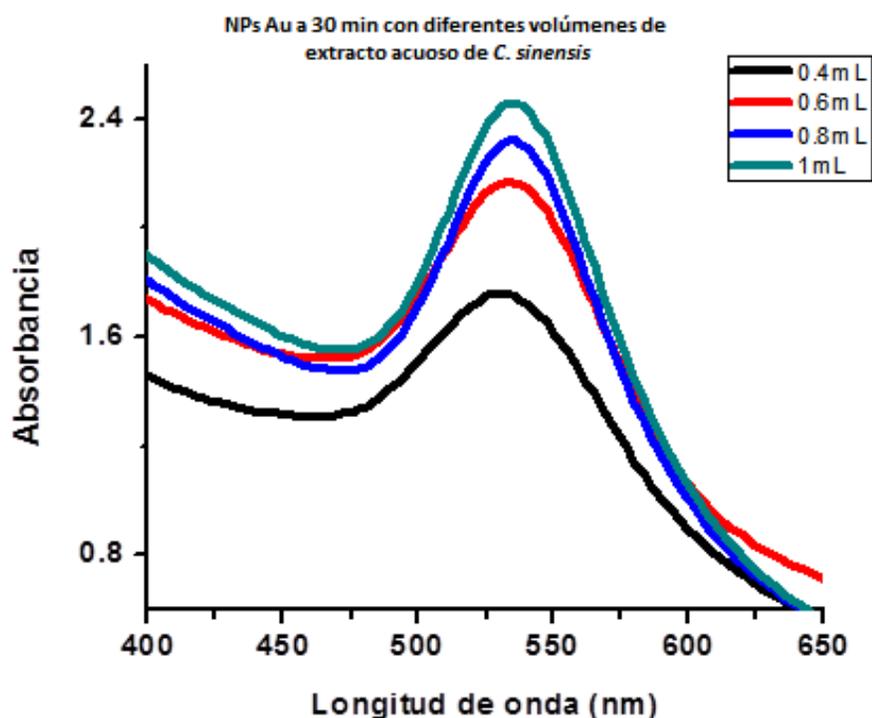


Figura 23. Espectro de UV-Vis de la obtención de nanopartículas monometálicas de Au, a 30 min de reacción, en función del volumen de extracto acuoso de *C. sinensis* empleado.

Esta misma tendencia de incremento en la intensidad del plasmón, ha sido reportada por Sastry y colaboradores<sup>62</sup>, ya que al aumentar la cantidad de extracto de *Aloe vera* a una sal precursora de Au, la banda de plasmón de las nanopartículas obtenidas se centra en 520 nm, sin embargo la máxima intensidad de esta banda la presenta el sistema en el que se empleó el mayor volumen de *Aloe vera*.

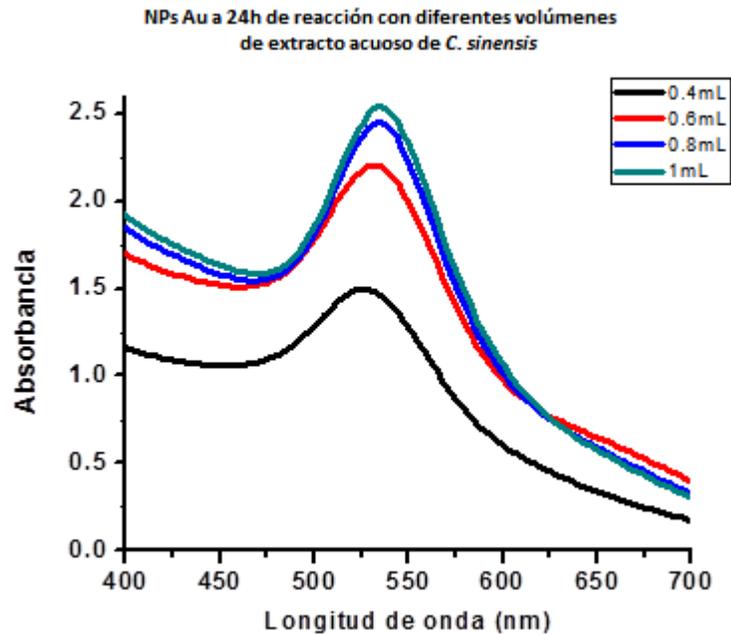
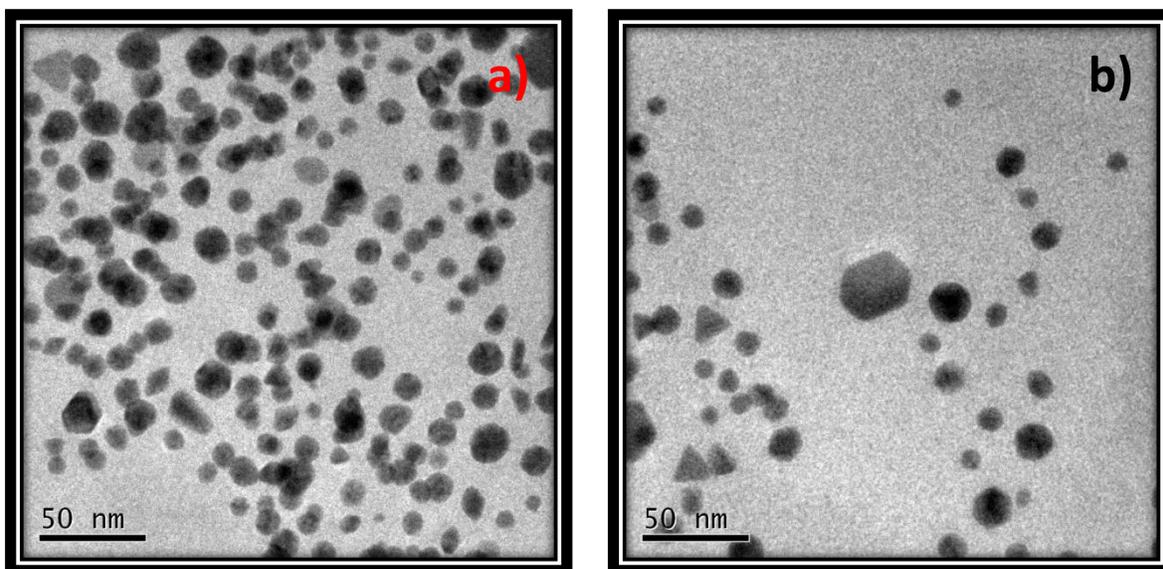


Figura 24. Nanopartículas de Au sintetizadas con 0.4, 0.6, 0.8 y 1 mL, respectivamente, de extracto acuoso de *C. sinensis* a 24 horas de reacción.

Los estudios realizados por Huang, *et al.*, corroboran esta tendencia de aumento de la intensidad de las bandas plasmónicas correspondientes a Au y Ag, respectivamente, debido al aumento de nanopartículas obtenidas en cada sistema al variar la cantidad de hoja seca de *Cinnamomum camphora*<sup>84</sup>. Lo mismo sucede al analizar los sistemas de nanopartículas de oro sintetizadas con diferentes volúmenes (0.4, 0.6, 0.8 y 1 mL) de extracto acuoso de *Camellia sinensis* a 24 horas de reacción, con un SPR centrado a 533 nm, lo cual se representa gráficamente en la figura 24. Se sabe, que los sistemas con una mayor producción de nanopartículas metálicas, presentarán un aumento en intensidad de su SPR, por ejemplo, Lance Kelly y colaboradores en su trabajo “The Optical Properties of Metal Nanoparticles: The influence of Size, Shape, and Dielectric Environment” reportan el

incremento en intensidad de las bandas de SPR en la síntesis de nanopartículas esféricas de plata <sup>85</sup>.

En las siguientes imágenes (Figura 25) se presenta el sistema de nanopartículas de oro sintetizadas con 0.8 mL de extracto de *C. sinensis* después de haber transcurrido 24 horas de reacción. En dichas micrografías se puede observar la elevada polidispersidad en forma y tamaño que se tiene, ya que aun cuando la mayoría de las nanopartículas presentan una forma icosaédrica y decaédrica, también se aprecian algunas nanobarras, nanovarillas y nanotriángulos. En la investigación desarrollada por Mondal y su equipo de trabajo, se observan diferentes formas de las nanopartículas de oro obtenidas al emplear  $\text{HAuCl}_4$  y la hoja de *Swietenia mahogani* <sup>86</sup>. El trabajo de Kumar, revela que la mayoría de las nanopartículas de Au que obtiene al utilizar *Cassia auriculata* como agente reductor en su proceso de biosíntesis da lugar a nanopartículas icosaedrales, hexagonales, esféricas y triangulares <sup>50</sup>.



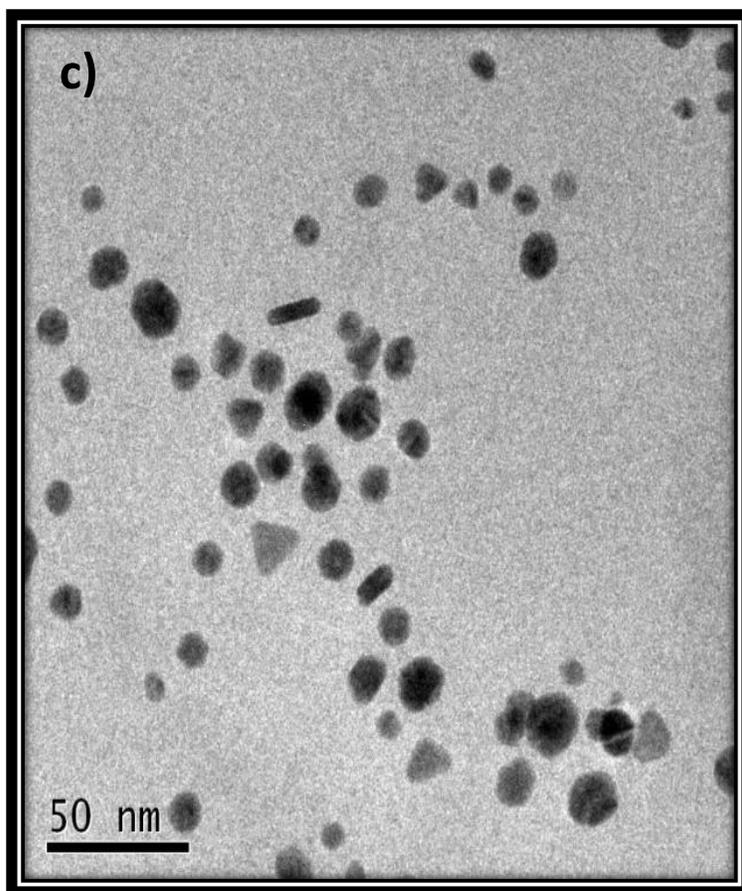


Figura 25. Micrografías de NP's de Au sintetizadas con 0.8 mL de extracto acuoso de *C. sinensis* a 24 horas de reacción.

El patrón de difracción de electrones de área selecta de nanopartículas de oro se presenta en la figura 26, para la corroboración de la estructura cristalina de las nanopartículas de Au, la cual con base en los datos experimentales se demuestra que la estructura es una fcc.

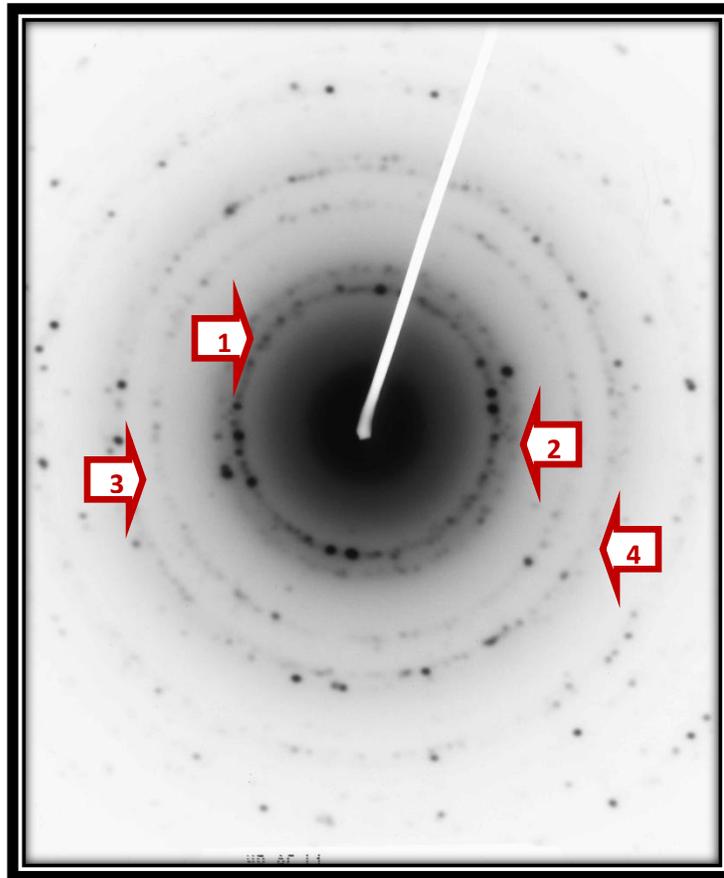


Figura 26. Patrón de difracción de electrones de área selecta (SAED) de nanopartículas de Au sintetizadas con 0.8 mL de extracto acuoso de *C. sinensis* a 24 h de reacción.

### 3.2 OBTENCIÓN DE NANOPARTÍCULAS MONOMETÁLICAS DE Ag

Existen diversas investigaciones sobre la síntesis química y biosíntesis de nanopartículas de plata, por lo cual hay evidencia significativa sobre la banda de plasmón de resonancia superficial de dichas nanopartículas metálicas, la cual se encuentra a 400 nm<sup>14</sup>; sin embargo, esta banda presenta corrimientos al azul o al rojo dependiendo de diferentes factores como la forma y el tamaño de las nanopartículas, así como la naturaleza del ambiente que las rodea. En el caso específico de la síntesis de nanopartículas de Ag, las cuales se obtuvieron con diferentes volúmenes (1-10 mL) del

extracto acuoso de *O. ficus-indica* se observa un plasmón de resonancia superficial centrado a 390 nm, aproximadamente (Fig. 27). La figura 28 muestra el sistema de nanopartículas de Ag biosintetizadas con 1 mL del extracto acuoso de *O. ficus-indica* en función del tiempo. Así, se presenta una banda de SPR bien definida y angosta, lo cual indica la baja polidispersidad de forma y/o tamaño de las nanopartículas presentes. Esto último se comprueba con las micrografías de TEM, en las cuales se aprecian nanopartículas de Ag. Al igual que en la síntesis de nanopartículas de Au, se pueden obtener nanopartículas de Ag desde los primeros 30 minutos de reacción; asimismo, observamos como el plasmón se centra a una longitud de onda específica (390 nm aproximadamente), sin embargo el cambio de intensidad de dicha banda es muy notorio al aumentar el volumen de extracto, por lo cual obtenemos un máximo de intensidad de dicha banda al emplear 10 mL del extracto acuoso de *O. ficus-indica*.

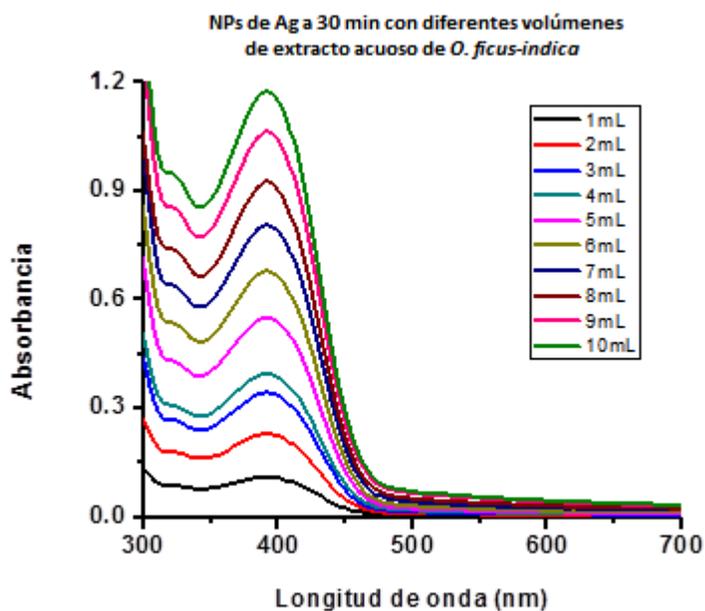


Figura 27. Nanopartículas de plata sintetizadas con diferentes volúmenes de extracto acuoso de *O. ficus-indica* (1-10 mL) a 30 minutos de reacción.

Como se mencionó con anterioridad, esta tendencia se ha reportado en diferentes investigaciones de biosíntesis de nanopartículas. Finalmente, se obtiene el mismo fenómeno al analizar las nanopartículas de Ag sintetizadas bajo las mismas condiciones, pero al transcurrir 24 horas de reacción, por lo que se presume que en este momento el sistema es estable.

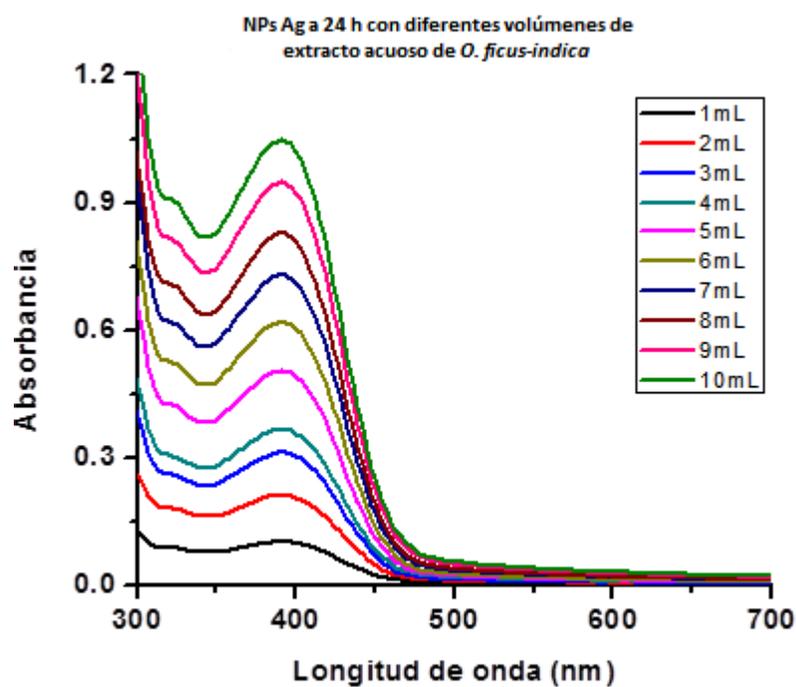


Figura 28. Espectro UV-Vis de la síntesis de nanopartículas de Ag a 24 horas de reacción, en función de la cantidad de extracto acuoso de *O. ficus-indica*.

