

UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERIA

FACULTAD DE CIENCIAS

ESCUELA PROFESIONAL DE QUÍMICA



TESIS

PARA OPTAR EL TÍTULO PROFESIONAL DE :

LICENCIADO EN QUÍMICA

TITULADA:

**“INFLUENCIA DE AGENTES ESTABILIZADORES EN LA
OBTENCIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE ORO:
CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA Y ÓPTICA”**

PRESENTADO POR:

LLOJAN CHUQUISENGO PICÓN

ASESOR:

Dr. HUGO ALARCÓN CAVERO

LIMA – PERU

2011

RESUMEN

En el presente trabajo se realizó el estudio de la influencia de agentes estabilizadores en la obtención de nanopartículas de oro: caracterización morfológica (tamaño, forma y estructura cristalina) y óptica (plasmones superficiales). Para ello se sintetizaron nanopartículas de Au por tres métodos, dos en medio acuoso (método A y método B) y uno en medio orgánico (método C), por el método de reducción química, usando borohidruro de sodio (NaBH_4) como agente reductor y utilizando como agentes estabilizadores: citrato-trisódico, CTAB y dodecanotiol para cada uno de los métodos respectivamente.

- La caracterización estructural se realizó mediante difracción de electrones (ED) en la cual muestra que la estructura de las nanopartículas de Au presentan una estructura fcc.
- La microscopía electrónica de transmisión (TEM) muestra para los métodos A y B tamaños de 20 nm, como también aglomeraciones con tamaños de partículas del orden de las micras, para el método C se obtuvieron tamaños entre 5 – 100nm dependiendo de la relación Au/Dodecanotiol en la solución.

Los análisis por DLS (dynamic light scattering) muestran los tamaños promedio de las nanopartículas que varían en función del pH y de la concentración del agente estabilizador donde tenemos tamaños entre 40 -80 nm para el método A y tamaños de 20 – 80 nm para el método B, las nanopartículas obtenidas en su mayoría presentan una polidispersidad de 30%.

- La espectroscopía Visible se utilizó para estudiar resonancia de plasmones superficiales (SPR) donde presentan picos de máximo de absorción alrededor de 520 nm, característicos en las nanopartículas de Au, donde el tamaño del pico de máximo de absorción y el ancho de la banda dependen tanto: del tamaño de las partículas como también de la molécula estabilizadora, donde también nos brinda información sobre mecanismos de aglomeración de las nanopartículas.

La espectroscopia FTIR se utilizó para caracterizar a las nanopartículas de Au estabilizadas con dodecanotiol, donde se demuestra la existencia de un enlace covalente Au-Dodecanotiol.

ÍNDICE

	Pg.
AGRADECIMIENTOS	2
RESUMEN	3
ÍNDICE	5
OBJETIVOS	8
CAPÍTULO I.	
Introducción	9
1.1 Propiedades de las nanopartículas de oro	10
1.1.1 Absorción de plasmones superficiales de las nanopartículas de oro	10
1.1.2 Monocapas autoensambladas en las nanopartículas de oro	11
CAPÍTULO II. PLANTEAMIENTOS TEÓRICOS	
2.1. Definición de nanopartículas	13
2.2. Sistemas nanométricos. Efectos de tamaño y superficie	14
2.3. Métodos de producción de nanopartículas	16
2.3.1 Tipos de estabilización en nanopartículas	18
2.3.1.1 Estabilización electrostática	
Interacción entre dos partículas: teoría DLVO	18
2.3.1.2 Estabilización estérica	23
2.3.1.2.1 Solvente y polímero	23
2.3.1.2.2 Efectos del peso molecular del polímero	25
2.3.1.3. Interacciones mixtas estéricas y electrostáticas	26
2.4. Nanopartículas de oro	27
2.4.1 Resonancia de plasmones de superficie en nanopartículas de oro	31
2.4.1.1 Plasmones	31
2.4.1.2 Teoría de Mie	34
2.4.1.3 Modelo de Drude-Sommerfeld	35

CAPÍTULO III. TÉCNICAS DE EXPERIMENTALES

3.1. Espectroscopia Visible	40
3.2. Microscopio Electrónico de Transmisión (TEM)	41
3.3. Difracción de electrones(ED)	42
3.4. Espectroscopía Infrarroja (IR)	48
3.5. Dynamic Light Scattering (DLS)	48

CAPÍTULO IV. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

4.1. Métodos de preparación de nanopartículas metálicas	51
Reducción química de una sal metálica	52
4.2. Obtención de nanopartículas de oro en medio acuoso	53
4.2.1. Método A	54
4.2.1.1. Reactivos	54
4.2.1.2. Procedimiento experimental	54
4.2.2. Método B	56
4.2.2.1. Reactivos	56
4.2.2.2. Procedimiento experimental	56
4.3. Obtención de nanopartículas de oro en medio orgánico	58
4.3.1. Método C	59
4.3.1.1. Reactivos	59
4.3.1.2. Procedimiento experimental	59

CAPÍTULO V. RESULTADOS	
5.1. Nanopartículas de oro en medio acuoso	61
5.1.1. Método A	62
5.1.2. Método B	69
5.2. Nanopartículas de oro en medio orgánico	76
Método C	76
CAPÍTULO VI. DISCUSIÓN DE RESULTADOS	83
6.1. Nanopartículas de oro en medio acuoso	84
6.1.1. Método A	84
6.1.2. Método B	90
6.2. Nanopartículas de oro en medio orgánico	94
Método C	94
6.3. Ventajas y desventajas	98
CAPÍTULO VII. CONCLUSIONES	100
CAPÍTULO VIII. REFERENCIA BIBLIOGRÁFICA	101

OBJETIVOS

En el presente trabajo se plantean los siguientes objetivos:

- Sintetizar y Caracterizar nanopartículas de Au usando tres tipos de agentes estabilizadores: Citrato-trisodico ($\text{Na}_3\text{C}_3\text{H}_5\text{O}(\text{COO})_3$), Bromuro de cetil-trimetil-amonio (CTAB), dodecanotiol ($\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SH}$).
- Estudio de las propiedades ópticas en las nanopartículas de oro: influencia de agentes estabilizadores en la Resonancia de Plasmones Superficiales.

Introducción

I. INTRODUCCIÓN.

Cuando el tamaño de un metal se reduce a la escala nanométrica, tanto sus propiedades electrónicas como químicas cambian radicalmente. En nanopartículas semiconductoras, el cambio de propiedad resulta del confinamiento cuántico del movimiento electrónico [1]. En metales, las propiedades de la superficie llegan a ser dominantes y dá a las nanopartículas nuevas propiedades [2]. En los metales nobles la oscilación coherente de electrones en la banda de conducción induce un gran campo eléctrico en la superficie lo cual aumenta sus propiedades de nanopartículas de oro y plata cuando interactúan con un campo magnético resonante [3]. Esto hace que la absorción de la sección transversal de dichas nanopartículas es en orden de magnitud más fuerte que la absorción de las moléculas [4], y la luz difractada llega a ser en orden de magnitud más intensa que la fluorescencia de colorantes orgánicos [5]. Estas propiedades dan a las nanopartículas un gran potencial para ser usado como sensores bioquímicos [6], imágenes biológicas y medidas terapéuticas, como también en catálisis dado su alta relación superficie-volumen.