Las nanopartículas de Ag sintetizadas con 1 mL de extracto acuoso de *O. ficus-indica* se caracterizan a través de Espectroscopia de UV-Vis (Figura 29a) con evidencia esencial de que ha sido posible la biosíntesis con la menor cantidad de extracto y el menor tiempo de reacción transcurrido. Se observa que al paso de 24 horas de reacción y 1 mL de extracto el sistema también es estable, dicha evidencia se presenta en la figura 29a. La

diferencia entre cada banda de SPR característico de la plata se presenta únicamente en la intensidad pero con un efecto contrario, ya que la banda con menor intensidad es la que se analiza a las 24 horas de reacción, esto se puede deber a que las nanopartículas de Ag forman agregados y con ello disminuye la cantidad de partículas en un intervalo nanométrico y pueden ser de mayor tamaño.

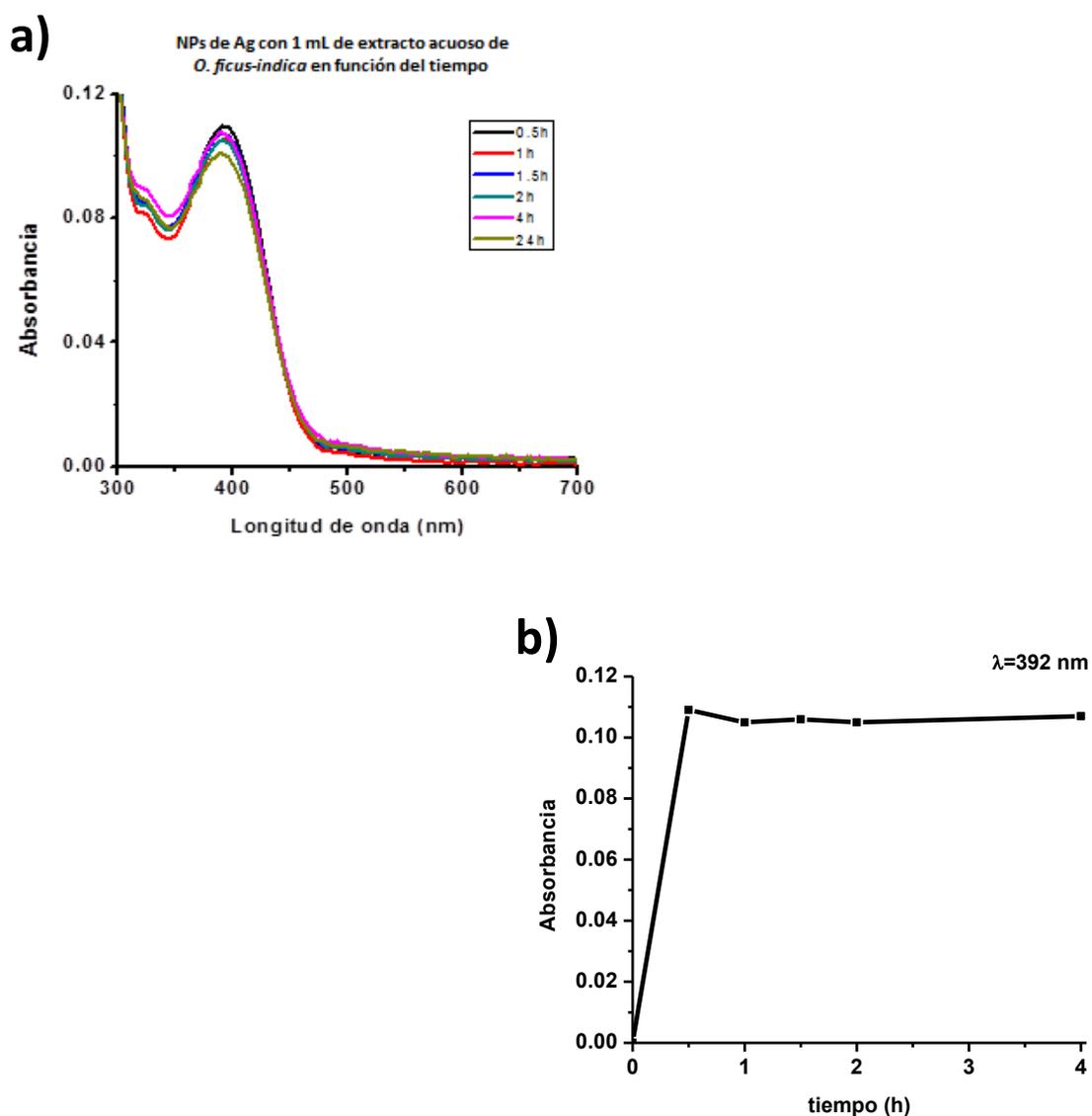


Figura 29. a) Espectro de absorción UV-Vis de Ag NPs sintetizadas con 1 mL de extracto acuoso de *O. ficus-indica* en función del tiempo y b) Gráfico de tiempo VS Intensidad máxima de la banda de SPR a 392 nm.

En la figura 30 se presenta el espectro de UV-Vis de las nanopartículas de plata obtenidas con 10 mL de extracto acuoso de *O. ficus-indica*, en función del tiempo, como se puede observar, la banda de SPR es mucho mayor en intensidad que en el caso en el que se emplea solo 1 mL del mismo extracto, esto es lógico si consideramos que la cantidad de iones  $\text{Ag}^{+1}$  que son reducidos, es proporcional a la cantidad de extracto acuoso de *O. ficus-indica* que se utiliza, por lo cual se considera que dicho extracto trabaja como agente reductor durante la síntesis de nanopartículas de plata. A su vez, el gráfico de la derecha (b), muestra la tendencia de la intensidad máxima de la banda plasmónica de las nanopartículas correspondientes al ya mencionado sistema, observando que prácticamente es constante a partir de los primeros 30 minutos de reacción, con una disminución mínima.

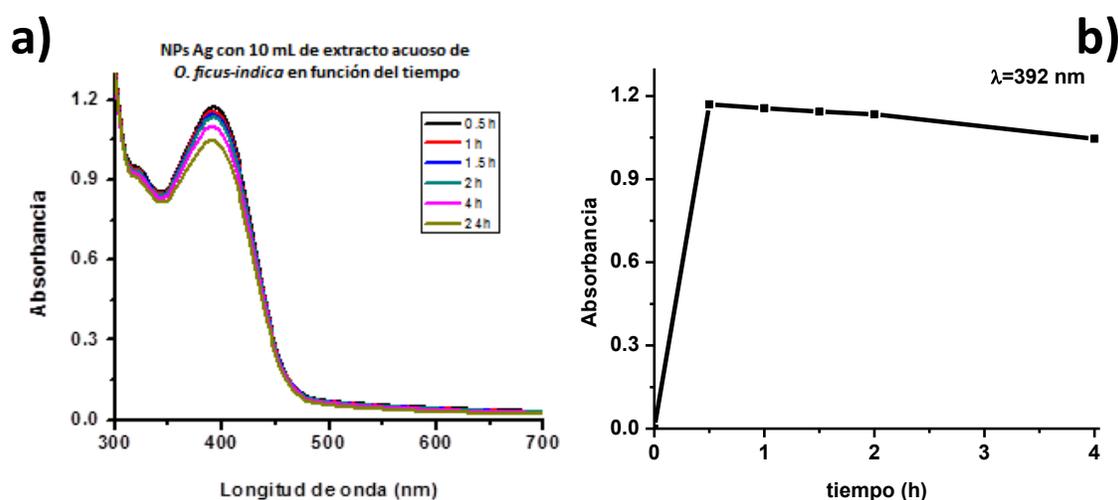


Figura 30. a) Espectro de UV-Vis de nanopartículas de Ag sintetizadas con 10 mL de extracto acuoso de *O. ficus-indica* en función del tiempo y b) Representación del efecto del tiempo en la Intensidad máxima del SPR a 392 nm.

Por otro lado, se analizan los sistemas de nanopartículas de Ag sintetizadas con 1, 5 y 10 mL, respectivamente, de extracto acuoso de *O. ficus-indica*. A continuación se presentan dichos espectros.

En el siguiente espectro (figura 31), podemos observar la comparación de los tres sistemas antes mencionados, en donde el tiempo de reacción es de 24 horas y la diferencia más relevante entre estos sistemas es el cambio en intensidad de la banda de SPR, sin embargo también se aprecia que la banda está mejor definida, con menos ensanchamiento y centrada a una longitud de onda de 400 nm para el caso en el que se emplean 10 mL del extracto acuoso de *O. ficus-indica*.

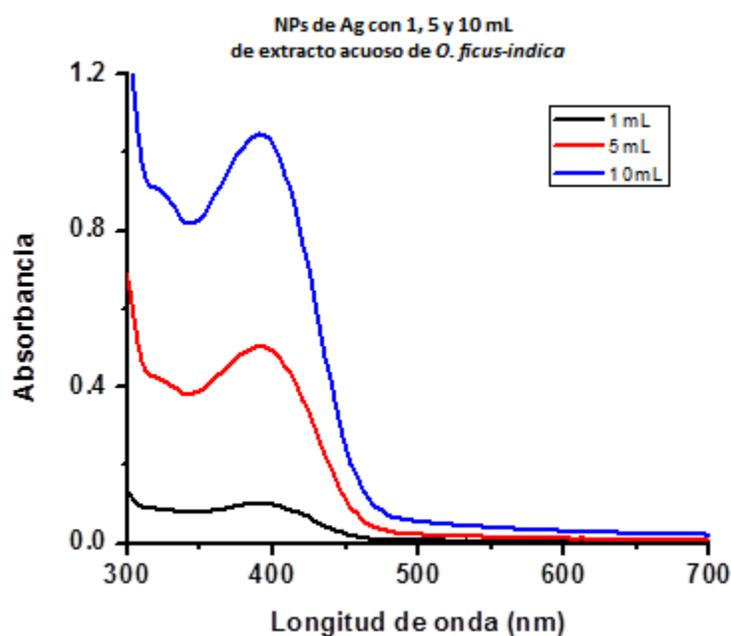


Figura 31. Espectro comparativo de la formación de la banda de SPR de nanopartículas de Ag en función de la cantidad de extracto acuoso de *O. ficus-indica* utilizado a 24 horas de reacción.

Asimismo, la banda de menor intensidad es en la que se ha utilizado 1 mL de *O. ficus-indica*. La baja definición del plasmón se debe a la relación que existe entre la baja concentración de nanopartículas obtenidas y la elevada polidispersidad morfológica, así como la interacción con el medio o con el agente estabilizante que, en este caso, se trata del extracto de *O. ficus-indica*, dichos fenómenos también pueden generar corrimientos a longitudes de onda más cortas (blue-shift) o bien, a longitudes de onda más largas (red-shift) <sup>14</sup>.

En la figura 32, se presentan las micrografías de las nanopartículas de tres sistemas diferentes, al emplear la sal precursora de  $\text{AgNO}_3$  así como 1, 5 y 10 mL de extracto acuoso de *O. ficus-indica*. Como se puede observar, en esta síntesis se obtienen nanopartículas “multiple twined”, las cuales en su mayoría pueden ser icosaédricas o decaédricas, sin embargo muchas de las partículas presentan los vértices truncados, o bien las caras no se encuentran bien definidas, por lo cual pueden catalogarse como nanopartículas de forma irregular. Por otra parte, se observa que conforme aumentamos la cantidad de extracto empleado en la síntesis, las nanopartículas comienzan a crecer en tamaño, la forma se vuelve aún más irregular y se obtiene mayor cantidad de partículas. Para el sistema en el que se ha empleado 1 mL de extracto acuoso de *O. ficus-indica* el tamaño promedio de nanopartícula es de, aproximadamente 15 nm. En la micrografía c) podemos apreciar como las partículas han crecido de manera considerable y la mayoría de las mismas han rebasado, por lo menos una de sus dimensiones, del intervalo nanométrico; asimismo, se observa como las partículas forman aglomerados, con lo cual se presume, con base en experimentos de espectroscopia de UV-Vis que en

aproximadamente 8 días, las partículas dejan de ser estabilizadas por el mismo extracto de *O. ficus-indica* y coalescen.

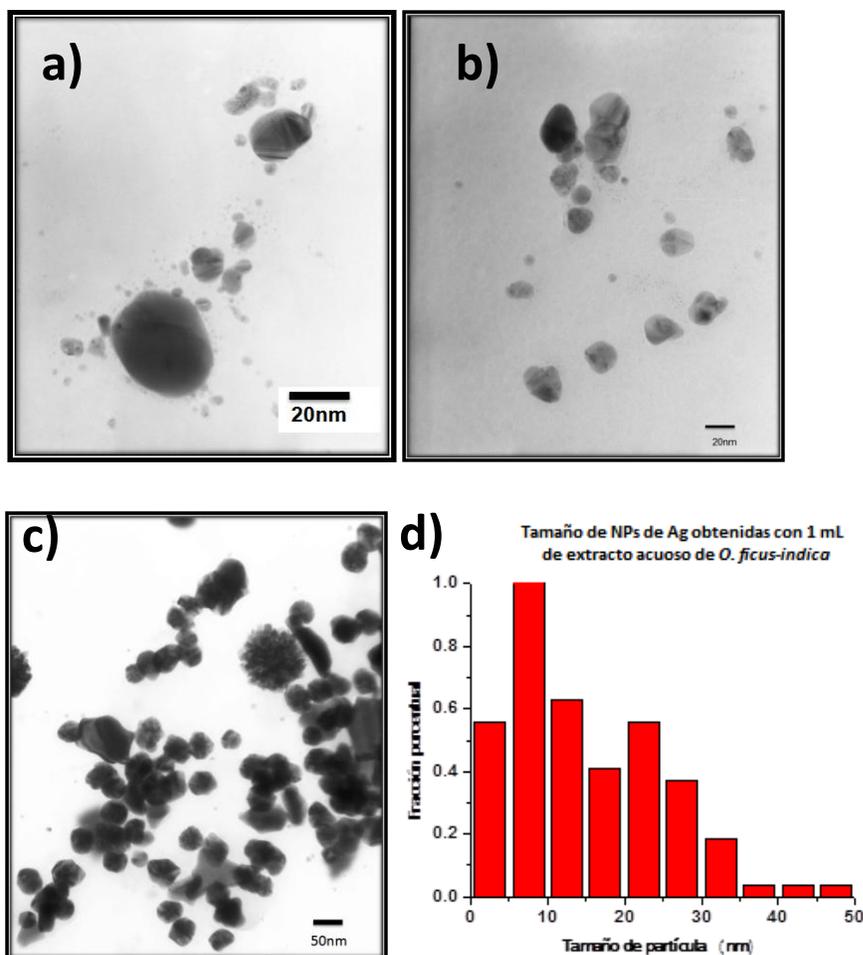


Figura 32. Micrografías de TEM de nanopartículas de plata empleando a) 1 mL, b) 5 mL y c) 10 mL de extracto acuoso de *O. ficus-indica* a 24 horas de reacción y, d) histograma de frecuencia del tamaño de las nanopartículas de Ag obtenidas con 1 mL de extracto de *O. ficus-indica*.

De la misma forma lo reporta Huang, quien presenta micrografías de TEM correspondientes a nanopartículas de Ag sintetizadas con *C. camphora*, en las cuales se observan Ag NPs que aun cuando parecen esféricas, en realidad son icosaedrales y

decaedrales, asimismo, al emplear la menor cantidad de biomasa las nanopartículas se aglomeran, los autores proponen que esto se debe a que la cantidad de biomasa es muy pequeña para poder estabilizar a las nanopartículas<sup>84</sup>.

### 3.3 OBTENCIÓN DE NANOPARTÍCULAS BIMETÁLICAS Au/Ag

Ahora bien, se presentan los resultados correspondientes a la formación de nanopartículas bimetálicas Au/Ag. Dicha síntesis se lleva a cabo en un principio en dos viales por separado, uno contiene la **solución A** y el otro la **solución B**, para posteriormente mezclar ambas soluciones.

Recordando el proceso de biosíntesis de estas nanopartículas bimetálicas, la **Solución A** es la mezcla de un volumen definido de  $\text{AgNO}_3$  (2 mL,  $10^{-3}$  M) y volúmenes de 1, 2, 3, 4 y 5 mL de extracto acuoso de *O. ficus-indica*, dicha mezcla se afora con agua desionizada hasta un volumen final de 20 mL; por otro lado la **Solución B** se forma a partir de  $\text{HAuCl}_4$  (5 mL,  $10^{-3}$  M) y volúmenes de 0.4, 0.6, 0.8 y 1 mL de extracto acuoso de *C. sinensis* aforando dicha solución hasta un volumen de 10 mL. Ambas soluciones se mezclan en proporciones volumétricas definidas (0.5mL de Solución A: 1.5 mL de Solución B; 1 mL de Solución A: 1 mL de Solución B y 1.5 mL de Solución A: 0.5 mL de Solución B, que de ahora en adelante, se denominarán únicamente como 0.5:1.5, 1:1 y 1.5:0.5) para dar lugar a la síntesis de las nanopartículas bimetálicas de Au/Ag.

En la figura 33, se observa la caracterización por espectroscopia UV-Vis del sistema de nanopartículas bimetálicas de Au/Ag para el cual se mezclaron 0.5 mL de la solución A y 1.5 mL de la solución B; asimismo, en este caso se emplearon 0.8 mL de extracto acuoso

de *C. sinensis* para la obtención de la solución A y 2 mL de extracto de *O. ficus-indica* para la solución B. Como se puede observar en la figura 33, a las 4 horas de reacción la banda de SPR se centra en 526 nm, esta banda es ancha, es decir, no se encuentra bien definida si es comparada con la banda de SPR de las nanopartículas monometálicas. Después de 24 horas de reacción, la banda se define mejor y presenta un corrimiento al azul, centrándose en 514 nm. Asimismo, el incremento en intensidad después de 24 horas de reacción muestra claramente la obtención de mayor cantidad de nanopartículas bimetalicas.