En el presente trabajo se estudia la influencia de distintos tipos de agentes estabilizadores (citrato tri-sódico, CTAB, dodecanotiol) en la obtención de nanopartículas de oro, su caracterización morfológica (tamaño, forma y estructura cristalina) y óptica. Estudiando parámetros que influyen en la resonancia de plasmones superficiales en las nanopartículas de oro.

Introducción

1.1 Propiedades de las nanopartículas de oro.

1.1.1 Absorción de plasmones superficiales de las nanopartículas de oro.

Las nanopartículas de oro muestran una fuerte banda de absorción en la región visible cuando la frecuencia del campo electromagnético es resonante con el movimiento coherente de los electrones, el cual es llamado Resonancia de Plasmones Superficiales (Surface Plasmon Resonance o SPR) [7]. La absorción de plasmones superficiales resulta de las oscilaciones dipolo de los electrones libres con respecto a la protección iónica de las nanopartículas esféricas. Una diferencia de carga neta aparece en la superficie de la nanopartícula cuando la interacción con el campo eléctrico resulta en una polarización de los electrones con respecto a la protección iónica de una nanopartícula (ver figura 1-1).

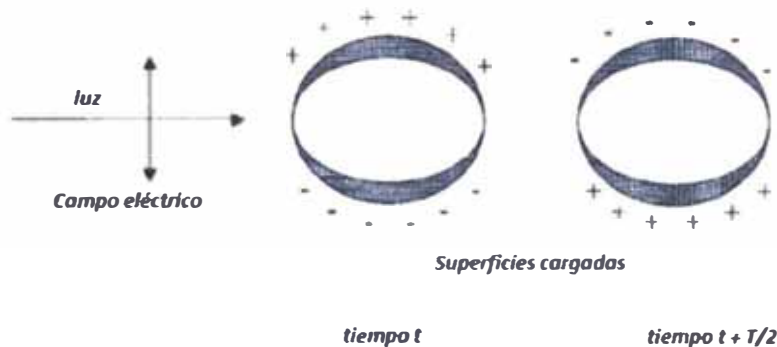


Figura 1-1: Absorción de plasmones superficiales de nanopartículas esféricas ilustrando la excitación del dipolo de oscilación de plasmones superficiales [8].

Esto induce una oscilación dipolar de todos los electrones en la misma fase. Cuando la frecuencia del campo electromagnético llega a ser resonante con el movimiento coherente de los electrones, una fuerte banda de absorción alrededor de 520nm es observado en el espectro (figura 1-2), el cual es el origen del color brillante observado de las nanopartículas en solución.

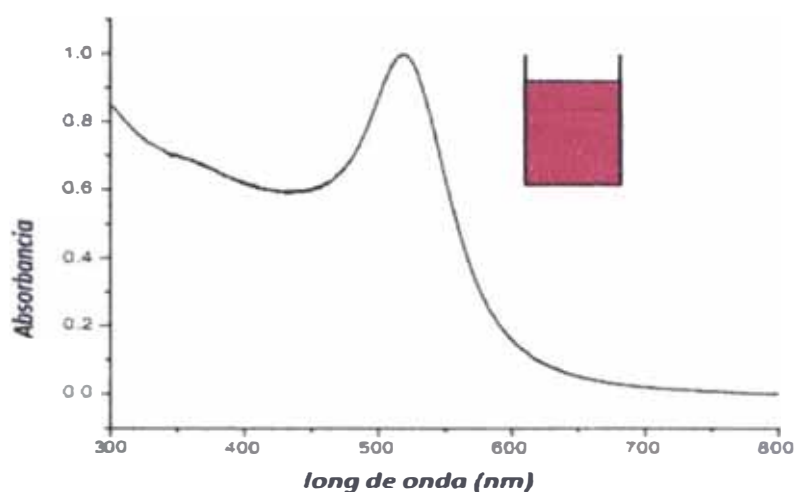


Figura 1-2: Espectro de absorción de plasmones superficiales de nanopartículas esféricas. Banda de absorción alrededor de 520 nm es el origen del color rojo observado en las nanopartículas en solución [9].

Debido a la fuerte absorción de plasmones superficiales, las nanopartículas de oro ofrecen un gran potencial en aplicaciones de terapia fototérmica. Se ha encontrado que la fuerte radiación absorbida es convertida eficientemente en calor en un picosegundo debido a un proceso llamado electrón – fonón, fonón - fonón. Si las nanopartículas se incorporan con biomoléculas, células o tejidos, esta energía térmica causará un fuerte aumento de la temperatura local alrededor de las nanopartículas y por lo tanto causará daño de los materiales en su entorno. Esta destrucción fototérmica puede ser usado, para enfermedades o terapia del cáncer.

En comparación con la fuerte absorción de la Rodamina 6G

($\epsilon = 1,16 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ a 530 nm) colorante molecular, las nanopartículas de oro absorben alrededor de 1000 veces más (para nanoesferas de 40 nm en diámetro, $\epsilon = 2,74 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ a 530 nm). Así las nanopartículas de oro proporcionan una nueva clase de foto – absorción para aplicaciones médicas [9].

1.1.2 Monocapas autoensambladas en las nanopartículas de oro.

Desarrollada y perfeccionada en los últimos años por distintos grupos alrededor del mundo, la técnica de formación de monocapas autoensambladas (MAEs) se ha

Introducción

convertido en la estrategia más popular para diseñar y preparar superficies caracterizadas por grupos funcionales orgánicos específicos. La técnica de preparación de MAEs combina elegantemente el empaquetamiento y control morfológico de las moléculas orgánicas superficiales que brinda la técnica de Langmuir-Blodgett, con la estabilidad característica de los recubrimientos poliméricos.

Entre los tres métodos comúnmente utilizados para modificar sustratos mediante la adsorción covalente de compuestos orgánicos, la técnica de anclaje más popular la constituye, sin duda la adsorción química de tioles (-SH) y de disulfuros (-S-S-) en superficies de oro.

El oro, como metal noble, apenas reacciona con el medio que le rodea; presenta una gran capacidad de funcionalización con agentes químicos o biológicos a través de los fuertes enlaces que forma con el grupo tiol, figura 1-3.