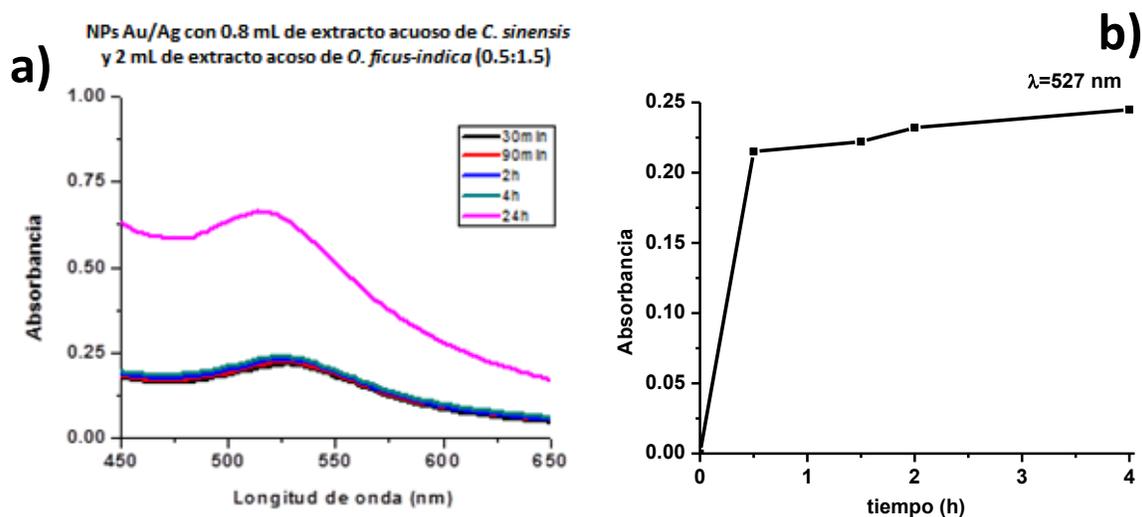


Figura 33. a) Espectro de UV-Vis de nanopartículas bimetalicas Au/Ag obtenidas con 0.8 mL de extracto de *C. sinensis* (Solución A) y 2 mL del extracto de *O. ficus-indica* (Solución B); en una relación volumétrica 0.5:1.5 en función del tiempo y, b) Representación gráfica de la dependencia de la intensidad del SPR a 527 nm en función del tiempo.

El hecho de que la banda de SPR se encuentra las primeras 4 horas de reacción en 526 nm es una muestra clara de la obtención de nanopartículas bimetalicas, ya que de lo contrario podríamos observar los dos plasmones característicos de nanopartículas monometálicas de Au y de Ag, sin embargo, se ha reportado que en la mayoría de los casos en los que se

obtienen nanopartículas bimetálicas de tipo aleación, su SPR se encuentra entre las dos longitudes de onda específicas de cada uno de los metales <sup>67,86,87</sup>. Por otro lado, el corrimiento al azul de la banda de SPR a 514 nm a 24 horas se puede deber a que el sistema es menos polidisperso en cuanto a forma y tamaño se refiere. Además, si observamos con mayor detalle, la relación volumétrica empleada es 0.5:1.5 por lo cual tenemos mayor cantidad de la solución correspondiente a las nanopartículas de plata, factor que también puede influir en las características de dicha banda.

Como se aprecia en las micrografías de TEM (Figura 34), las nanopartículas bimetálicas de Au/Ag presentan una morfología completamente irregular, sin embargo, se nota como existen áreas en las que las nanopartículas se encuentran inmersas una en la otra. Estas imágenes son similares a las micrografías de TEM que reportan diversos investigadores, como en el caso de Shen *et al.*, quienes encontraron que en las micrografías obtenidas a partir de TEM se observan nanopartículas bimetálicas con áreas oscuras correspondientes al oro presente en la nanopartícula y zonas más claras debido a la presencia de plata <sup>88</sup>.

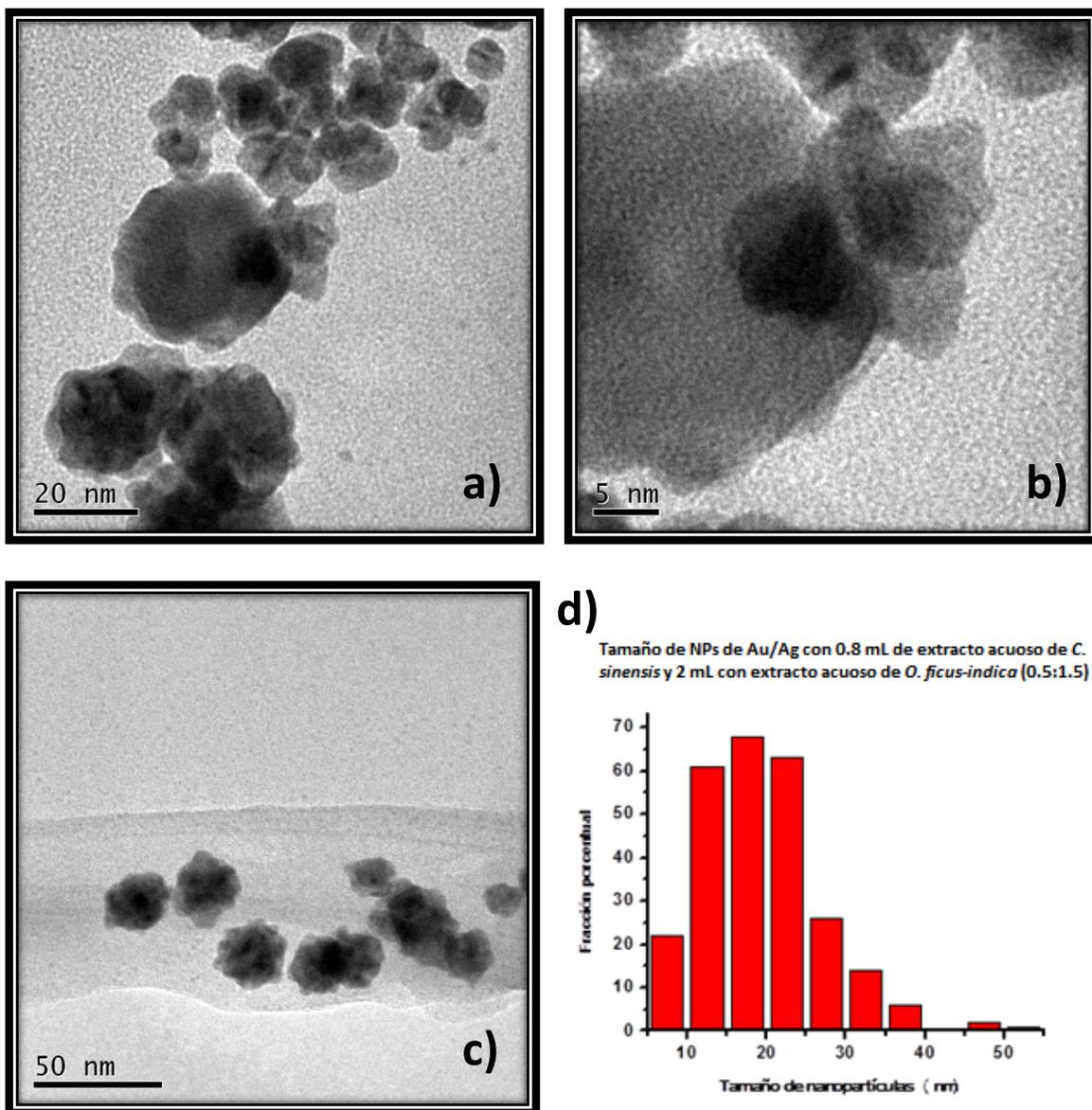
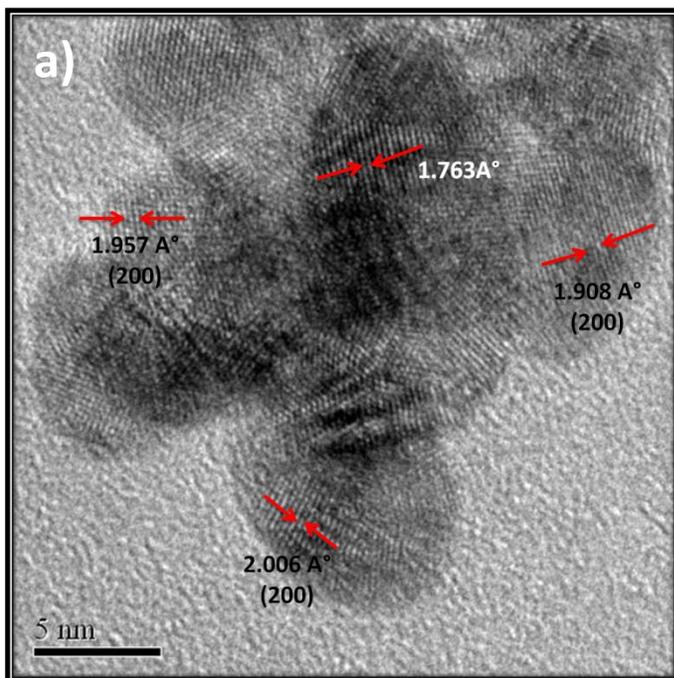


Figura 34. a), b) y c) Micrografías de nanopartículas bimetálicas Au/Ag obtenidas con 0.8 mL de extracto de *C. sinensis* (Solución A) y 2 mL del extracto de *O. ficus-indica* (Solución B); en una relación volumétrica 0.5:1.5 a 24 horas de reacción. d) Histograma de frecuencia del tamaño de las nanopartículas correspondientes a este sistema.

Asimismo, Ahmed y colaboradores presentan imágenes de TEM correspondientes a nanopartículas bimetálicas tipo aleación de Fe-Co en las que se observan zonas en las que dos nanopartículas se encuentran en aleación; además, se aprecian zonas de las

nanopartículas en las que se encuentra únicamente uno de los metales <sup>89</sup>, como en el caso de la figura 32 que se presenta en este trabajo de investigación.

En la figura 35, se presentan las imágenes de Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución de las nanopartículas bimetálicas sintetizadas en relación volumétrica 0.5:1.5, en las cuales se observan diferentes bordes de grano, así como zonas en las cuales los planos cristalinos se observan “puros”, es decir están relacionados con zonas monometálicas, mientras que el patrón del centro, el cual ha sido indexado presenta características de una zona bimetálica.



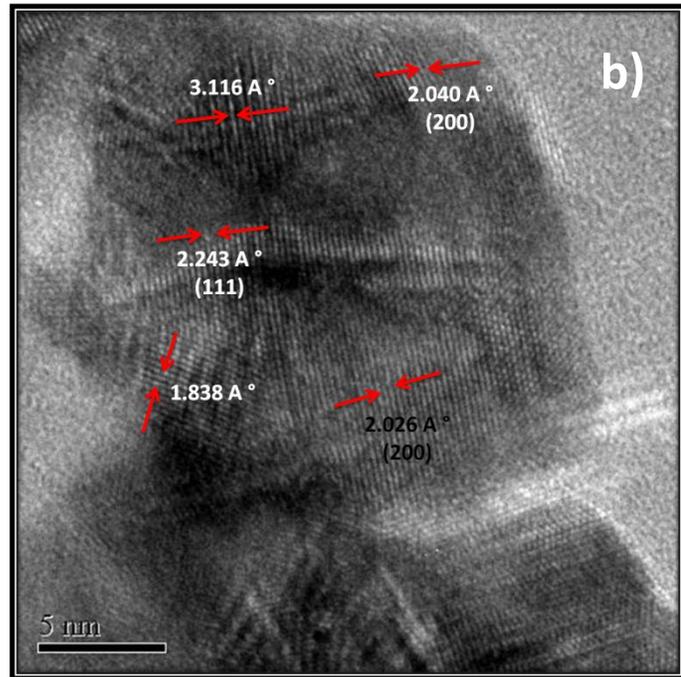


Figura 35. a) y b) Micrografías de HRTEM de nanopartículas bimetálicas Au/Ag en una relación volumétrica 0.5:1.5 a 24 horas de reacción.

Por otro lado, en las micrografías de la figura 36 podemos observar la presencia de nanopartículas bimetálicas de oro y plata, obtenidas bajo las mismas condiciones de síntesis que las anteriores, en relación volumétrica 0.5:1.5. Las partes más oscuras indican la presencia de una aleación bimetálica, en este caso Au/Ag. Resultados similares son reportados por Castro-Longoria y colaboradores, quienes a través de STEM muestran como en micrografías de campo claro se observan zonas oscuras, las cuales han sido caracterizadas como nanopartículas bimetálicas de Au/Ag<sup>23</sup>.

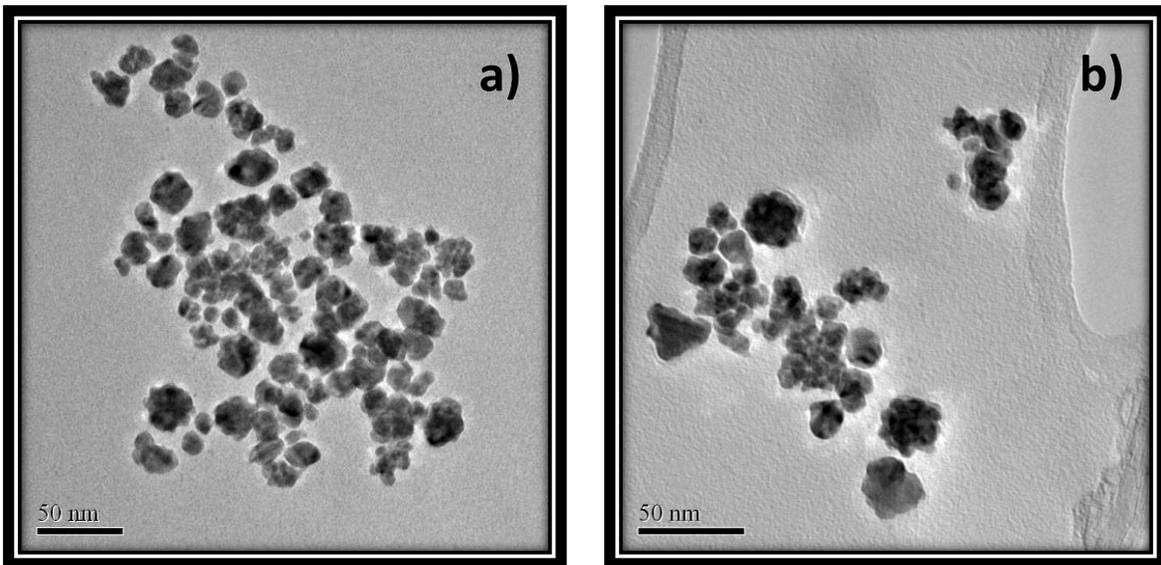


Figura 36. a) y b) Micrografías de nanopartículas bimetálicas Au/Ag obtenidas con 0.8 mL de *C. sinensis* y 2 mL de *O. ficus-indica* a 24 horas de reacción en una relación volumétrica 0.5:1.5.

Para el caso de nanopartículas de oro bimetálicas Au/Ag sintetizadas por el método de nucleación en una relación volumétrica 1:1, tenemos que durante las primeras 4 horas de reacción, el SPR se centra en 536 nm, sin embargo a las 24 horas, esta banda ha sufrido un corrimiento al azul para centrarse en 528 nm. Esto se observa en el espectro siguiente (figura 37). El gráfico b) nos muestra la tendencia de la intensidad de la banda de SPR a 535 nm; como se puede ver la intensidad aumenta a partir de que comienza la reacción, presentando un valor máximo a 2 horas de reacción, sin embargo en este punto decae la intensidad de la banda, esto se debe a que las nanopartículas bimetálicas tienden a ser muy inestables y después de poco tiempo pueden aglomerarse para formar partículas que ya no se encuentran en el intervalo de los nanómetros.

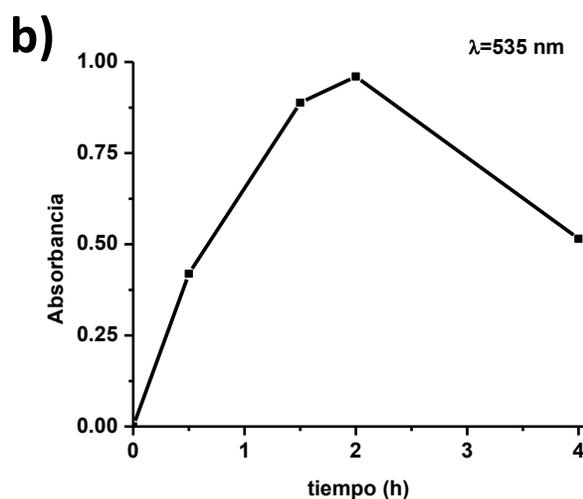
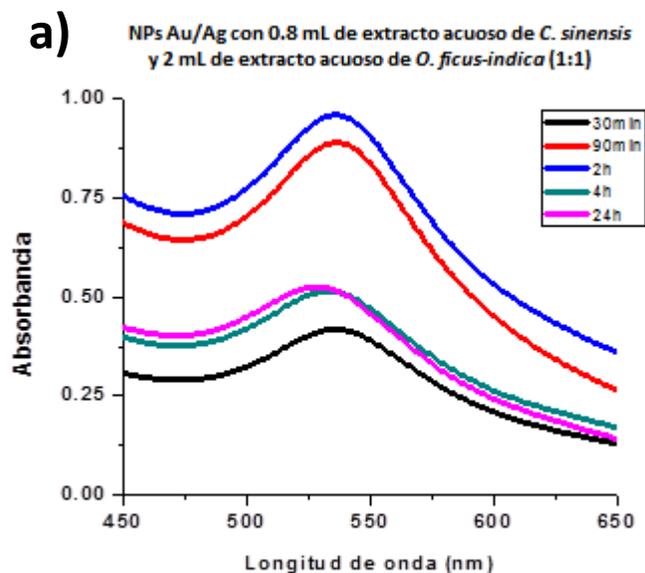


Figura 37. a) Espectro de UV-Vis de nanopartículas bimetálicas de Au/Ag sintetizadas empleando 1 mL de Solución A y 1 mL de Solución B y b) Gráfico de la intensidad máxima del SPR a  $\lambda=535\text{ nm}$  en función del tiempo.

Nuevamente se aprecia el mismo fenómeno en el cual la banda de SPR de las nanopartículas bimetálicas se centra entre la banda de plasmón de resonancia superficial característico de dichas nanopartículas pero monometálicas (397-540 nm). También se observa el incremento en intensidad de estas bandas como efecto del tiempo de reacción y, finalmente, se observa nuevamente un corrimiento significativo a 24 horas de reacción.

Sin embargo, debemos resaltar que en este caso se han utilizado 1 mL de la Solución A y 1 mL de la Solución B, por lo que, al compararlo con el sistema 0.5:1.5 se observa un corrimiento de 526 a 536 nm las primeras 4 horas y de 514 a 528 nm, lo cual se puede deber a la proporción volumétrica empleada; por otra parte, en el espectro en el que la relación es de 0.5:1.5 no se observa un cambio de intensidad de la banda de SPR en las primeras 4 horas, contrastando este último sistema (1:1) en el que el cambio de intensidad es muy significativo debido a que se obtiene un mínimo de intensidad a 30 minutos de reacción, sin embargo el máximo se presenta a 2 horas, lo cual nos muestra una competencia de generación de nanopartículas de los metales involucrados (Au, Ag) debido a su potencial estándar de reducción.