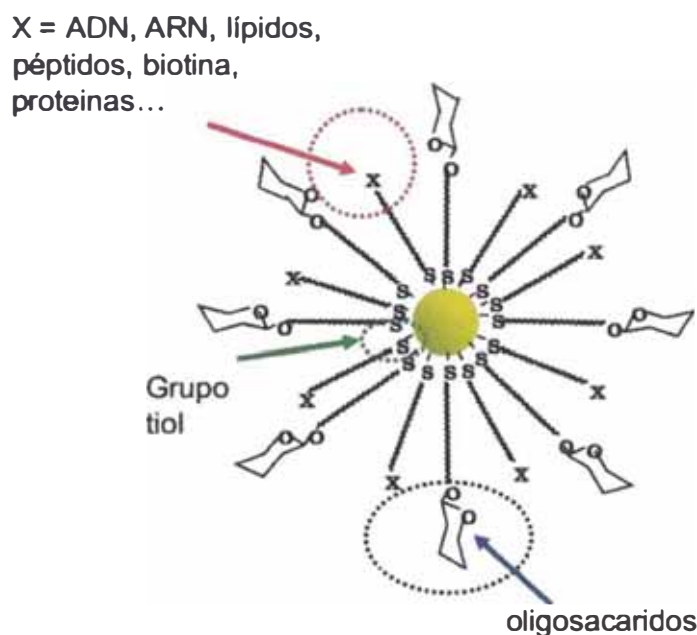


Figura 1-3: Esquema de una NP de Au funcionalizada con diferentes agentes a través de grupos tiol [10].

II. PLANTEAMIENTOS TEÓRICOS.

2.1 Definición de nanopartículas.

Las nanopartículas son partículas con tamaños del orden de los nanómetros. “Nano” es un prefijo que denota diez a la potencia de menos nueve, 1 nm es una longitud muy pequeña correspondiente a una millonésima parte de 1 mm.

Existen diversos puntos de vista acerca de lo que es una nanopartícula. La definición de las nanopartículas varía en función de los materiales, los campos y aplicaciones que se trate. Usualmente se les define como aquellas partículas con tamaños desde 1nm hasta 100 nm; sin embargo, en el sentido más estricto, algunos autores han dado en llamar a los materiales con tamaños de entre 0.1 nm y hasta 40 nm, donde las propiedades físicas de materiales sólidos pueden cambiar drásticamente. Se consideran sistemas mesoscópicos cuasicerodimensionales (debido a que en observaciones microscópicas el material parece no tener volumen) o puntos cuánticos o partículas Q debido a que en éste régimen los materiales se acercan a los estados cuantizados de la materia; aunque en realidad la frontera no ha sido establecida definitivamente.

Otro punto de vista para la definición que se dá lo proporciona la ciencia coloidal, en la cual el sistema formado por partículas dispersadas en un medio homogéneo (un sol) presentan movimiento Browniano, lo cual generalmente es cierto para tamaños de partículas entre 1-1000 nm [11].

PLANTEAMIENTOS TEÓRICOS

2.2. Sistemas nanométricos. Efectos de tamaño y superficie.

A finales del año 1959, en la reunión anual de la American Physical Society, Richard Feynman pronunció un famoso discurso en el Instituto Tecnológico de California, titulado “There is Plenty of Room at the bottom”, (algo así como “Abajo hay espacio de sobra”). En dicho discurso, de recomendada lectura, se aludía por primera vez a las posibilidades de la nanociencia y la nanotecnología.

Desde entonces, y particularmente en los últimos años, ha habido un creciente interés en este campo. De todos los sistemas de tamaño nanométrico, uno de los más estudiados desde hace tiempo son las nanopartículas, partículas con tamaños del orden de 10^{-9} metros. El interés reside en que presentan nuevas propiedades físicas y químicas, así como que tienen múltiples aplicaciones presentes y futuras, las más interesantes quizás en el campo de la biomedicina. El origen de estas propiedades que presentan las NPs, a veces sorprendentes e inesperadas si las comparamos con el material masivo o bulk, están dadas por dos motivos: i) la reducción en tamaño, que producen cambios en los niveles electrónicos de las NPs y ii) el incremento de los átomos de la superficie respecto a los de volumen.

Se puede hacer una descripción de como cambian las propiedades físicas de los materiales al reducir el tamaño si nos fijamos en los niveles electrónicos de una partícula metálica. Como es sabido, la distancia entre los estados de energía contiguos aumenta de manera inversa a como lo hace el volumen de las partículas. Por lo tanto, el espectro continuo de bandas que refleja la situación del material masivo, cambia hacia un conjunto de estados discretos al disminuir el tamaño hasta llegar al régimen nanométrico, como se ilustra en la figura 2-1. El espaciado entre estados adyacentes en unidades de energía, se comporta como la inversa de la raíz cúbica de las dimensiones de la partícula. Para partículas de tamaño 100 \AA , la distancia entre niveles de energía es típicamente de 1 K (0.086 eV). El hecho de que el espectro se vuelva discreto lleva a profundas modificaciones en aquellas

PLANTEAMIENTOS TEÓRICOS

propiedades físicas que dependen de los electrones, como son las propiedades ópticas, magnéticas o de conducción. En particular, la densidad de estados en el nivel de Fermi, el parámetro que gobierna este tipo de propiedades, está fuertemente influenciado por la nanoescala.

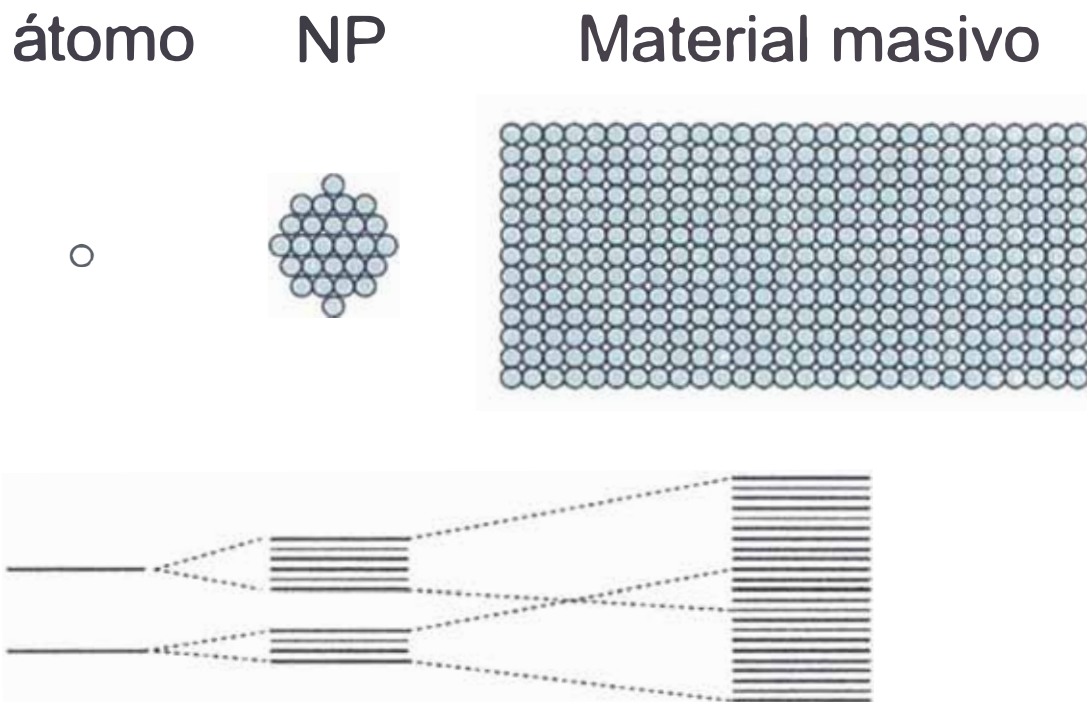


Figura 2-1. Evolución de los estados electrónicos, desde el átomo aislado hasta el material masivo (bulk) [12].