En las siguientes micrografías de TEM (Fig 38) tenemos que las nanopartículas son de forma completamente irregular; algunas de ellas son esféricas y muchas otras presentan múltiples caras, sin embargo, no se aprecian geometrías bien definidas. Del mismo modo, se observa que en algunos casos son de tipo aleación y otras son del tipo núcleo-coraza, aunque este último arreglo es poco frecuente. Para estas nanopartículas bimetalicas el tamaño promedio de partícula es de 18 nm. Más adelante, en la figura No 39, observamos la micrografía de HRTEM, en la cual debido a la indexación de los planos presentes se identifican los planos cristalinos correspondientes tanto al oro como a la plata.

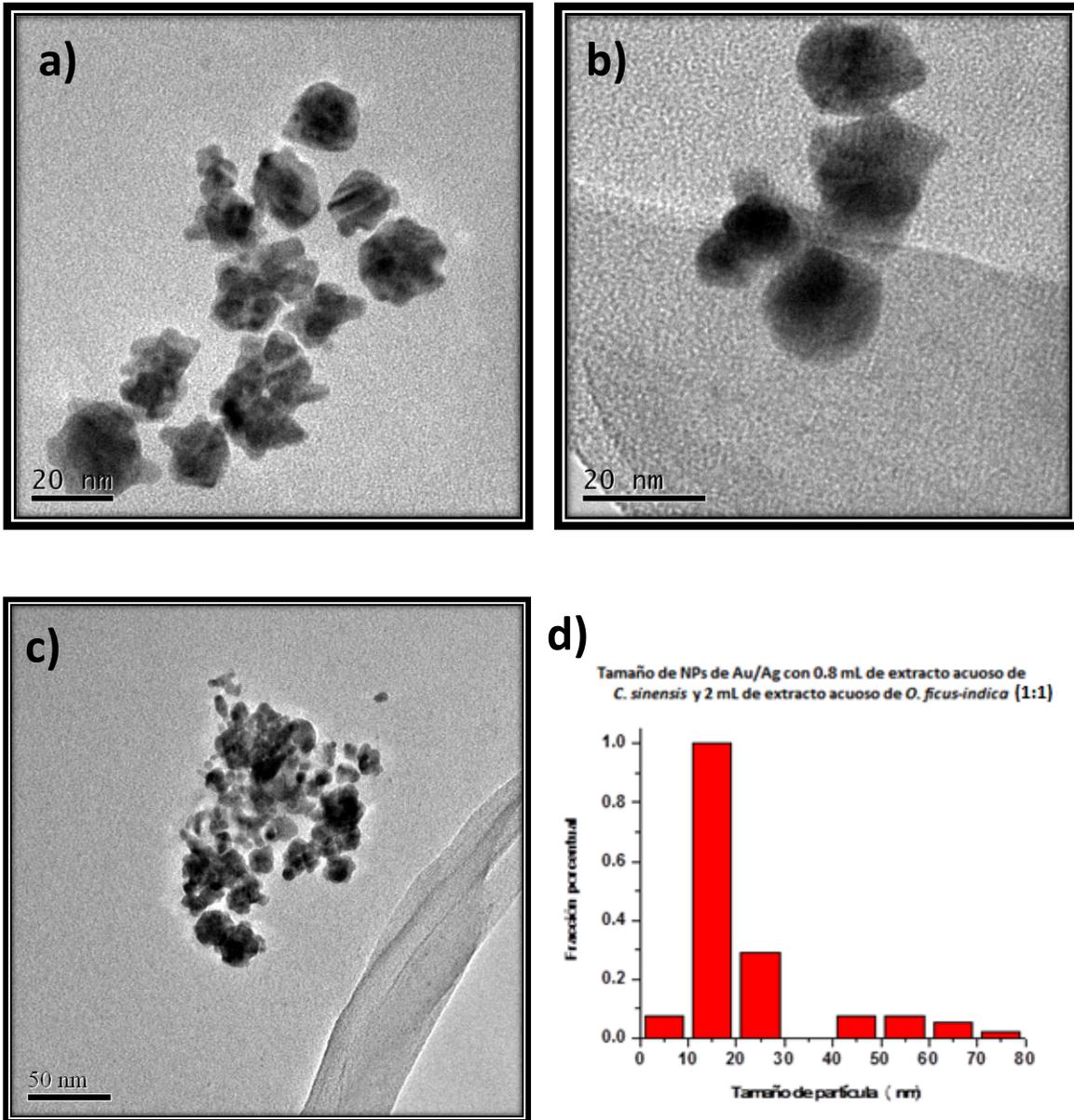


Figura 38. a), b) y c) Micrografías de nanopartículas bimetálicas Au/Ag sintetizadas en una relación volumétrica 1:1, a 24 horas de reacción. d) Histograma de frecuencia del tamaño de las nanopartículas bimetálicas sintetizadas con 1 mL de Solución A y 1 mL de Solución B.

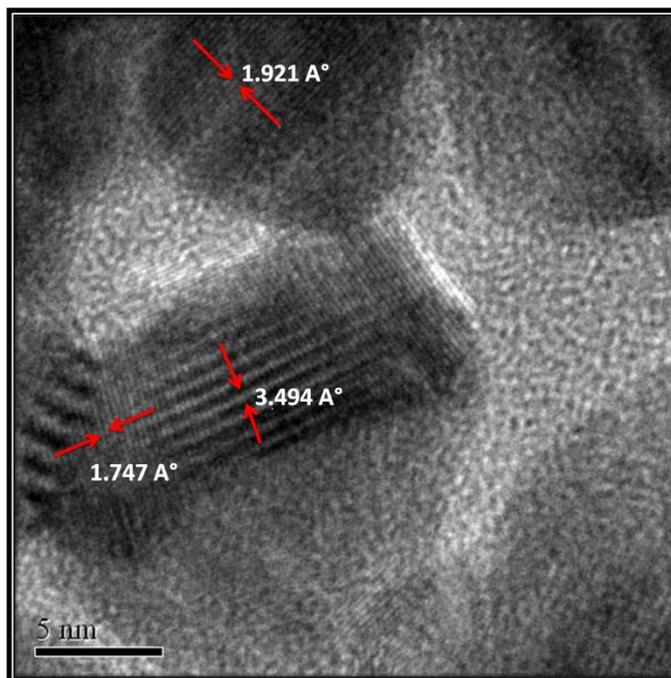


Figura 39. Micrografía de HRTEM de nanopartículas bimetálicas Au/Ag en relación volumétrica 1:1 a 24 horas de reacción.

Para el caso de nanopartículas bimetálicas de Au/Ag sintetizadas con 0.8 mL para la Solución A y 2 mL para la obtención de la Solución B, pero en una relación volumétrica de 1.5:0.5 (Fig 40), observamos que la banda de SPR se centra a 533 nm, sin presentar cambios en la intensidad, aun cuando han transcurrido 24 horas de reacción, por lo cual se presume que el sistema es estable desde los primeros 30 minutos de reacción. La longitud de onda a la cual se centra el SPR, vuelve a ser una característica de los sistemas de nanopartículas bimetálicas. Al comparar este espectro con los de las dos relaciones volumétricas anteriores, se identifica un corrimiento al rojo de 19 nm para el primer caso y de 5 nm para la segunda relación, lo cual nos puede indicar que el sistema presenta mayor polidispersidad ya sea en forma y/o en tamaño de las nanopartículas obtenidas, o bien, que la cantidad volumétrica de Solución A influye en este desplazamiento debido a

que es mayor la cantidad de oro en la mezcla de reacción que la de plata, generando que el SPR se desplace mayoritariamente al SPR característico del oro monometálico. En este caso, el gráfico de intensidad vs tiempo nos muestra que el sistema es estable desde los primeros 30 minutos de reacción.

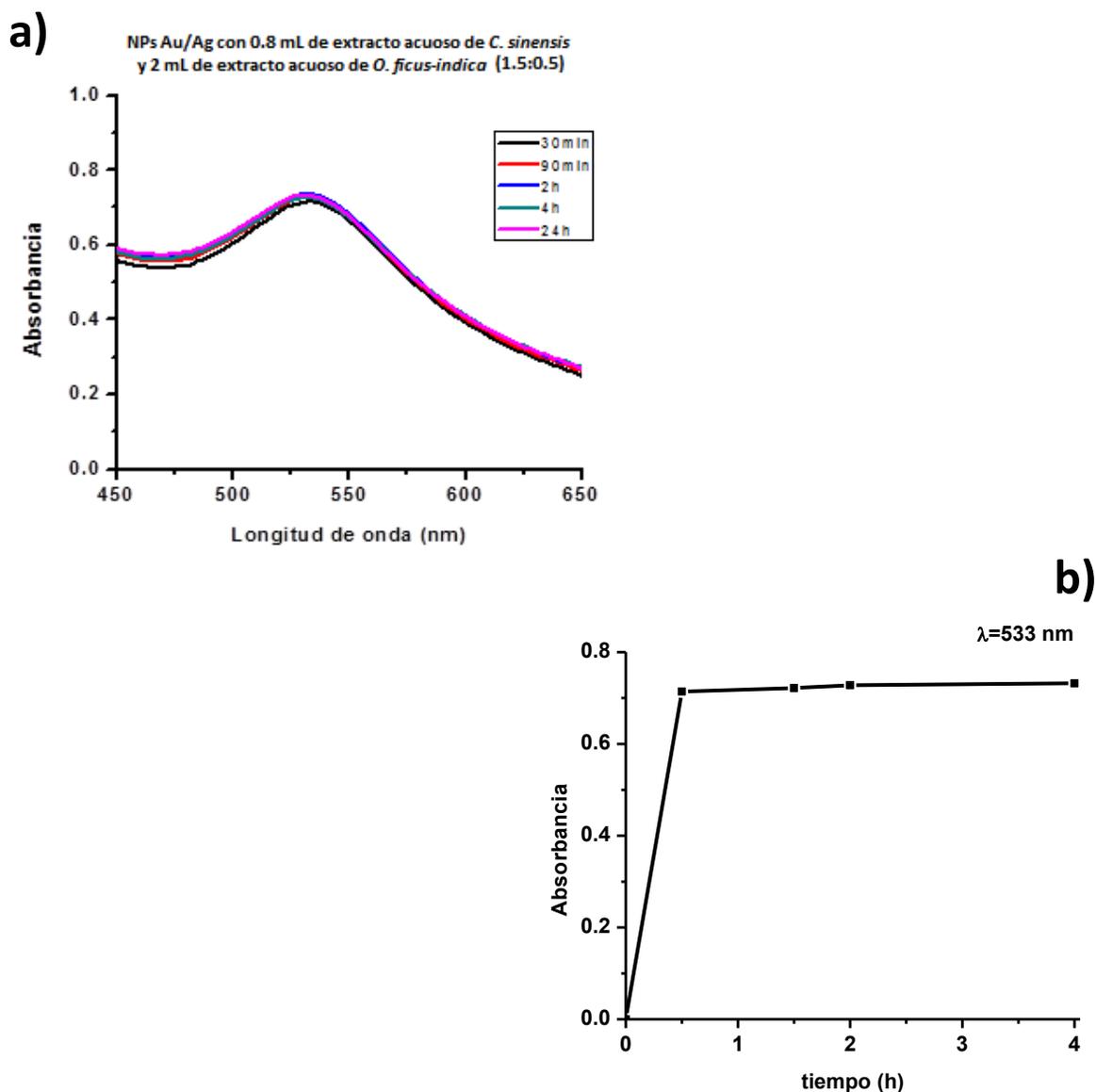
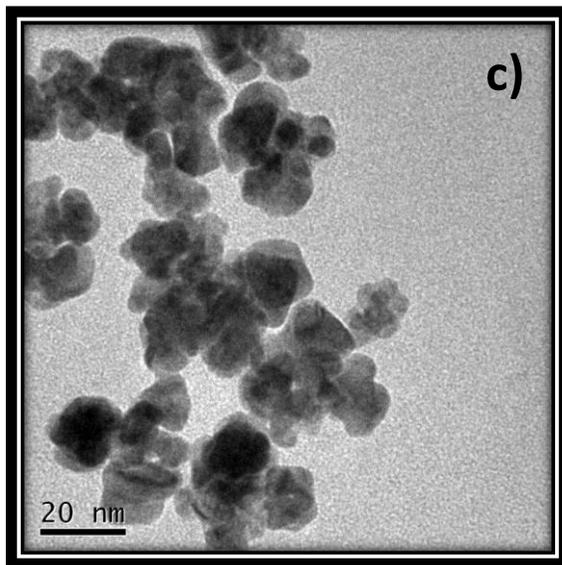
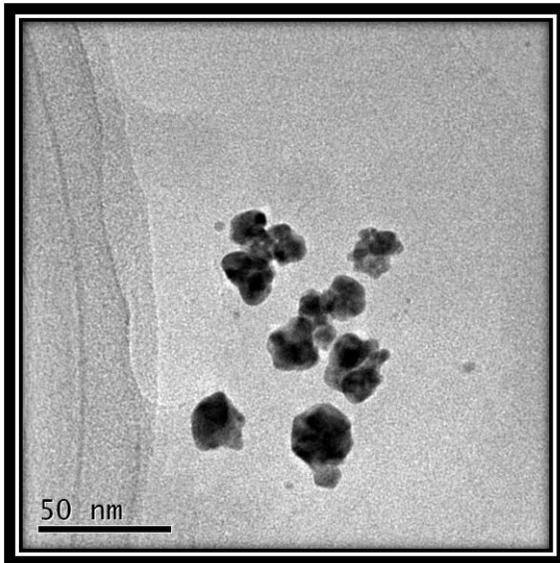
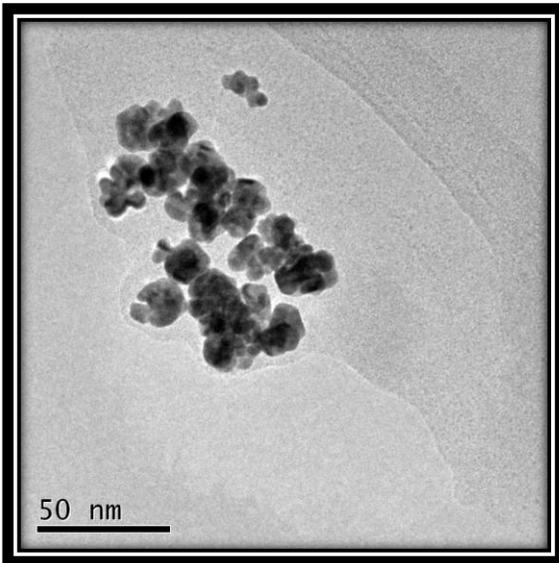


Figura 40. a) Espectro UV-Vis correspondiente a la caracterización de nanopartículas bimetálicas de Au/Ag obtenidas al mezclar 1.5 mL de Solución A y 0.5 mL de Solución B, en función del tiempo y b) Representación gráfica de la estabilidad de las nanopartículas a partir de la Intensidad máxima de la banda plasmónica a 533 nm en función del tiempo.

Ahora bien, las micrografías de la figura 41 muestran las nanopartículas bimetálicas Au/Ag obtenidas al mezclar 1.5 mL de la Solución A con 0.5 mL de la Solución B, a partir de 0.8 mL de *C. sinensis* y 2 mL de *O. ficus-indica*. En dichas imágenes podemos observar nanopartículas de forma irregular, las cuales presentan zonas en las que se juntan unas nanopartículas con otras obteniendo así una aleación de los metales presentes en la síntesis, así como áreas más oscuras que otras, lo cual nos indica la presencia de partículas núcleo-coraza, las cuales no se encuentran bien definidas, es decir no se logra percibir una diferencia notable entre el núcleo y la capa(s) externa(s). Por otro lado, dichas nanopartículas tendrán poco tiempo de estabilidad, ya que con base en los resultados de microscopía, se puede observar como estas partículas tienden a aglomerarse, lo cual puede dar como resultado su coalescencia.

Como se observa en el histograma de frecuencia, el cual representa el tamaño de las partículas correspondientes a este sistema, podemos observar que se obtienen partículas en un intervalo de 1-45 nm, sin embargo la mayoría tienen un tamaño entre 10 y 25 nm, con un tamaño promedio de partícula de 18 nm.



d)

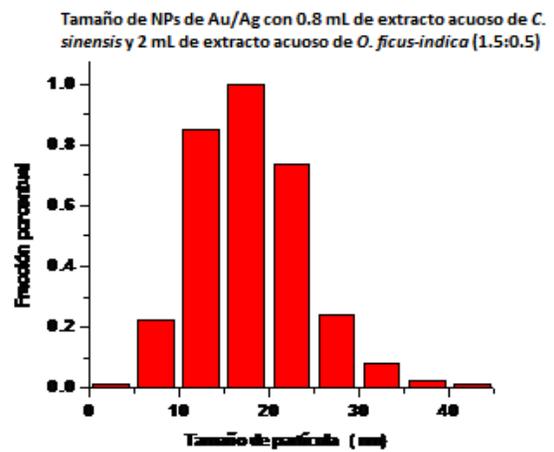


Figura 41. a), b) y c) Micrografías de nanopartículas bimetálicas Au/Ag en relación volumétrica 1.5:0.5 sintetizadas con 0.8 mL de *C. sinensis* y 2 mL de *O. ficus-indica* a 24 horas de reacción y d) Histograma de polidispersidad de tamaño de las nanopartículas del mismo sistema.

Finalmente, se comparan los sistemas monometálicos de Au, Ag y el sistema bimetalico Au/Ag (0.5:1.5). Esta comparación se presenta en la figura 42, en el cual claramente se aprecia como la longitud de onda de la banda de SPR para el caso de las nanopartículas monometálicas de Au es de 540 nm, con una banda bien definida y angosta, para el caso de la Ag es de 397 nm con una intensidad baja comparada con la del Au y sin observar un efecto ocasionado por utilizar extracto acuoso de *C. sinensis* o de *O. ficus-indica* para la reducción de la sal metálica empleada como precursor; asimismo, la banda de SPR de las nanopartículas bimetalicas se centra a 514 nm, observando una banda que no se encuentra bien definida y con una intensidad menor al SPR de las nanopartículas monometálicas de Au pero mayor a la banda correspondiente a la Ag.

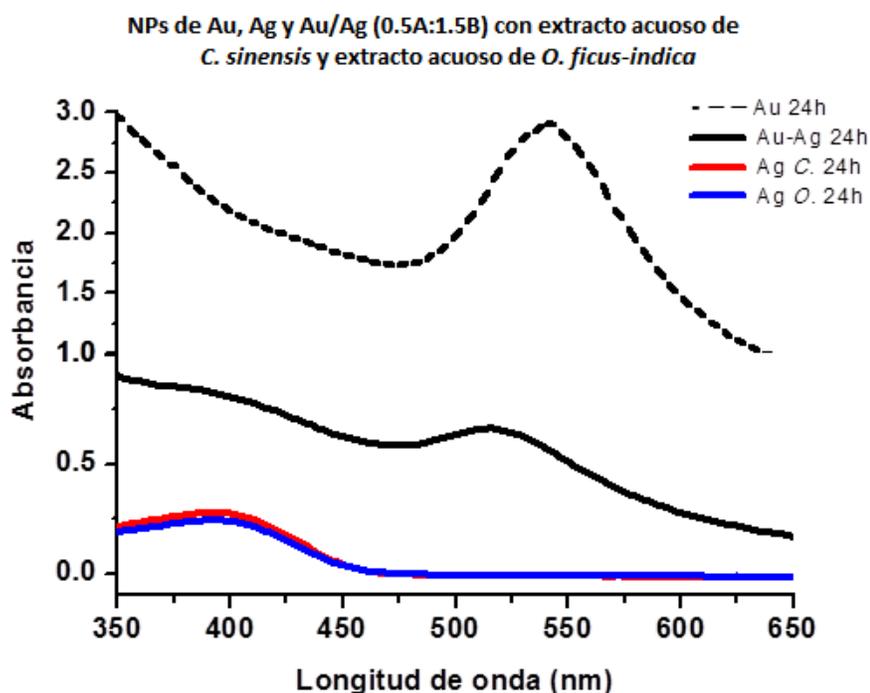


Figura 42. Gráfico comparativo de los sistemas de nanopartículas monometálicas de Au sintetizadas con 0.8 mL de extracto acuoso de *C. sinensis*, monometálico de Ag con 2 mL de extracto acuoso de *O. ficus-indica* y bimetalico de Au/Ag en relación volumétrica 0.5:1.5 todos a 24 horas de reacción.

### **3.4 EFECTO DE LA IRRADIACIÓN CON LÁSER SOBRE LAS NANOPARTÍCULAS MONOMETÁLICAS DE Au, DE Ag Y BIMETÁLICAS Au/Ag**

A continuación se presentan los resultados de los sistemas tanto de nanopartículas monometálicas de Au, de Ag, como bimetálicas Au/Ag las cuales han sido irradiadas con un láser de Nd:YAG de pulsos cortos de 30 ps de duración, a una longitud de onda de 532 nm por un tiempo de 15 minutos.

En la figura 43 se muestra el espectro de absorción UV-Vis de nanopartículas de Au sintetizadas con 0.8 mL de extracto acuoso de *C. sinensis* a 24 horas de reacción en el cual se comparan las bandas de SPR para el sistema antes de la irradiación con luz láser y después de la irradiación. Como se observa, la banda de plasmón de resonancia superficial sufre un desplazamiento a longitudes de onda menores de hasta 10 nm, además de sufrir una ligera disminución de la intensidad de la banda; asimismo, la banda del sistema ya irradiado presenta una banda mejor definida y más angosta que en el caso del sistema que aun no ha sido expuesto a irradiación.

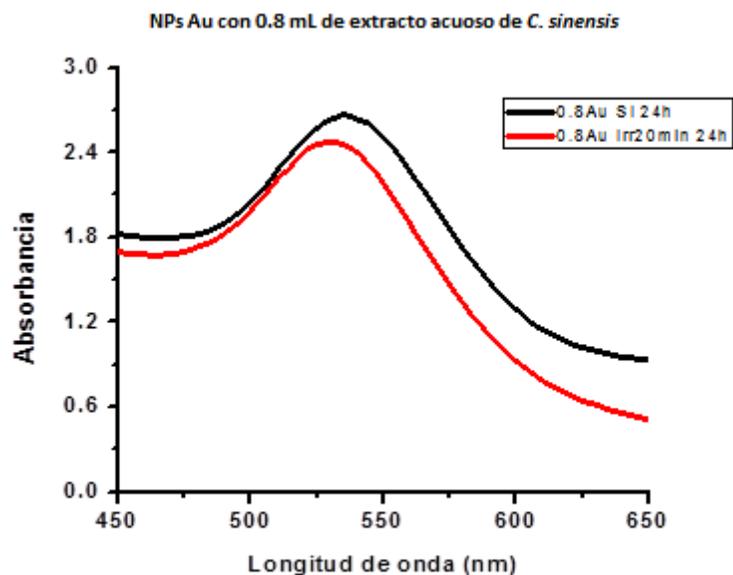


Figura 43. Espectro de absorción UV-Vis comparativo del comportamiento de la banda de SPR de nanopartículas de Au sintetizadas con 0.8 mL de extracto acuoso de *C. sinensis* a 24 horas de reacción antes de irradiarlas con un láser de pulsos de Nd:YAG y después de 15 minutos de irradiación.

En las siguientes micrografías (Fig 44) se presentan las nanopartículas de oro del sistema descrito en la figura 43. En dichas imágenes se observan nanopartículas en su mayoría esféricas, con menor polidispersidad en forma; por otra parte, no se observa una disminución del tamaño promedio de las partículas, sin embargo, en la figura 44d se puede notar la presencia de partículas que van desde 1 nm de diámetro, las cuales no se encuentran presentes en el caso del mismo sistema antes de la irradiación con el láser. Asimismo, se observa el aumento de partículas de mayor tamaño, que van de 30 a 35 nm, esto ha sido descrito con anterioridad por Fumikata Mafuné y colaboradores <sup>90</sup>, quienes sugieren que fragmentos o nanopartículas muy pequeñas resultantes de una fotofragmentación se dispersan en la solución, dichos fragmentos son atraídos por

nanopartículas de mayor tamaño y es así como se presentan agregados, por lo cual pueden presentarse nanopartículas de mayor tamaño.

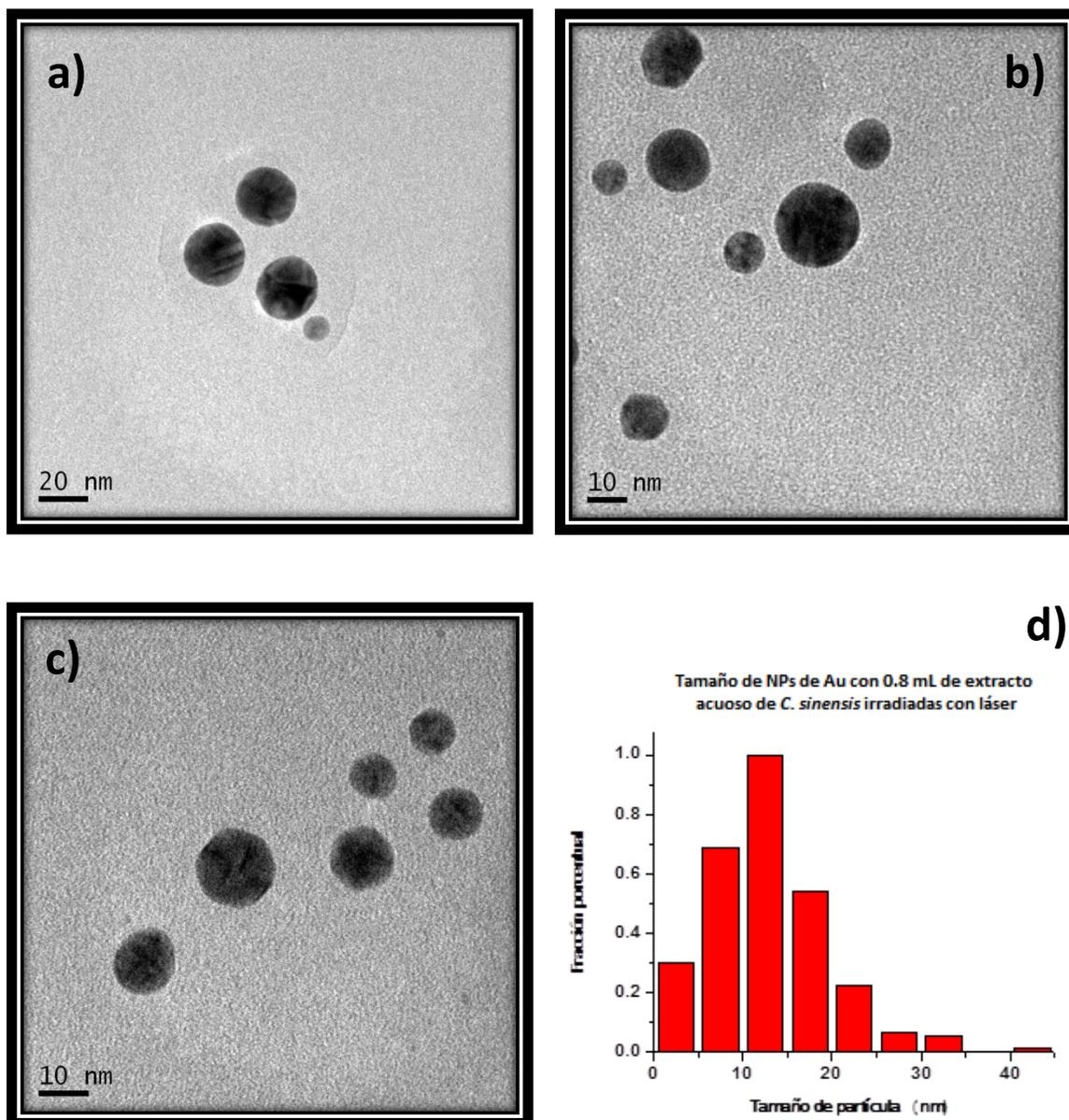


Figura 44. a), b) y c) Micrografías de TEM de nanopartículas de oro sintetizadas con 0.8 mL de extracto acuoso de *C. sinensis* a 24 horas de reacción después de ser irradiadas por el láser de pulsos de Nd:YAG a 7 mJ durante 15 minutos.

A continuación se presentan los resultados correspondientes a las nanopartículas monometálicas de Ag después de ser irradiadas bajo las mismas condiciones que los sistemas de oro. En la figura 45 se observa el espectro de absorción de UV-Vis que compara el sistema de NPs de Ag sintetizadas a partir de 5 mL de la sal precursora y 2 mL de *O. ficus-indica* a 24 horas de reacción, la línea negra representa el sistema previo a la irradiación y la roja después de la irradiación con el láser de pulsos durante 15 minutos. Se puede apreciar como la intensidad de la banda de SPR aumenta, así como una ligera variación en el ancho de la misma.

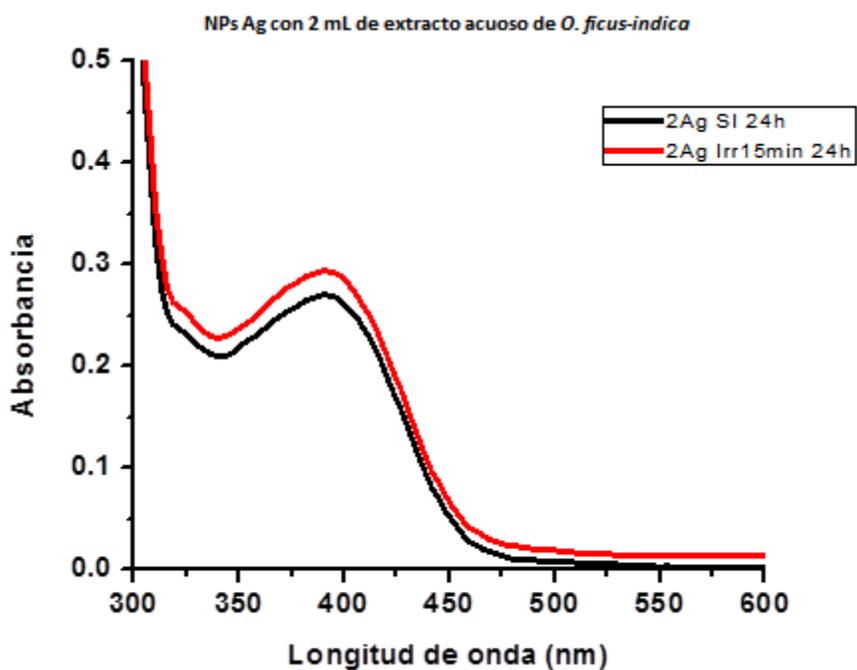
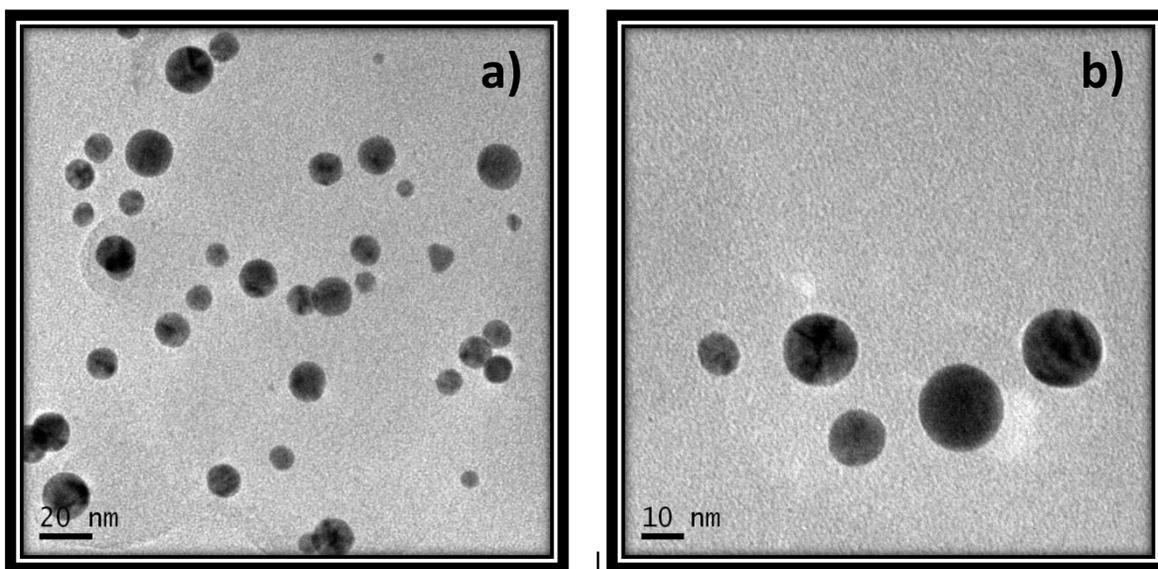


Figura 45. Espectro de absorción UV-Vis de nanopartículas de Ag sintetizadas con 2mL de extracto acuoso de *O. ficus-indica* a 24 horas de reacción antes de la irradiación con láser (línea negra) y después de ser irradiadas durante 15 minutos por el láser (línea roja).

Por otra parte y como evidencia fundamental y complementaria de este cambio de la forma y el tamaño de nanopartículas de Ag sintetizadas bajo las condiciones que se han mencionado, se tienen las siguientes micrografías de TEM (figura 46), en las cuales se observa como el sistema ha cambiado de nanopartículas irregulares a presentar formas homogéneas y en su mayoría esféricas. Del mismo modo es contundente el cambio de tamaño, al disminuir la polidispersidad, ya que antes de la irradiación se tienen NPs en el intervalo de 1-50 nm, posterior a la irradiación, este intervalo disminuye de 1-30 nm. Además el tamaño promedio de partícula disminuye hasta 9 nm, ya que se obtienen nanopartículas de 14 nm en promedio.



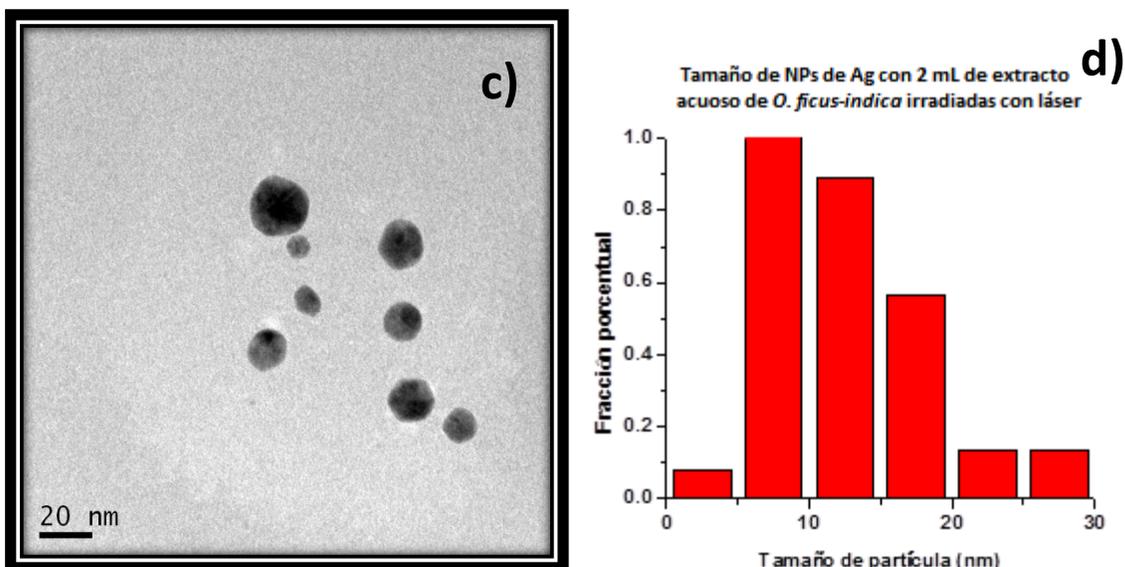


Figura 46. a), b) y c) Micrografías de NPs de Ag obtenidas con 2mL de *O. ficus-indica* a 24 horas de reacción después de ser irradiadas durante 15 min por el láser y, d) Histograma de frecuencia de la polidispersidad del tamaño de las nanopartículas del mismo sistema.

En la figura 47 se muestran los resultados obtenidos del análisis espectroscópico de UV-Vis de nanopartículas bimetálicas obtenidas de la mezcla de 1 mL de la Solución A con 1 mL de la Solución B, a partir de 0.8 mL del extracto acuoso de *C. sinensis* y 2 mL del extracto acuoso de *O. ficus-indica* después de ser irradiadas por el láser de pulsos de Nd:YAG a 7 mJ durante 20 minutos. Como se observa, la banda de SPR del sistema irradiado se desplaza 13 nm con respecto al sistema que no ha sido irradiado, además la banda del sistema irradiado se vuelve más estrecha, lo cual indica una menor polidispersidad en tamaño de las nanopartículas obtenidas, o bien, tamaños más pequeños de las mismas, esto se corrobora con la imagen 48 en la cual se aprecian las micrografías de TEM del mismo sistema y bajo las mismas condiciones de irradiación. El tamaño de las nanopartículas disminuye de 18 nm del sistema sin irradiar a un tamaño

promedio de partícula de 16 nm del sistema irradiado, además la polidispersidad disminuye considerablemente, ya que únicamente se observan nanopartículas en el intervalo de 10 a 25 nm. Finalmente, se observa un drástico cambio de forma, ya que en el sistema sin irradiar apreciamos aglomerados y en el sistema irradiado se aprecian quasi esferas individuales.