Una de las características más destacables de las nanoestructuras, es la gran fracción de átomos que están presentes en su superficie. La figura 2-2 muestra la fracción de átomos de superficie respecto a los átomos de todo el volumen en función del tamaño de la partícula, para NPs con estructura cúbica centrada en las caras (FCC) y una distancia interatómica de 2.88 \AA . Cuando el tamaño de las partículas disminuye, hay un incremento enorme en la fracción de átomos superficiales. Por lo tanto, en partículas de pocos nanómetros los efectos de superficie adquieren mucha importancia.

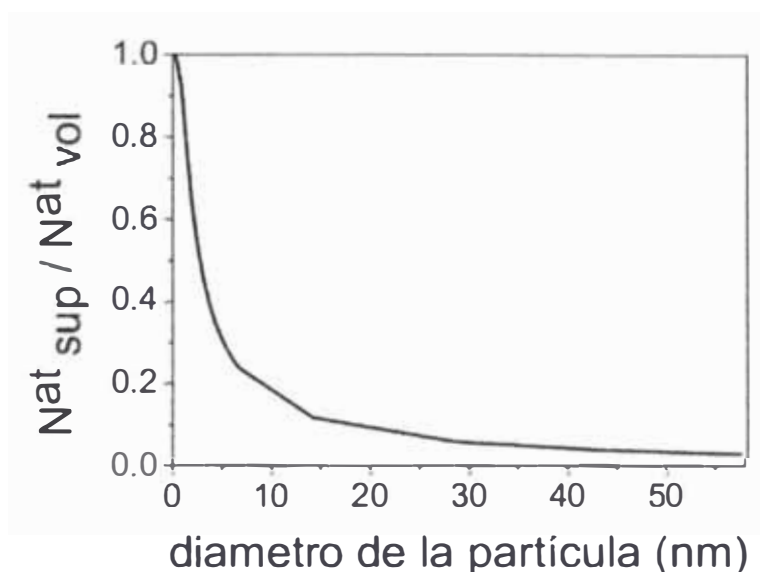


Figura 2-2. Número de átomos en la superficie respecto al número total de átomos, para NPs de Au con estructura FCC y distancia interatómica 0.288 nm [12].

Estos átomos localizados en la superficie tienen diferentes características que los de volumen, al tener menos coordinación y estar expuestos al medio. Además, las propiedades de los átomos de superficie se pueden modificar y ajustar mediante enlaces con otras especies moleculares que pueden alterar la estructura electrónica del material y por ende todas las propiedades físicas que dependen de estos estados electrónicos. Por lo tanto; cuando los átomos superficiales representan una fracción no despreciable frente al total del material, las propiedades de este último se pueden ver drásticamente modificadas [12].

2.3. Métodos de producción de nanopartículas.

Existen dos aproximaciones para la síntesis de nanomateriales y la fabricación de nanoestructuras: “top-down” y “bottom-up”. Trituración o molienda es un método típico de top-down para hacer nanopartículas, y la dispersión coloidal es un buen ejemplo de una aproximación bottom-up en la síntesis de nanopartículas. Ambos métodos juegan un rol muy importante en la industria moderna y el desarrollo de la

PLANTEAMIENTOS TEÓRICOS

nanotecnología. Existen ventajas y desventajas en ambos métodos. El problema más grande del método “top-down” es la imperfección de la estructura superficial así como daños en la estructura cristalina del sólido. La imperfección de la superficie da lugar a una reducción de la conductividad debido a la dispersión inelástica de superficie, que a su vez da lugar a la generación de calor excesivo y por lo tanto imponen desafíos adicionales al diseño y fabricación del dispositivo.

El método “bottom-up” es utilizado en nanotecnología. La síntesis de un material típico, consiste en construir átomo por átomo en una escala muy grande, y ha estado en uso industrial por más de un siglo. Ejemplos de ello es la fabricación de sal y nitrato en la industria química, el crecimiento de monocristales y la deposición de películas en la industria electrónica. Para la mayoría de los materiales, no hay diferencia en las propiedades físicas de los materiales independientemente de las rutas de síntesis, siempre que la composición química, cristalinidad y microestructura del material en cuestión sean idénticos.

El método “bottom-up” hace referencia a la formación de un material desde la parte inferior: átomo-por-átomo, molécula-por-molécula, o cluster-por-cluster. En química orgánica y/o ciencia de los polímeros, sabemos que los polímeros son sintetizados por enlazar monómeros individuales. En el crecimiento cristalino (el crecimiento de las especies, como átomos, iones y moléculas), después de que inciden en la superficie de crecimiento, se ensamblan en una estructura cristalina una tras otra.

Todos los instrumentos que se tienen son demasiado grandes para trabajar con especies tan pequeñas. La aproximación bottom-up también promete una mejor oportunidad para obtener nanoestructuras con menos defectos, una composición química más homogénea. Esto es porque la aproximación bottom-up es impulsado principalmente por la reducción de la energía libre de Gibbs para que

PLANTEAMIENTOS TEÓRICOS

nanoestructuras y nanomateriales producidas estén en un estado más cercano a un equilibrio termodinámico [13].

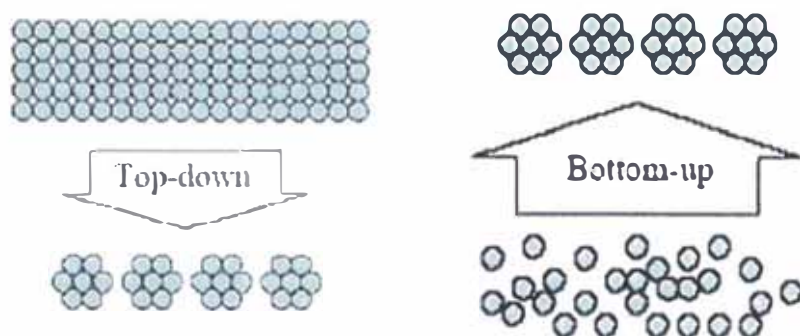


Figura 2-3. Aproximación top-down y aproximación bottom-up [13].

Debido a la gran área superficial, todos los materiales nanoestructurados poseen una gran energía superficial y, por lo tanto son termodinámicamente inestables o metaestables. Uno de los grandes retos en la fabricación y procesamiento de nanomateriales es superar la energía superficial, y evitar el crecimiento de tamaño de las nanoestructuras o nanomateriales, impulsado por la reducción de la energía superficial global.

2.3.1 Tipos de estabilización en nanopartículas.

Para la estabilización de las nanopartículas existen dos métodos: la estabilización electrostática y la estabilización estérica.

2.3.1.1 Estabilización electrostática.

Interacción entre dos partículas: teoría DLVO.

La interacción total entre dos partículas, que tiene una estabilización electrostática, es la combinación de la atracción de Van Der Waals y repulsión electrostática:

$$\Phi = \Phi_A + \Phi_R \quad (1)$$

PLANTEAMIENTOS TEÓRICOS

La estabilización electrostática de partículas en suspensión son descritas exitosamente por la teoría DLVO, llamada después teoría de Derjaguin, Landau, Verwey y Overbeek. La teoría de DLVO tiene los siguientes supuestos:

- Superficie plana infinita.
- Densidad de carga superficial uniforme.
- No hay redistribución de carga superficial, es decir el potencial eléctrico superficial permanece constante.

No hay cambio de concentración en los perfiles de ambos contra iones y carga superficial de iones determinantes, es decir el potencial eléctrico permanece sin cambios.

El solvente solamente ejerce influencia a través de su constante dieléctrica, es decir no hay reacciones químicas entre las partículas y el disolvente.

Está claro que algunos de los supuestos están lejos de los casos reales de dos partículas dispersas en una suspensión. Por ejemplo la superficie de las partículas no son infinitamente planas, y la densidad de carga superficial normalmente cambia cuando dos partículas cargadas están muy cerca una de la otra. Sin embargo, a pesar de los supuestos, la teoría de DLVO trabaja muy bien para explicar la interacción entre dos partículas próximas, que están cargadas eléctricamente, y por tanto es ampliamente aceptado.

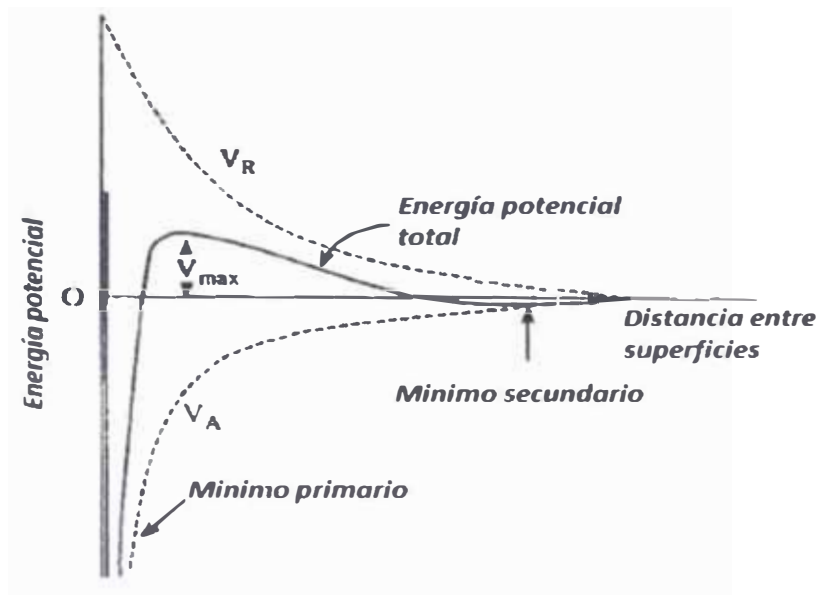


Figura 2-4. Esquema de potencial DLVO: V_A = potencial de atracción de Van Der Waals, V_R = potencial eléctrico de repulsión [14].

La figura 2-4, muestra el potencial de atracción de Van Der Waals, potencial de repulsión eléctrico, y la combinación de los dos potenciales opuestos como una función de distancia de la superficie de la partícula esférica. A una distancia lejana de las superficies del sólido, ambos, potenciales de atracción de Van Der Waals y potenciales de repulsión electrostática se reducen a cero. Cerca de la superficie se tiene un mínimo de energía potencial producido por la atracción de Van Der Waals. Un máximo valor es localizado un poco más lejos de la superficie, como el potencial eléctrico de repulsión domina el potencial de atracción de Van Der Waals. Este máximo valor es también conocido como barrera de repulsión. Si la barrera es mayor que $\sim 10kT$, donde k es la constante de Boltzman, las colisiones de las partículas producidas por el movimiento Browniano no superará la barrera y la aglomeración no ocurrirá. Dado que el potencial eléctrico depende de la concentración y del estado de valencia de los contra iones y el potencial de atracción de Van Der Waals siempre independiente de la concentración y del estado de valencia de los contra iones, el potencial global está fuertemente influenciada por la

PLANTEAMIENTOS TEÓRICOS

concentración y estado de valencia de los contra iones. Un aumento en la concentración y estado de valencia de los contra iones da como resultado una rápida decaída del potencial eléctrico como se muestra esquemáticamente en la figura 2-5. Como resultado de ello la barrera repulsiva es reducida y su posición es hacia la superficie de la partícula. El valor mínimo secundario en la figura 2-5 no necesariamente existe en todas las situaciones, y solamente está presente cuando la concentración de los contra iones es suficientemente alta. Si el valor mínimo secundario existe, las partículas estarán asociadas entre sí, lo que es conocido como floculación [14].

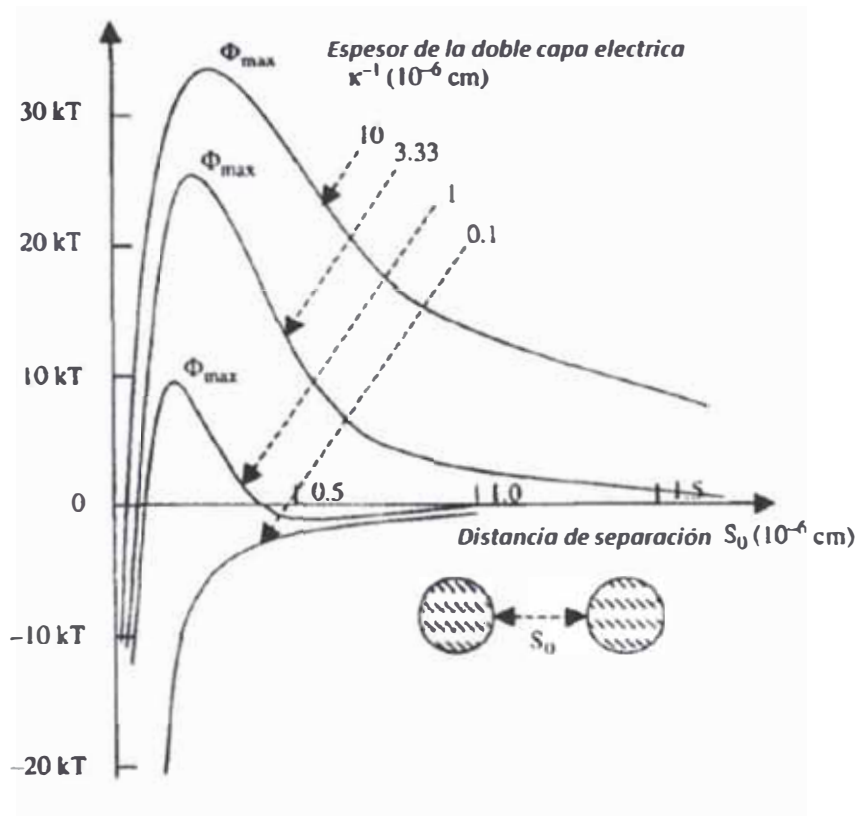


Figura 2-5 Variación de la energía total de interacción ϕ entre dos partículas esféricas, en función de la distancia de separación S_0 entre sus superficies, para diferentes espesores de doble capa κ^{-1} obtenidas con diferentes concentraciones de un electrolito monovalente. La concentración del electrolito es C (mol.l^{-1}) $\cdot 10^{-15} \text{ k}^2 (\text{cm}^{-1})$ [15].