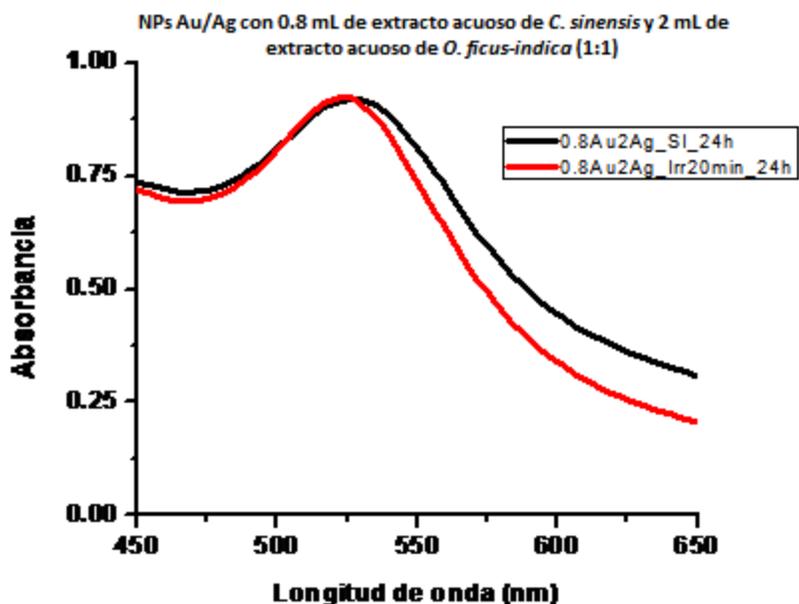


Figura 47. Espectro de absorción UV-Vis de nanopartículas bimetálicas de Au/Ag sintetizadas con 0.8 mL de *C. sinensis* y 2 mL de extracto acuoso de *O. ficus-indica* en relación volumétrica 1:1 a 24 horas de reacción antes de la irradiación con láser (línea negra) y después de ser irradiadas con el láser de pulsos de Nd:YAG a 7 mJ durante 20 minutos (línea roja).

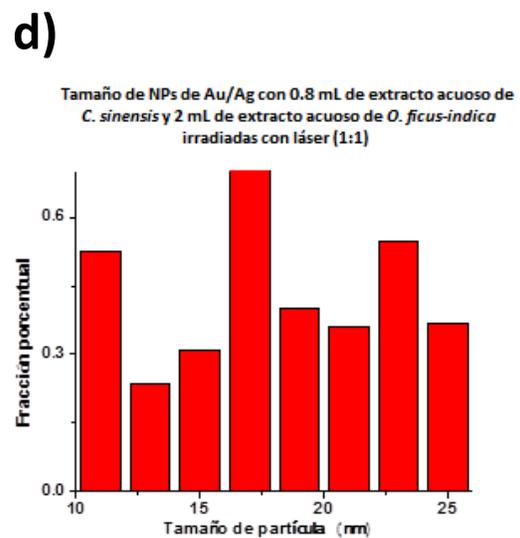
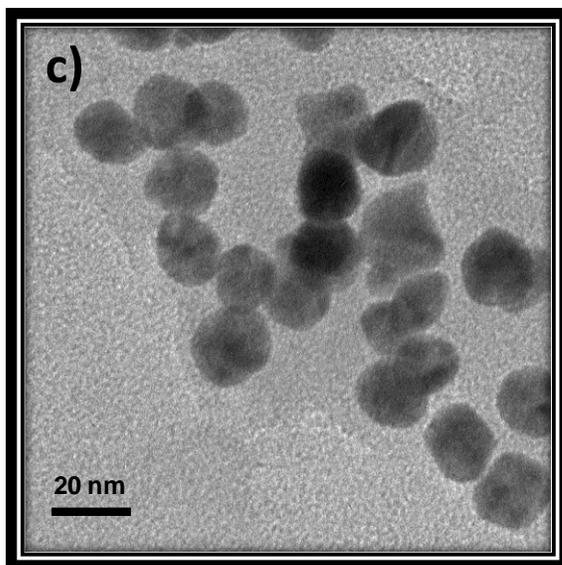
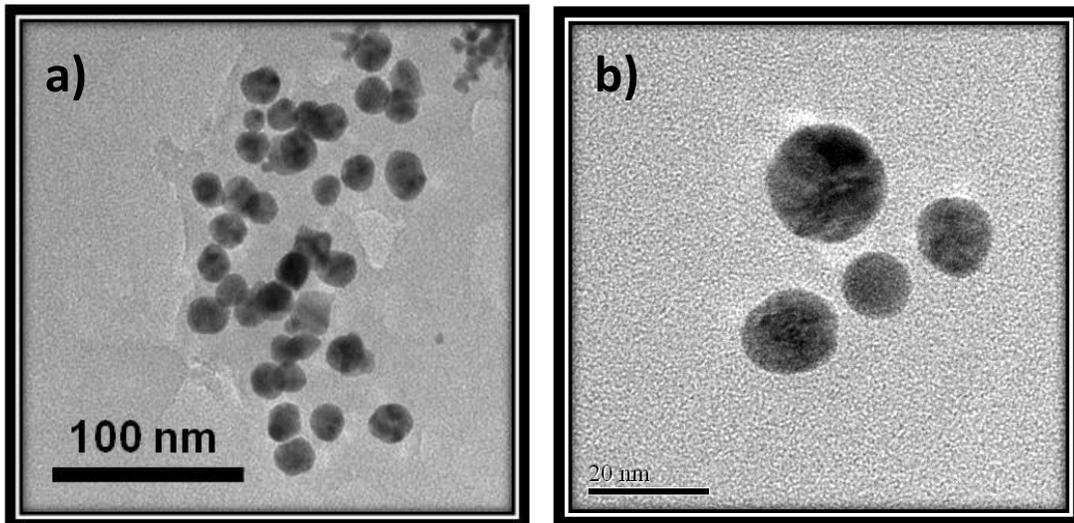


Figura 48. a), b) y c) Micrografías de TEM de nanopartículas bimetálicas de Au/Ag obtenidas con 0.8 mL de *C. sinensis* y 2 mL de *O. ficus-indica* (1:1) a 24 horas de reacción después de ser irradiadas durante 20 minutos por el láser y, d) Histograma de frecuencia de la polidispersidad del tamaño de las nanopartículas de Au/Ag del mismo sistema.

Por otro lado, en la figura 49 se observa el espectro de UV-Vis de las nanopartículas bimetálicas de Au/Ag sintetizadas a partir de 1.5 mL de Solución A y 0.5 mL de Solución B, a partir de 0.8 mL del extracto acuoso de *C. sinensis* y 2 mL de *O. ficus-indica* respectivamente. La figura muestra un corrimiento al azul de la banda de plasmón superficial de una longitud de onda de 531 nm del sistema que no ha sido irradiado a 521 nm de las nanopartículas irradiadas; asimismo, se observa un cambio en el ancho de la banda, ambos fenómenos están asociados con el cambio de tamaño o la disminución de la polidispersidad morfológica del sistema. Los fenómenos relacionados con la espectroscopia de UV-Vis se comprueban con las micrografías de TEM que se presentan en la figura 50, en donde observamos que las nanopartículas de este sistema después de ser irradiadas durante 20 minutos presentan formas mejor definidas similares a las quasi esferas, además de que el histograma de frecuencia de tamaño (Fig. 50d) muestra que el intervalo de tamaño es desde 1 hasta 50 nm con un tamaño promedio de partícula de 14.6 nm, aproximadamente, lo cual representa una disminución en tamaño de aproximadamente 4 nm al compararlo con el tamaño de las nanopartículas bimetálicas sintetizadas bajo las mismas condiciones pero sin la irradiación con el láser.

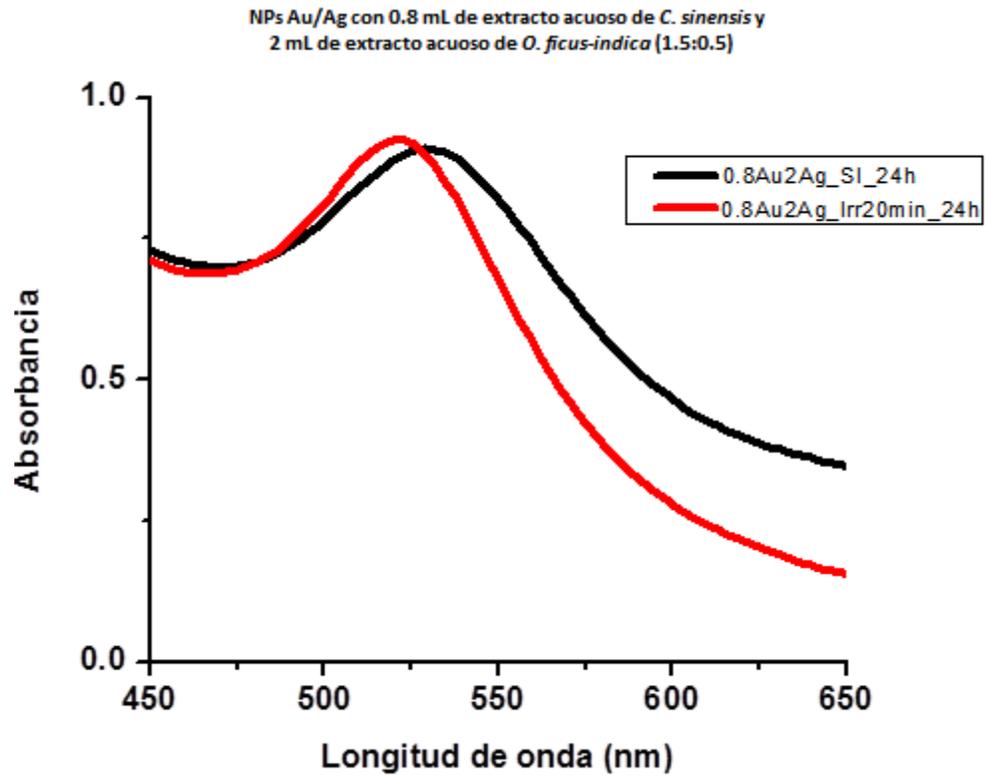


Figura 49. Espectro de absorción UV-Vis de nanopartículas bimetálicas de Au/Ag sintetizadas con 0.8 mL de *C. sinensis* y 2 mL de extracto acuoso de *O. ficus-indica* en relación volumétrica 1.5:0.5 a 24 horas de reacción antes de la irradiación con láser (línea negra) y después de ser irradiadas con el láser de pulsos de Nd:YAG a 7 mJ durante 20 minutos (línea roja).

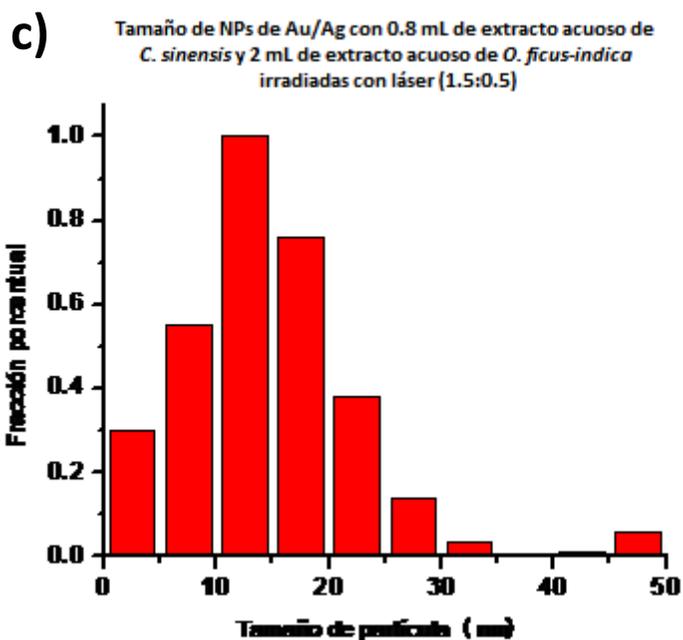
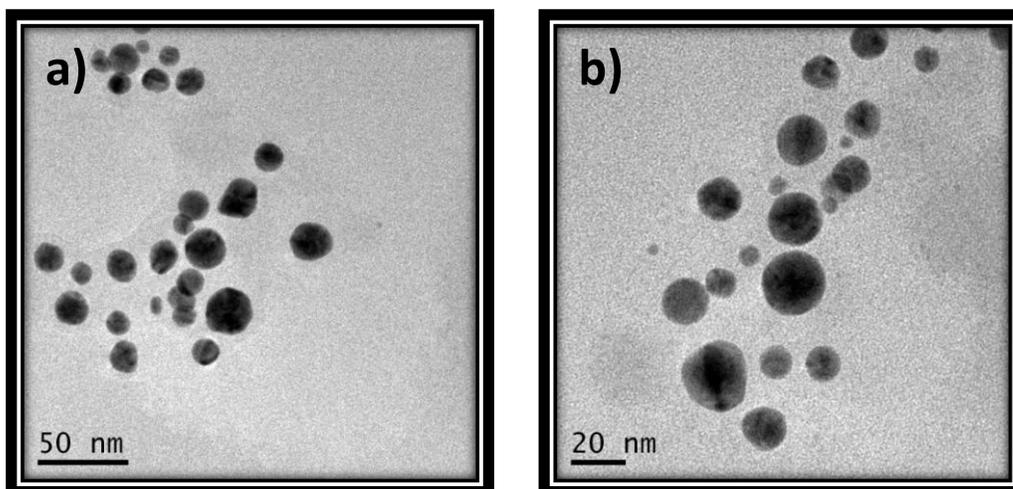


Figura 50. a) y b) Micrografías de TEM de nanopartículas bimetálicas de Au/Ag obtenidas con 1.5 mL de Solución A y 0.5 mL de Solución B a partir de 0.8 mL de *C. sinensis* y 2 mL de *O. ficus-indica* a 24 horas de reacción después de ser irradiadas durante 20 minutos por el láser y, c) Histograma de frecuencia de la polidispersidad del tamaño de las nanopartículas de Au/Ag del mismo sistema.

# CAPÍTULO IV

# CONCLUSIONES



## CONCLUSIONES

- Es posible la síntesis de nanopartículas monometálicas de Au a partir de la reacción de la sal precursora de  $\text{HAuCl}_4$  y el extracto acuoso de *Camellia sinensis*.
- Se pueden obtener nanopartículas monometálicas de Ag empleando la solución acuosa de  $\text{AgNO}_3$  ( $10^{-3}$  M) y el extracto acuoso de *Opuntia ficus-indica* como reactivos.
- Se obtienen nanopartículas bimetálicas de Au/Ag al mezclar una solución precursora de nanopartículas monometálicas de Au y una solución precursora de nanopartículas monometálicas de Ag.
- Se obtienen nanopartículas monometálicas de Au, de Ag y bimetálicas de Au/Ag desde los primeros 30 minutos de reacción.
- El tiempo de reacción es un factor determinante para la cantidad de nanopartículas mono y bimetálicas que se obtienen.
- La cantidad de extracto acuoso, ya sea de *C. sinensis* u *O. ficus-indica*, juega un papel determinante en la cantidad de nanopartículas sintetizadas, así como en la forma y tamaño de las mismas.
- Las relaciones volumétricas, 0.5:1.5; 1:1 y 1.5:0.5 mL de Solución A y de Solución B, respectivamente, empleadas en la síntesis de nanopartículas

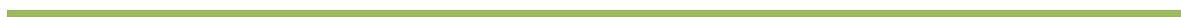
bimetálicas Au/Ag es un factor que influye en la forma, tamaño y posición de la banda plasmónica de resonancia superficial.

- La primera respuesta óptica que se observa en las soluciones de nanopartículas monometálicas de Au, de Ag y bimetálicas Au/Ag es el cambio de coloración.
- Las nanopartículas de Au que se sintetizaron presentan una banda de plasmón de resonancia superficial (SPR) centrada a 535 nm aproximadamente.
- La banda de SPR característica para las nanopartículas de Ag sintetizadas se centra aproximadamente a 392 nm.
- La banda de SPR de nanopartículas bimetálicas Au/Ag se observa en un intervalo de 521 a 536 nm, dependiendo de la relación volumétrica utilizada, así como del tiempo de reacción transcurrido.
- El desplazamiento al azul de la banda de SPR de nanopartículas bimetálicas (Au/Ag,) con respecto a las nanopartículas monometálicas, más representativa se observa al emplear una relación volumétrica 0.5:1.5, en la cual, la cantidad de precursores de iones metálicos  $\text{Au}^{+3}$  es menor que la cantidad del precursor de iones metálicos  $\text{Ag}^{+1}$ .
- El tiempo de reacción determina corrimientos a longitudes de onda más cortas para el caso de las nanopartículas bimetálicas de Au/Ag.
- La forma de las nanopartículas monometálicas de Au y de Ag puede ser modificada al emplear un láser de pulsos de Nd:YAG durante 15 minutos.
- El tamaño de las nanopartículas monometálicas de Ag disminuye considerablemente al ser irradiadas con el láser de Nd:YAG durante 15

minutos, sin embargo, las nanopartículas de Au no presentan un cambio significativo en tamaño, pero sí en forma.

- La irradiación durante 20 minutos con luz láser de pulsos de Nd:YAG a nanopartículas bimetálicas de Au/Ag modifica la forma y disminuye el tamaño de las mismas.
- Finalmente, la síntesis que aquí se presenta es una forma sencilla, económica, rápida y eco amigable para la obtención tanto de nanopartículas monometálicas de Au y Ag, así como de nanopartículas bimetálicas Au/Ag, sin embargo estos sistemas presentan una elevada polidispersidad de forma y tamaño, por lo cual se propone el empleo de una herramienta alternativa como lo es el uso del láser de pulsos de Nd:YAG para controlar dichas propiedades con resultados contundentes; sabiendo de antemano que el control de estas características en las partículas nanométricas son imprescindibles para futuras aplicaciones.

# BIBLIOGRAFÍA



# BIBLIOGRAFÍA

1. Xia Y, Yang P, Sun Y, Wu Y, Mayers B, Gates B, Yin Y, Kim F, and Yan H 2003 *Adv. Mater.* **15** 353.
2. Boisselier E, Astruc D 2009 *Che. Soc. Rev.* **38** 1759.
3. Charles Poole P., Frank Owens J., (2003) **Introduction to Nanotechnology**. Ed. Wiley Interscience, USA, 9 p.
4. G. Schmid, (1994) **Clusters and colloids. From theory to Applications**. Weinheim, 546 p.
5. Edelstein A S, Cammarata R C, Nanoparticles: Synthesis, Properties and Applications. Bristol: Inst Phys.
6. Staniszewski A, Ardo S, Sun Y, Castellano F, and Meyer J G 2008 *J. Am. Chem. Soc.* **130** 11586.
7. El-Sayed M A 2004 *Int. Rev. Phys. Chem.* **19** 409.
8. Santos-Hernández D, González-García B. et. al, 2002 *Electroanalysis*, **14** 18.
9. Marie-Christine D and Astruc D 2004 *Chem. Rev.* **104** 293.
10. Laurent S, Forge D, Port M, Roch A, Robic C, Elst L V, and Muller R N 2008 *Chem. Rev.* **108** 2064
11. Zhang L, and Shi G 2011 *J. Phys. Chem. C* **115** 17206.
12. Yacamán M J, Ascencio J A, Liu H B, and Torresday J G 2001 *J. Vac. Sci. Technol. B* **19** 1091.
13. Buzea C, Blandino-Pacheco I I, and Robie K 2007 *Biointerphases* **2** 17.
14. Jin Zhong Zhang, **Optical Properties and Spectroscopy of Nanomaterials**. Ed. World Scientific, USA, 383 p.
15. López-López M y Meléndez-Lira M A 1997 *Avance y Perspectiva* **16** 243.
16. Park J, Estrada A, Sharp K, Sang K, Schwartz J A, Smith D K 2008 *Opt. Express.* **16** 1590.
17. Noguez C 2007 *J. Phys. Chem. C.* **111** 3806.
18. Cecilia Noguez, **Propiedades ópticas de nanopartículas**, Red de Nanociencia y nanotecnología.
19. U. Kreibig, M. Vollmerr, (1995) **Optical Properties of metal clusters**. Series in Materials Science, Vol. 25, Berlín, 532 p.
20. Moores A, and Goettmann F 2006 *New J. Chem.* **30** 1121.
21. Xia Y, and Halas J 2005 *Mrs Bulletin* **30** 338.
22. Pileni M P 2003 *Nature Mater.* **2** 145.
23. Castro-Longoria E, Vilchis-Nestor A R y Ávalos-Borja M 2011 *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* **83** 42.
24. Zhan J M, Ma F, and Xu K W 2004 *App. Surf. Sci.* **229** 34.
25. Wang Z L 2000 *J. Phys. Chem. B.* **104** 1153.
26. Wiley B, Sun Y, Chen J, Cang H, Li Z Y, Li X, and Xia Y 2005 *Mrs Bulletin* **30** 356.
27. El-Sayed M A 2001 *Acc. Chem. Res.* **34** 257.
28. Wiley B, Sun Y, Mayers B, and Xia Y 2005 *Chem. Euro. J.* **11** 455.

29. Hirsch L, Stafford R, Bankson J, Sershen S, Rivera B, Pice R, Hazle J, Halas N, and West J 2003 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **100** 13549.
30. Fuchs R 1975 *Phys. Rev. B.* **11** 1732.
31. Román-Velázquez C E, Noguez C, and Barrera R G 2000 *Phys. Rev. B.* **61** 10427.
32. Sasikumar R, and Arunachalam R M 2009 *Mater. Lett.* **63** 2426.
33. Salari M, Mousavikhoie S M, Marashi P, and Rezaee M 2009 *Journal of Alloys and Compounds* **469** 386.
34. Deng W J, Xia W, Li C, and Tang Y 2009 *J. Mater. Process. Technol.* **209** 4521.
35. Sneh O, Clark-Phelps R B, Londergan A R, Winkler J, and Seidel T E 2002 *Thin Solid Films* **402** 248.
36. Wang Y Y, Car K F, and Yao X 2009 *J. Solid State Chem.* **182** 3383.
37. Murray C B, Kaagan C R, and Bawendi M G 2000 *Ann. Rev. Mater. Sci.* **30** 545.
38. La Mer V K and Dinegar R H 1950 *J. Am. Chem. Soc.* **72** 4847.
39. Ngo T T and Williams S R 1995 *Appl. Phys. Lett.* **66** 1906.
40. Smet D Y, Deriemaeker L, and Finsy R 1997 *Langm.* **13** 6884.
41. Turkevich J, Stevenson P C, and Hiller J 1951 *Discussions of the Faraday Society.* **11** 55.
42. Gole A and Murphy C J 2004 *Chem. Mater.* **16** 3633.
43. Torres-Castro A, López-Cuéllar E, Loera-García A, Ortiz-Méndez U y Yacamán M 2008 *Ingenierías* **11** 34.
44. Da Silva K L, Menzel D, Feldhoff A, Kübel C, Bruns M, Paesano A, Düvel A, Wilkening M, Ghafari M, Hahn N, Litterst J, Heitjans P, Becker K D, and Sepelak V 2011 *J. Phys. Chem. C* **115** 7209.
45. Wang H, Kawaguchi K, Piatcenko A, Li X, Swiatkowska War-Kocka Z, Katou Y, and Koshizaki N 2012 *Chem. Eur. J* **18** 163.
46. Mafuné F, Kohno J, Takeda Y, and Kondow T 2002 *J. Phys. Chem. B* **106** 7575.
47. Kalishwaralal K, Deepak V, Pandian-Kumar S R, and Gurunathan S 2009 *Biores. Tech.* **100** 5356.
48. Sastry M, Ahmad A, Khan I, and Kumar R 2003 *Current Science* **85** 162.
49. Mukherjee P, Ahmad A, Mandal Senapati S, Sainkar R S, Khan M I, Ramani R, Parischa R, Ajayakumar P V, Alam M, Sastry M, and Kumar R 2001 *Angew. Chem. Int.* **40** 3585.
50. Kumar-Ganesh V, Gokavarapu-Dinesh S, Rajeswari A, Dhas-Stalin T, Karthick V, Kapadia Z, Shrestha T, Barathy I A, Roy A, and Sinha S 2011 *Coll. And Surf. B.* **87** 159.
51. Beveridge T J and Murray R G E 1980 *J. Bacterial.* **141** 876.
52. He S, Zhang Y, Guo Z, Gu N 2008 *Biotechnol. Progr.* **24** 476.
53. Balagurunathan R, Radhakrishnan M, Rajendran-Balau R, and Velmurugan V 2011 *Inidan J. Biochem. Biophys.* **48** 331.
54. Ramanathan R, O'Mullane P A, Parikh Y R, Smooker M P, Bhargava K S, and Basal V 2011 *Langmuir* **27** 714.
55. Kalishwaralal K, Deepak V, Pandian-Kumar-Ram S B, Kottaisamy M, Barath-Manikanth S, Kartikeyan B, and Gurunathan S 2010 *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* **77** 257.
56. Attard G, Casadesús M, Macaskie E L, and Deplanche K 2012 *Langmuir* **28** 5267.
57. Ahmad A, Senapati S, Khan-Islam M, Kumar R, and Sastry M 2003 *Langmuir* **19** 3550.

58. Botello Salinas L A, Garza González M T, Gómez de la Fuente I e Hinojosa Rivera M 2007 *Ingenierías* **10** 16.
59. Moskvina M I, Brekhovskikh A A, Nikandrov V V 2003 *Microbiology* **72** 246.
60. Ahmad A, Mukherjee P, Mandal D, Senapati S, Khan M I, Kumar R, and Sastry M 2002 *J. Am. Chem. Soc.* **124** 12108.
61. Durán M, Marcato P D, Alves O L, Souza G I, Esposito E 2005 *J. Nanobiotechnol.* **3** 8.
62. Chandran P S, Chaudhary M, Pasricha P, Ahmad A, and Sastry M 2006 *Biotechnol. Prog.* **22** 577.
63. Kumar G V, Gokavarapu-Dinesh S, Rajeswari A, Dhas-Stalin T, Karthida V, Kapadia Z, Shrestha T, Barathy I A, Roy A, and Sinha S 2011 *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* **87** 159.
64. Njagi C E, Huang H, Stafford L, Genuino H, Galindo M H, Collins J B, Hoag E G, and Suib L S 2010 *Langmuir* **27** 264.
65. Henglein A 1989 *Chem. Rev.* **89** 1861.
66. Ferrando R, Jellinek J, and Johnston R L 2008 *Chem. Rev.* **108** 846.
67. Chaudhuri G R, Paria S 2012 *Chem. Rev.* **112** 2373.
68. Hao E, Schatz G C, and Hopp J T 2004 *Journal of Fluorescence* **14** 331.
69. Laurent S, Forge D, Port M, Roch A, Robic C, Elst L V, and Muller R N 2008 *Chem. Rev.* **108** 2064.
70. Gupta A K and Guota M 2005 *Biomaterials* **26** 3995.
71. Zanella R, Sandoval A, Santiago P, Basiuk V A, and Sangier J M 2006 *J. Phys. Chem. B.* **110** 8559.
72. Zhang Q, Xie J, Lee J Y, Zhang J, and Boothroyd C 2008 *Inter. Sci.* **8** 1067.
73. Hao E, Bailey R C, Schartz G C, Hupp J T, Li S Y 2004 *Nano. Lett.* **4** 327.
74. Shankar S S, Rai A, Ahmad A, and Sastry M 2004 *J. Colloid and Interf. Sci.* **275** 496.
75. Silfvast, William T., *Laser Fundamentals*, 2<sup>nd</sup> edition, 2004.
76. Chang S S, Shih C W, Chen C D, Lar W C, and Wang C R C 1999 *Langmuir* **15** 701.
77. Takami A, Kurita H, and Koda S 1999 *J. Phys. Chem.* **103** 1226.
78. Kamat PV, Flumiani M, and Hartland G V 1998 *J. Phys. Chem. B* **102** 3123.
79. Bosbach J, Martin D, Stietz F, Wenzel T, Traeger F 1999 *Appl. Phys. Lett.* **74** 2605.
80. Skoog, Holler, Nieman, *Principios de Análisis Instrumental*, 5a ed., Ed. Mc Graw Hill, España, 2001, 323 pp.
81. D. Bandon, and W. D. Kaplan, *Microstructural Characterization of Materials*, Ed. John Wiley and Sons. Inc., USA, 2003, 178 pp.
82. Mathews, Van Holde, Ahern, *Bioquímica*, 3a ed., Ed. Pearson Addison Wesley, España, 2002, 24 pp.
83. Jeff Hecht, *The Laser Guidebook*, 2a ed., Ed. Mc Graw Hill, USA, 1992, 389-417 pp.
84. Huang L, Li Q, Sun D, Lu Y, Su Y, YangX, Wang H, Wang Y, Shao W, He N, Hong J, and Chen C 2007 *Nanotech.* **18** 11.
85. Kelly L K, Coronado E, Zhao L L, and Schatz C G 2003 *J. Phys. Chem. B* **107** 668.
86. Mondal S, Roy N, Laskar R A, Sk I, Basu S, Mandal D, and Begun N A 2011 *Colloids and Surface B* **82** 497.

87. Cortie M B and Mc Donagh A M 2011 *Chem. Rev.* **111** 3713.
88. Shen Y D S, Mathew J, and Philip D 2011 *Spectrochim. Acta A: Mol. Biomol. Spectrosc.* **9**.
89. Ahmed J, Kumar B, Mugweru A M, Trinh P, Ramanujachary K V, Lofland S E, Govind, and Ganguli A K 2010 *J. Phys. Chem C.* **114** 18779.
90. Mafuné F, Kohno J, Takeda Y, and Kondow T 2001 *J. Phys. Chem. B* **105** 9050.

# ANEXO



ARTÍCULO ENVIADO:  
**ARTÍCULO ENVIADO:**  
Size reduction of  
Biogenic Ag Nanoparticles  
by Pulsed Laser Irradiation

---

Elsevier Editorial System(tm) for Materials

Letters

Manuscript Draft

Manuscript Number:

Title: Size reduction of Biogenic Ag Nanoparticles by Pulsed Laser Irradiation

Article Type: Letter

Keywords: Silver nanoparticles; biogenic synthesis; laser chemistry; Opuntia ficus indica; size reduction nanoparticles

Corresponding Author: Dr. ALFREDO R VILCHIS-NESTOR, Ph.D.

Corresponding Author's Institution: Autonomous University of the State of Mexico

First Author: Adriana Rico-Moctezuma, Bachelor

Order of Authors: Adriana Rico-Moctezuma, Bachelor; Victor Sánchez-Mendieta , Ph.D. ; Miguel Ángel Camacho-López , Ph.D. ; Miguel Ávalos-Borja , Ph.D.; ALFREDO R VILCHIS-NESTOR, Ph.D.

Abstract: Opuntia ficus-indica is a Mexican cactus that has been used as

reducing and stabilizing agent in a biosynthetic route leading to the formation of Ag nanostructures, which exhibit a broad average size distribution and diversity of morphologies. Colloidal nanoparticles were

irradiated with a pulsed Nd:YAG laser, causing particles shape changes and size reduction. The non-spherical particles disappeared, whereas the

number of spherical-shape metallic nanoparticles increased. Size reduction ceased after 15 min of irradiation.

Suggested Reviewers: Hongqiang Wang Dr.

Researcher, Nanosystem Research Institute, National Institute of Advanced

Industrial Science and Technology

hongq.wang@aist.go.jp

Dr. Wang, is an expert in laser chemistry. He has recently published an

article about laser processing technique with CuO.

Jorge Gardea-Torresdey Dr.

Chairman and Professor, Department of Chemistry , The University of Texas

at El Paso

jgardea@utep.edu

Professor Gardea-Torresdey has authored over 340 publications, mostly in

bio-reduction process in order to obtain nanoparticles and issued 5 US patents for environmental remediation.

Sheela Berchmans Dr.

Senior Principal Scientist, Electrodeics and Electrocatalysis Division, Central Electro-Chemical Research Institute, Council of Scientific and Industrial Research

sheelaberchmans@yahoo.com

Dr. Berchmans has deep experience on Bioassisted synthesis of metal nanoparticles

## Size reduction of Biogenic Ag Nanoparticles by Pulsed Laser Irradiation

Adriana Rico-Moctezuma <sup>a</sup>, Victor Sánchez-Mendieta <sup>b</sup>, Miguel Ángel Camacho-López <sup>c</sup>,  
Miguel Ávalos-Borja <sup>d</sup>, and Alfredo R. Vilchis-Nestor\*<sup>a</sup>

Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable, UAEM-UNAM Carretera  
Toluca-Atlacomulco Km 14.5, San Cayetano, Toluca, Estado de México, CP 50200,  
México <sup>a</sup>.

Email: [arvilchisn@uaemex.mx](mailto:arvilchisn@uaemex.mx), [adrimo@gmail.com](mailto:adrimo@gmail.com)

Facultad de Química, Universidad Autónoma del Estado de México. Paseo Colón - Paseo  
Tollocan, Toluca, Estado de México, CP 50120. México <sup>b</sup>.

Email: [ysanchezm@uaemex.mx](mailto:ysanchezm@uaemex.mx)

Facultad de Medicina, Universidad Autónoma del Estado de México. Jesús Carranza -  
Paseo Tollocan s/n. Toluca, México, CP 50120. México <sup>c</sup>.

E-mail: [macamachol@uaemex.mx](mailto:macamachol@uaemex.mx)

Centro de Nanociencias y Nanotecnología, Universidad Nacional Autónoma de México  
(UNAM). On leave at IPICYT, San Luis Potosí, S.L.P., México. CP 78216. México <sup>d</sup>.

Email: [miguel.avalos@ipicyt.edu.mx](mailto:miguel.avalos@ipicyt.edu.mx)

**\*Corresponding author.**

E-mail: [arvilchisn@uaemex.mx](mailto:arvilchisn@uaemex.mx)

Phone: +52 (722) 276 66 10, Ext. 7706.

Fax: +52 722 2173890

## **ABSTRACT**

*Opuntia ficus-indica* is a Mexican cactus that has been used as reducing and stabilizing agent in a biosynthetic route leading to the formation of Ag nanostructures, which exhibit a broad average size distribution and diversity of morphologies. Colloidal nanoparticles were irradiated with a pulsed Nd:YAG laser, causing particles shape changes and size reduction. The non-spherical particles disappeared, whereas the number of spherical-shape metallic nanoparticles increased. Size reduction ceased after 15 min of irradiation.

**KEYWORDS:** Silver nanoparticles, biogenic synthesis, laser chemistry, *Opuntia ficus indica*, size reduction nanoparticles.

## **1. INTRODUCTION**

Noble metals have been the central focus of several investigations in nanotechnology because of many applications in electronic, magnetic, optoelectronics, information storage [1], and applied frontiers in materials science and engineering [2]. It is well known that nanoparticles properties depend on their size, shape, composition and structure [1]. It is, therefore, very important to obtain homogenous systems in shape and as less as possible size mono-dispersity [3]. The unique optoelectronic properties exhibited by silver nanoparticles make shape-selective synthesis one of the most important topics to pay attention [4, 5]. Physicochemical environment also modifies the optical behavior of silver nanoparticles, and could be tuned by the surrounding media [6]. Nearby media plays an important role because it acts as the capping agent to stabilize the size and direct the

growing mechanism of the nanoparticles. The most frequently reducing agents for obtaining metal nanoparticles are trisodium citrate and sodium borohydride [7, 8]. Cañamares *et al.* reported a chemical reduction to synthesize silver nanoparticles employing citrate and hydroxylamine [9]. Since most chemical methods use toxic substances, biological methods have emerged to generate nanostructures by greener approaches. P. Mukherjee *et al.* used the fungus *Verticillium sp.* to synthesize gold nanoparticles [10]; Shankar *et al.* obtained gold nanotriangles using lemongrass extract as reducing agent and tetrachloroaurate ions as gold precursor [11]; M. Sastry *et al.* synthesized silver nanoparticles employing geranium leaf aqueous extract in a very fast reduction process [12]; our group reported a process to obtain gold and silver nanoparticles using *Camellia sinensis* (green tea) aqueous extract as reducing and capping agent [13]. Nevertheless, by using biosynthesis methods it is difficult to control shape and size of nanoparticles as in chemical or physical procedures. Moreover, some quantities of biomass remained from the synthesis, and could limit the nanoparticles applications. Alternatively, shape, but primarily the size, could be changed in nanometric systems employing laser irradiation. It was reported by Takami *et al.*, that when gold nanoparticles are irradiated with a Nd:YAG pulsed laser caused size reduction and shape changes of the nanoparticles [14]. It has also been observed that spherical metal particles can be transformed into smaller or larger particles by laser excitation, depending on laser fluence [15]. In this work, silver nanoparticles are synthesized using *Opuntia ficus-indica* aqueous extract as reducing-stabilizing agent, and modified by pulsed laser radiation in order to achieve optimal morphological control.

## 2. EXPERIMENTAL SECTION

**2.1 Materials.** Silver nitrate ( $\text{AgNO}_3$ ) and ammonium hydroxide were purchased from Aldrich Chemicals Co., and used as received. Ammonium hydroxide solution was prepared with 3 mL of ammonium hydroxide in 10 mL of de-ionized water.