PLANTEAMIENTOS TEÓRICOS

Cuando dos partículas están muy separadas o la distancia entre las superficies de las partículas es más grande que el espesor combinado de las dos dobles capas eléctricas de las dos partículas, no habría solapamiento de difusión entre las dobles capas, y por lo tanto no habría interacción entre las dos partículas figura 2-6. Sin embargo, cuando dos partículas se mueven cerca y las dos dobles capas se solapan, se desarrolla una fuerza de repulsión. Como la distancia se reduce, la repulsión aumenta y alcanza su máximo cuando la distancia entre la superficie de las dos partículas es igual a la distancia entre la barrera repulsiva y la superficie, figura 2-6 [15].

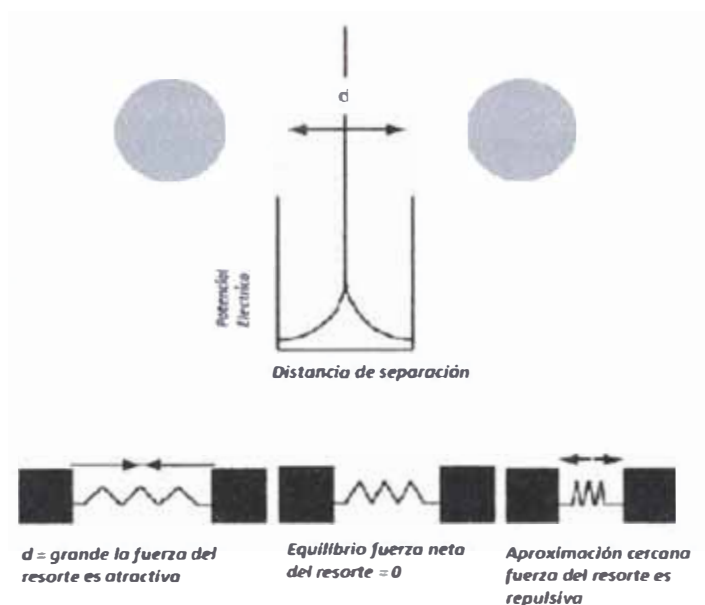


Figura 2-6. Interacción entre dos partículas con una doble capa eléctrica puede ser visualizada como dos bloques conectados por un resorte. A grandes distancias de separación el resorte se estira y hay una fuerza neta tratando de juntar los bloques (interacción de atracción de Van Der Waals). A una corta aproximación el resorte es comprimido produciendo una fuerza neta de repulsión (repulsión electrostática). En alguna distancia intermedia, las fuerzas estarán en equilibrio [16].

2.3.1.2 Estabilización estérica.

Estabilización estérica, también llamada estabilización polimérica es un método ampliamente utilizado en la estabilización de dispersiones coloidales, aunque es menos conocido que el método de estabilización electrostática. La estabilización polimérica ofrece varias ventajas sobre la estabilización electrostática:

- Es un método de estabilización termodinámica, de modo que las partículas son siempre redispersadas.
- Concentraciones elevadas pueden ser preparadas, y la dispersión del medio puede ser completamente agotada.
- No es sensible al electrolito.
- Es adecuado para un sistema de múltiples fases.

Comparada con la estabilización electrostática la estabilización polimérica ofrece una ventaja adicional en la síntesis de nanopartículas, particularmente cuando se requiere una buena distribución de tamaño. Capas de polímeros adsorbidos (quimisorción o fisorción) en la superficie de las nanopartículas sirven como barrera de difusión del crecimiento de las especies, resultando en un crecimiento de difusión limitada en el posterior crecimiento de los núcleos. El crecimiento de difusión controlada reduce el tamaño de distribución de los núcleos iniciales, llevando a formar nanopartículas monodispersas. La doble funcionalidad de la capa polimérica en la superficie de nanopartículas explica porque la estabilización estérica es ampliamente utilizada en la síntesis de nanopartículas.

2.3.1.2.1 Solvente y polímero.

Los solventes pueden ser agrupados en solventes acuosos, y solventes no acuosos u orgánicos. Los solventes también pueden ser categorizados en solventes proticos, que pueden cambiar protones tipo metanol, CH_3OH , y etanol, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ y solventes aproticos, que no pueden cambiar protones, como benceno, C_6H_6 .

PLANTEAMIENTOS TEÓRICOS

Existen polímeros que no se disuelven en solventes y estos polímeros pueden ser utilizados para la estabilización estérica. Cuando un polímero es soluble, interacciona con el solvente. Dichas interacciones varían con el sistema así como también con la temperatura, cuando un polímero en un solvente dado tiende a expandirse es llamado “buen solvente”. Cuando el polímero en el solvente tiende a contraerse es llamado “solvente pobre”. Para un sistema que tiene un polímero en cierto solvente, este va depender de la temperatura. A las altas temperaturas, los polímeros se expanden, sin embargo a bajas temperaturas, los polímeros se contraen. La temperatura a los solventes pobres los transforma en buenos solventes, es la temperatura theta de Flory-Huggins, o simplemente temperatura θ . A $T = \theta$, el solvente es considerado en un estado theta, donde la energía libre de Gibbs no cambia, sea que el polímero se expanda o contraiga.

Dependiendo en la interacción entre el polímero y la superficie sólida, un polímero puede ser agrupado en:

- Polímeros anclados (quimisorción), el cual se une irreversiblemente al sólido.
- Polímeros adsorbidos (fisisorción), el cual se adsorbe débilmente en cualquier parte de la estructura del polímero de manera aleatoria.
- Polímero no adsorbido, el cual no se adhiere a la superficie del sólido por lo tanto no contribuye a la estabilización estérica [16].

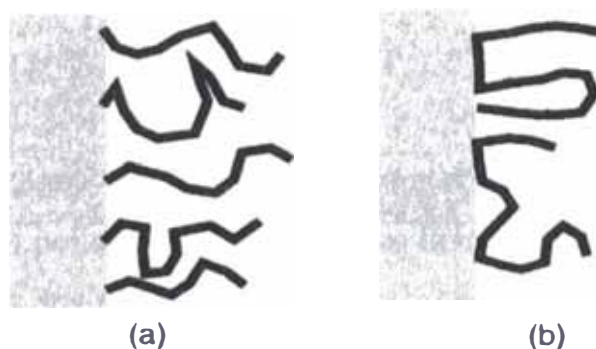


Figura 2-7. Ilustración de diferentes polímeros de acuerdo a la interacción entre polímeros y superficie sólida (a) polímero anclado (quimisorción) (b) polímero adsorbido (fisisorción) [16].