**2.2 *Opuntia ficus-indica* Extract Preparation.** 30 g of *O. ficus-indica* were finely cut, then washed three times and boiled in 50 mL of de-ionized water for 20 minutes. After that, the solution was filtered in vacuum.

**2.3 Synthesis of silver nanoparticles.** 2 mL of  $10^{-3}$  M  $\text{AgNO}_3$  aqueous solution were mixed with 1 mL of  $\text{NH}_4\text{OH}$  solution and was added to different volumes (1-10 mL) of the *O. ficus-indica* extract; the volume was made up to 20 mL with de-ionized water.

**2.4 UV-Vis analysis.** UV-Vis spectroscopic measurements of the biogenic silver nanoparticles were carried out on a PerkinElmer, model: Lambda 650 UV-Vis spectrophotometer. The  $\text{Ag}^+$  bioreduction were monitored by collecting the plasmon resonance absorption band of the reaction mixture after 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 and 24 h of reaction.

**2.5 TEM observations.** TEM samples of silver nanoparticles obtained by *O. ficus-indica* bioreduction were analyzed in a JEOL JEM-2100 Transmission Electron Microscope operated at 200 kV.

**2.6 Laser Irradiation.** A 1 mL quartz cuvette (10 mm path length and 4 mm beam width) was filled with Ag nanoparticles in aqueous solution and irradiated using a pulsed picoseconds laser. The laser source in our experimental set up was an Ekspla frequency

doubled (532 nm) Nd:YAG laser with pulses of 30 ps (FWHM) time duration, at a repetition rate frequency of 10 Hz and a per pulse energy of 10 mJ.

### 3. DISCUSSION

When *Opuntia ficus indica* aqueous extract is combined with  $10^{-3}$  M aqueous silver nitrate, solution color changes from pale yellow to dark yellow due to the formation of silver nanoparticles and as a consequence of the surface plasmon resonance absorption. Chemical composition of *Opuntia ficus indica* cladodes are mainly water (92%), carbohydrates (~4-6%), proteins (~1%), vegetable fats (~0.2%), minerals (~1%) and vitamins, mainly ascorbic acid (vitamin C) [16, 17]. Besides, cladodes exhibit also low pH values due to the presence of many organic acids such as: malic, citric and oxalic acids [18]. Carboxylic moieties show a great affinity towards the surface of the nanoparticles, for this reason nanoparticles can be stabilized through electrostatic interactions with carboxylic groups, as reported previously by K Yoosaf et al. [19]. *Opuntia ficus indica* is considered as a great source of natural antioxidant compounds due to the content of polyphenols, higher than 900 mg/100 g of dry matter, which are mainly responsible for an antioxidant activity [18]. Although a more thorough study is required to establish a detailed mechanism of formation and stabilization of the silver nanoparticles, it can be assumed that hydroxyl and carboxylic groups, present in the biomolecules of the *Opuntia ficus indica* extract, play an important role in the  $\text{Ag}^{+1}$  ions reduction and can also control the size and the stability of the nanostructures thus formed. Reduction of the aqueous  $\text{Ag}^{+}$  ions employing *O. ficus-indica* extract was easily followed by UV-Vis spectroscopy. Figure 1A shows the UV-Vis spectra recorded from the aqueous silver nitrate solution  $10^{-3}$  M reacted with different volumes of

*O. ficus-indica* extract at 24 h. It can be observed that the silver surface plasmon resonance band appears at ca. 392 nm and gradually increases as the amount of reducing agent increases. The plasmon band is broader with the lowest volume of reducing agent used, but as the amount of *O. ficus-indica* increases the band becomes narrower. This is because more nanoparticles are generated, but also reduction of size polydispersity could explain this profile.

Figure 1B shows UV-Vis spectra of silver nanoparticles synthesized using 10 mL of *Opuntia ficus-indica* aqueous extract with 2 mL of  $\text{AgNO}_3$   $10^{-3}$  M solution as metallic precursor. UV-Vis spectra were recorded from 0.5 hours to 24 hours after reaction's beginning. It is clearly observed that reduction process occurs as the surface plasmon absorption band appears after 30 min of reaction, which means that at time the bioreduction process has produced the maximum yield of nanoparticles. Absorptions plasmon bands exhibited narrow profile and high intensity just at 30 min of reaction.

Figure 2 shows the absorbance behavior difference between silver nanoparticle systems synthesized using 2 mL of reducing agent and 5 mL of  $\text{AgNO}_3$   $10^{-3}$  M solution, without, [spectrum (1)], and with [spectrum (2)], laser irradiation. In spectrum (1), the classic surface plasmon resonance for this biosynthetic route is observed; whereas spectrum (2) shows differences like larger intensity, change in band width and a small blue-shifting. This can be attributed to shape change and size reduction of silver nanoparticles induced by laser irradiation. Mafuné *et al.* suggested that when a colloidal suspension of metallic nanoparticles is irradiated with laser, the photon energy is converted into heat; in every single laser pulse one metal nanoparticle absorbs more than one thousand photons and its temperature rises, promotes fragmentations and rearrangements of the atoms in the surface

of each individual nanoparticle [20]. Hodak *et al.*, [21] reported a similar mechanism to explain the laser size reduction phenomena and spherical arrangement in Au@Ag core-shell nanoparticles.

TEM micrographs, and their corresponding size histograms for silver nanoparticles, synthesized using 2 mL of *O. ficus-indica* at 24 h of reaction and 5 mL of  $\text{AgNO}_3$   $10^{-3}$  M, before (fig. 3A) and after (fig. 3C) laser irradiation, are shown in Figure 3. In Figure 3A the morphology of the nanoparticles is irregular with an average size of ca. 23 nm, as it is shown in the histogram in figure 3B. Figure 3C shows a TEM image of silver nanoparticles synthesized with 2 mL of *O. ficus-indica* and 5 mL of silver nitrate aqueous solution after 24 h of reaction; however, this sample was irradiated for about 15 min with pulses laser source at 532 nm, with 10 mJ. In this image the silver nanoparticles morphology is mostly spherical with an average size of ca. 14 nm, as proved by the histogram in figure 3D. The inset of figure 3(D) shows the electron diffraction patterns of silver nanoparticles after the irradiation process. Main diffraction rings can be indexed as (111), (200), (220) and (311) reflections (indicated by numbers 1, 2, 3 and 4, respectively), corresponding to a FCC structure of Ag.

Hence, irradiation of a pulsed Nd:YAG laser at 532 nm to biogenic silver nanoparticles with average size of 23 nm in aqueous solution was found to cause nanoparticles shape change and size reduction. Typically, the non-spherical silver particles between 25 and 40 nm in diameter disappeared, whereas the number of silver particles of spherical shape less than 20 nm increased, decreasing thus the polydispersity in the system.

#### 4. CONCLUSIONS

We have demonstrated that using a cactus such as *O. ficus-indica*, in aqueous solution at room conditions, silver nanoparticles can be obtained without using toxic substances or chemical stabilizers. More importantly, irradiation pulsed Nd:YAG laser causes the shape and size of nanoparticles to change. These variations can be due to the high temperature built up inside the nanoparticles caused by the large absorption of pulsed laser.

#### 5. ACKNOWLEDGMENTS

Financial support provided by UAEM project 9014/2013CAFF. Part of this work was also supported by a PROMEP grant (FE03/2010 (103.5/09/7342)). We thank Francisco Ruiz from CNYN-UNAM for technical assistance with TEM measurements and also LINAN (IPICyT) for providing TEM facilities for this work.

#### 6. REFERENCES

1. Li S, Shen Y, Xie A, Yu X, Lingguang Q, Zhang L, Zhang Q. Green synthesis of Silver Nanoparticles using *Capsicum annuum*. *Green Chem* 2007; 852: 9.
2. Huang J, Li Q, Sun D, Lu Y, Su Y, Yang X, Wang H, Wang Y, Shao W, He N, Hong J, Cuixue C. Biosynthesis of silver and gold nanoparticles by novel sundried *Cinnamomun camphora leaf*. *Nanotechnology* 2007; 11:18.
3. Chandran P S, Chaudhary M, Pasricha R, Ahmad A, Sastry M. Synthesis of Gold Nanotriangles and Silver Nanoparticles Using Aloe vera plant extract. *Biotechnol Prog* 2006; 577:22.

4. El-Sayed M A. Some interesting properties of metal confined in time and nanometer space of different shapes. *Acc Chem Res* 2001; 257:34.
5. Kelly K L, Coronado E, Zhao L L, Schats G C. The optical properties of metal nanoparticles: The influence of size, shape and dielectric environment. *J Phys Chem B* 2003; 668:107.
6. Shukla R, Bansal V, Chaudhary M, Basu A, Bhonde R R, Sastry M. Biocompatibility of Gold nanoparticles and Their Endocytotic Fate Inside the cellular compartment: A Microscopic Overview. *Langmuir* 2005; 10644:21.
7. Sutherland W S, Winefordner J D. Colloid filtration: A novel substrate preparation method for surface-enhanced Raman Spectroscopy. *J Colloid Interface Sci* 1984; 270:99.
8. Creighton J A, Blatchford C G, Albrecht M G. Plasma Resonance enhancement of Raman Scattering by pyridine adsorbed on silver or gold sol particles of size comparable to the excitation wavelength. *J Chem Soc Faraday Trans* 1979; 790:75.
9. Cañamares M V, Garcia-Ramos J V, Gómez-Vargas J D, Domingo C, Sanchez-Cortés S. Comparative study of the morphology aggregation, adherence to glass, and surface-enhanced Raman Scattering Activity of Silver Nanoparticles prepared by chemical Reduction of  $\text{Ag}^+$  Using Citrate and Hydroxylamine. *Langmuir* 2005; 8546:21.
10. Mukherjee P, Ahmad A, Mandal D, Senapati S, Sainkar R S, Khan M I, Ramani R, Parischa R, Ajayakumar P V, Alam M, Sastry M, Kumar R. Bioreduction of  $\text{AuCl}_4^-$

- ions by the Fungus *Verticillium sp.* and surface Trapping of the Gold Nanoparticles Formed. *Angew Chem Int Ed* 2001; 3585:40.
11. Shankar S S, Rai A, Ahmad A, Sastry M. Controlling the optical properties of Lemongrass Extract Synthesized Gold Nanotriangles and Potential Application in Infrared-Absorbing Optical Coating. *Chem Matter* 2005; 566:17.
  12. Shankar S S, Ahmad A, Sastry M. Geranium leaf Assisted Biosynthesis of Silver Nanoparticles. *Biotechnol. Prog* 2003; 1627:19.
  13. Vilchis-Nestor A R, Sánchez-Mendieta V, Camacho-López M A, Gómez-Espinoza R M, Camacho-López M A, Arenas-Alatorre J A. Solventless synthesis and optical properties of Au and Ag nanoparticles using *Camellia sinensis* extract. *Mater Lett* 2008; 3103; 62.
  14. Takami A, Kurita H, Koda S. Laser-Induced Size Reduction of Noble Metal Particles. *J Phys Chem B* 1999; 1226:103.
  15. Fujiwara H, Yanagida S, Kamat P V. Visible Laser Induced Fusion and Fragmentation of Thionicotinamide-Capped Gold Nanoparticles. *J Phys Chem B* 1999; 2589:103.
  16. Guzamán-Loayza D, Chávez J. Chemical Compositional Study if Nopal (*Opuntia ficus-indica*) Cladophyll for Human Consumption. *Rev Soc Quím Perú* 2007; 73:41.
  17. Salim N, Abdelwaheb C, Rabah C, Ahcene B. Chemical composition of *Opuntia ficus-indica* (L.) fruit. *African Journal of Biotechnology* 2009; 8:1623.

18. Gamez G, Dokken K, Herrera I, Parsons J G, Tiemann K J, Gardea-Torresdey J L. Chemical processes involved in Au(III) binding and bioreduction by alfalfa biomass. Proceedings of the 2000 Conference on Hazardous Waste Research.
19. Gardea- Torresdey J L, Gomez E, Peralta-Videa J R, Parsons J G, Troiani H, Jose-Yacamán M. Alfalfa Sprouts: A Natural Source for the Synthesis of Silver Nanoparticles. Langmuir 2003; 19:1357.
20. Mafuné F, Kohno J, Takeda Y, Kondow T. Dissociation and Aggregation of Gold Nanoparticles under Laser Irradiation. J Phys Chem B 2001; 9050:105.
21. Hodak J H, Henglein A, Giersig M, Hartland G V. Laser-Induced Inter-Diffusion in Au@Ag Core-Shell Nanoparticles. J Phys Chem B 2000; 11708:104.

## 7. FIGURE CAPTIONS

Figure 1. A) UV-Vis spectra of Ag nanoparticles recorded after 24 hours of reaction with different amounts of *Opuntia ficus-indica* extract using 2 mL of  $10^{-3}$  M aqueous  $\text{AgNO}_3$  solution. B) UV-Vis spectra of silver nanoparticles synthesized from 10 mL of *O. ficus-indica* extract, collected at different times.

Figure 2. UV-Vis spectra for Ag nanoparticles: (1) before irradiation (solid line) and (2) after irradiation (dashed line) with 532 nm Nd:YAG laser with pulses of 30 ps, 10 Hz and 10 mJ.

Figure 3. A) TEM image of Ag NPs synthesized in solution with 2 mL of *O. ficu-indica* extract and 5 mL of  $\text{AgNO}_3$  ( $10^{-3}$  M) aqueous solution at 24 h of reaction, and B) Histogram size polydispersity of silver NPs under same conditions. C) TEM image of

silver NPs synthesized in solution with 2 mL of *O. ficu-indica* extract and 5 mL of AgNO<sub>3</sub> (10<sup>-3</sup> M) aqueous solution at 24 h of reaction after 15 minutes under laser irradiation, and D) Histogram size polydispersity of silver NPs under same conditions. The inset is the SAED pattern indexed for FCC silver.

Figure 1

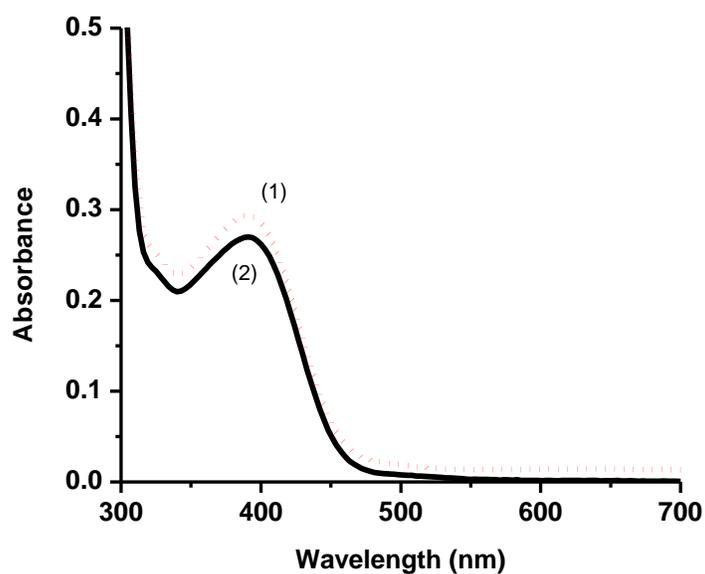


Figure 2

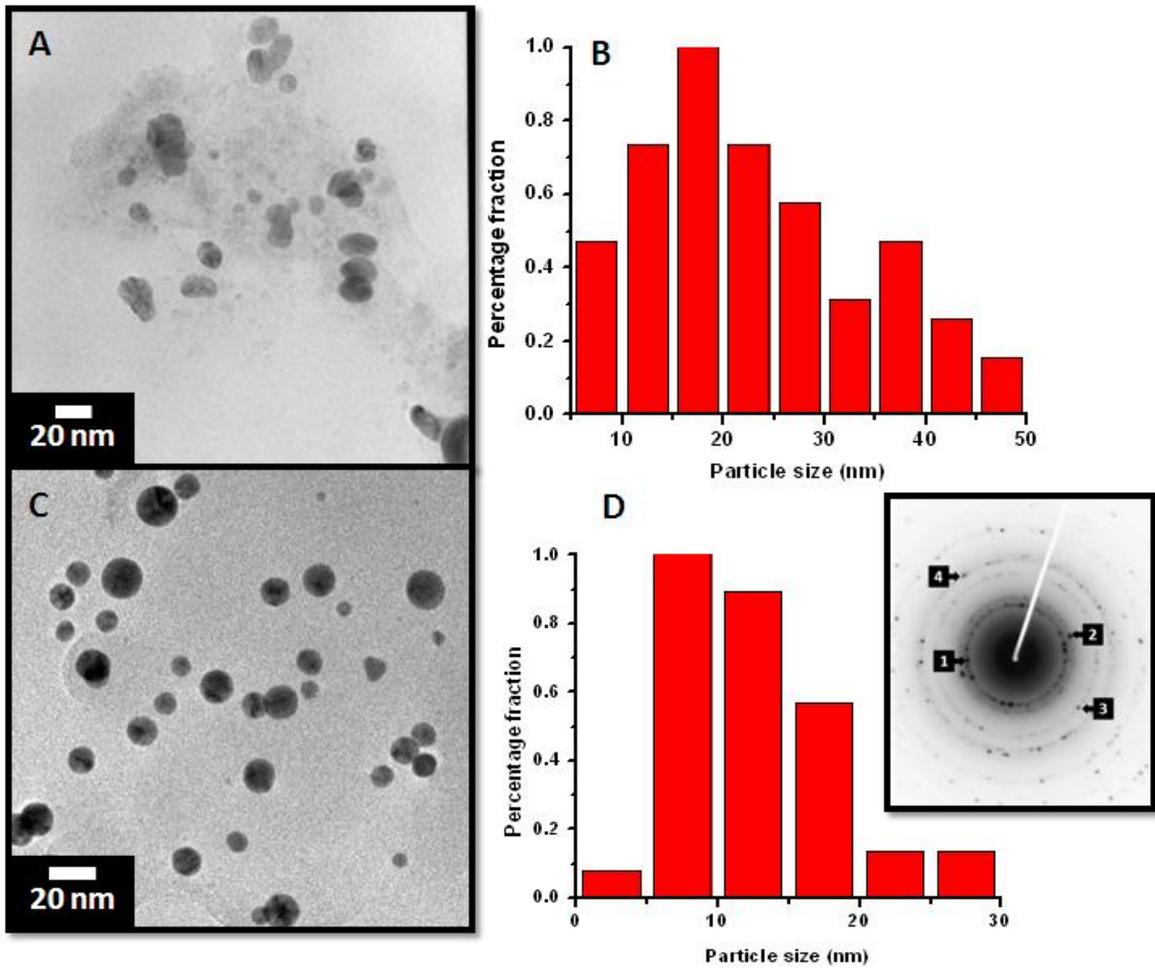


Figure 3