2.3.1.2.2 Efectos del peso molecular del polímero.

En general para nanopartículas liofílicas es de esperar que un elevado peso molecular del polímero brinde una mejor protección a las nanopartículas para prevenir la aglomeración. La razón está dado en que largas cadenas implica la formación de mas curvas y colas alrededor de las nanopartículas. En sistemas estabilizados estéricamente, una molécula dada de polímero adsorbido puede ser asociada con una partícula figura 2-9 (a), sistemas que contienen una baja concentración de polímeros y/o un polímero de peso molecular muy alto, las moléculas llegan a adsorber dos o más partículas llevando a la floculación de las nanopartículas figura 2-8 (b).

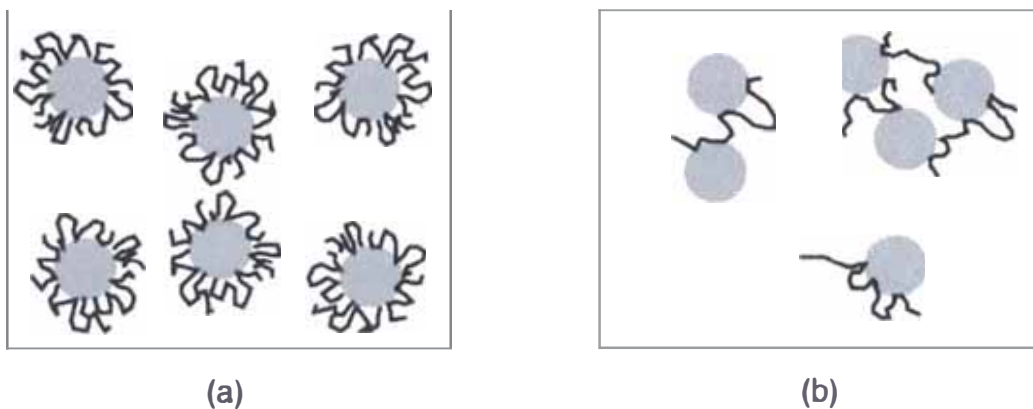


Figura 2-8. Representación esquemática de la adsorción de polímeros de alto peso molecular en concentraciones altas (a) y polímero de alto peso molecular en concentraciones bajas (b) [17].

Mientras que en un sistema estabilizado estéricamente que contiene polímeros de bajo peso molecular los polímeros son adsorbidos débilmente como se muestra en la figura 2-9 (a) cuando dos partículas se acercan, el polímero es débilmente ligado se puede desorber dejando zonas sin cubrir en las superficies de las nanopartículas, y aumentado la tendencia a la floculación como se muestra en la figura 2-9 (b). Este proceso se conoce como floculación por agotamiento [17].

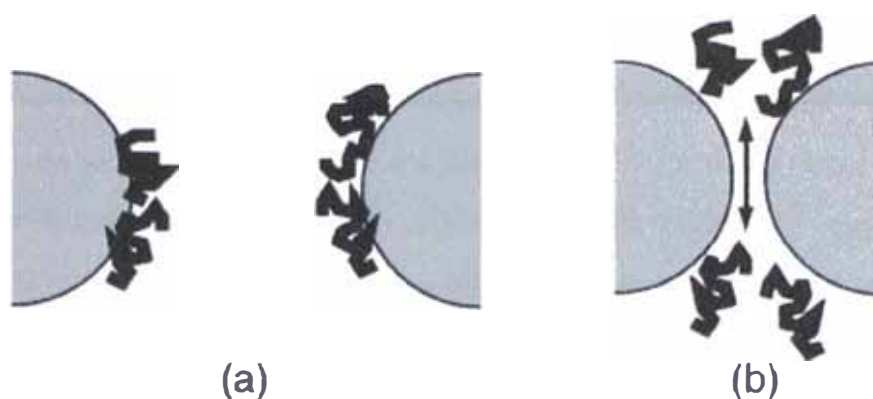


Figura 2-9. Representación esquemática de polímeros de bajo peso molecular (a) y polímeros adsorbidos débilmente sobre la superficie de las nanopartículas [17].

2.3.1.3. Interacciones mixtas estéricas y electrostáticas.

La estabilización estérica puede ser combinada con la estabilización electrostática, que también es referido como estabilización electrostérica la cual se muestra en la figura 2-10. Cuando los polímeros se unen en superficies de partículas cargadas, una capa de polímero se forma como se mencionó anteriormente. Además, podría conservar un potencial eléctrico adyacente a la superficie del sólido. Cuando las partículas se aproximan entre sí, tanto la estabilización electrostática como estabilización estérica podría prevenir mejor la aglomeración.

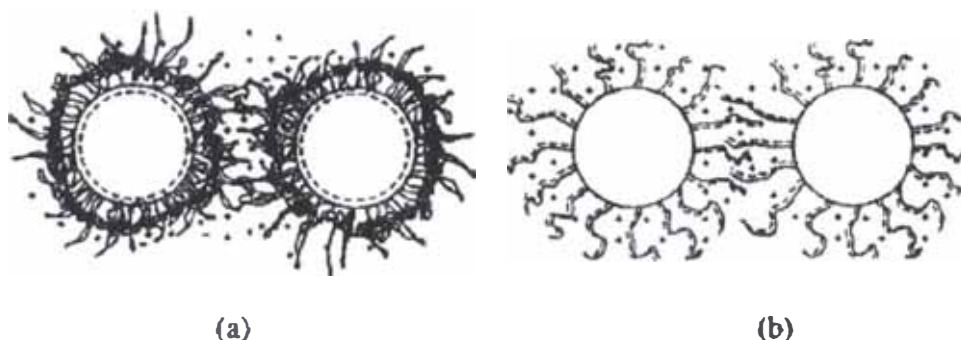


Figura 2-10. Representación esquemática de estabilización electrostérica (a) partículas cargadas con polímeros no iónicos (b) polielectrolitos adherido a partículas sin carga [17].

PLANTEAMIENTOS TEÓRICOS

2.4. Nanopartículas de oro.

El oro, símbolo químico Au (del latín aurum) es el elemento número 79, situado en el grupo 11, de la tabla periódica de los elementos. Es un metal precioso, conocido desde la prehistoria. Su extracción comenzó 5000 años a.C. cerca de Varna (Bulgaria). Símbolo de riqueza, siempre ha ejercido un efecto atractivo sobre el ser humano. Debido a su relativa rareza, comenzó a usarse como moneda de cambio y como referencia en las transacciones monetarias internacionales.

Utilizado en joyería, industria y electrónica, es un metal de transición, brillante. De color amarillo en su estado masivo, al disminuir sus dimensiones puede ser de color negro, rubí o morado. Es blando, de hecho es el metal más dúctil y maleable, por lo que se alea con otros metales para endurecerlo. Buen conductor de la electricidad y del calor. Tiene una alta resistencia a la alteración química por parte del calor, la humedad y la mayoría de los agentes corrosivos.

Su peso atómico es 196.966569. Su estructura cristalina es cúbica centrada en las caras (FCC), con un parámetro de red de 407.82 pm. El radio medio de los átomos es 135 pm. La distancia Au-Au es 0.288 nm. La configuración electrónica de átomo de oro es [Xe] 4f¹⁴ 5d¹⁰ 6s¹. Es un metal diamagnético, con una susceptibilidad de $\chi = -1.4 \times 10^{-7}$ emu/g·Oe [18].

Los coloides de oro, son disoluciones que contienen partículas de Au en pequeñas dimensiones, se han utilizado desde la antigüedad para colorear vidrios y cerámicas, aplicaciones que se continúan utilizando hasta el día de hoy. El término coloide, del francés colle, se acuñó en 1861. Antes, en 1857, Faraday en un conocido trabajo [19], halló la forma de obtener disoluciones de oro coloidal mediante la reducción de una fase acuosa de cloroaurico (AuCl₄⁻) usando fósforo en CS₂, un sistema dos fases.

En la última década han surgido muchos trabajos sobre nanopartículas de oro, estas partículas presentan múltiples aplicaciones en biosensores de ADN, diagnóstico de

PLANTEAMIENTOS TEÓRICOS

enfermedades y genética, catálisis y óptica no lineal. El desarrollo de diferentes métodos de síntesis química, sobre todo a partir de los trabajos de fabricación de NPs de Au protegidas por dodecanotiol Brust et al [20], permiten obtener de forma relativamente sencilla muestras de NPs con tamaños bien definidos.

Como hemos visto, el oro presenta una estructura FCC. En dicha red, un átomo tiene 12 vecinos próximos. La figura 2-11 muestra dos visiones diferentes de estos 12 vecinos rodeando al átomo central (en color oscuro), un total de 13 átomos.

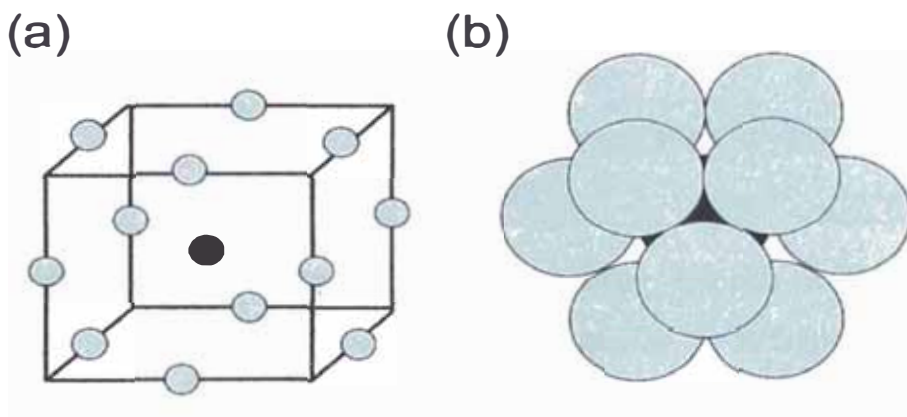


Figura 2-11. (a) Celda unidad FCC mostrando los 12 vecinos más próximos alrededor del átomo oscuro. (b) Visión diferente de la misma estructura, con seis átomos alrededor del átomo central, tres encima y tres debajo (no visibles) [21].

Estos 13 átomos constituyen teóricamente la nanopartícula más pequeña para una red FCC. La figura 2-12 muestra un poliedro de 14 lados, llamado cuboctaedro, generado al conectar los átomos mediante superficies planas. Posee 6 caras cuadradas y 8 formadas por triángulos equiláteros.

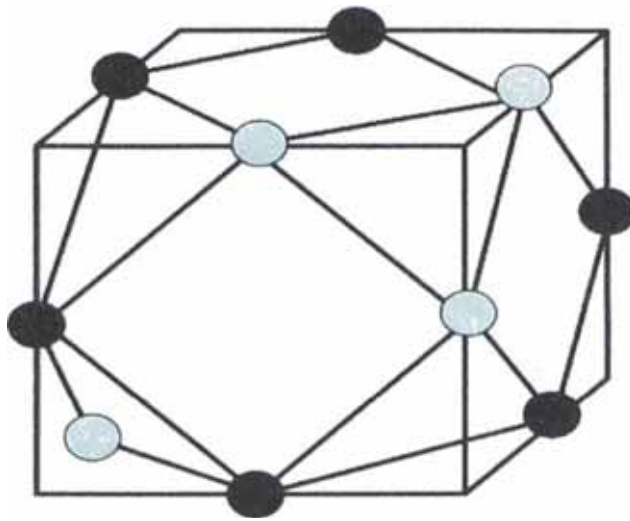


Figura 2-12. (a) Poliedro de 14 lados, cuboctaedro, que surge al conectar los átomos por superficies planas en una celda unidad FCC [21].

Los tres átomos de color claro en la parte superior derecha de la figura 2-12, se corresponden con los tres átomos en la capa superior de la figura 2-11b. Los seis siguientes en color oscuro, corresponden a los seis que rodean al átomo central. El último visible, de color claro, sería uno de los tres vecinos situados en el plano inferior.

Si sumamos otros 42 átomos alrededor de esta NP de 13, se obtiene una NP de 55 átomos que mantiene la misma forma. Partículas más grandes, pero manteniendo la forma cuboctaedrica, se forman para un número de partículas $N = 1, 13, 55, 147, 309, 561, \dots$, llamados números mágicos estructurales.

Para n capas, el número de átomos en NPs con estructura FCC viene dado por:

$$N = \frac{1}{3} [10n^3 - 15n^2 + 11n - 3] \quad (2)$$

Y el número de átomos que está en la superficie es:

$$N_{sup} = [10n^2 - 20n + 12] \quad (3)$$

PLANTEAMIENTOS TEÓRICOS

En la tabla 2-1 se resume el número de átomos según la capa y el tanto por ciento que se encuentra en la superficie.

Tabla 2-1. Número de átomos (números mágicos estructurales), número de átomos en superficie y %, para NPs FCC de Au.

Capa n	diámetro (nm)	Nº Total átomos	N º átomos en superficie	% átomos en superficie
1	0.288	1	1	100
2	0.864	13	12	92.3
3	1.44	55	42	76.4
4	2.016	147	92	62.6
5	2.592	309	162	52.4
6	3.168	561	252	44.9
7	3.744	923	362	39.2
8	4.32	1415	492	34.8
9	4.896	2057	642	31.2
10	5.472	2869	812	28.3
11	6.048	3871	1002	25.9
12	6.624	5083	1212	23.8
25	14.112	4.90×10^4	5762	11.7
50	28.512	4.04×10^5	24012	5.9
75	42.912	1.38×10^6	54762	4.0
100	57.312	3.28×10^6	98012	3.0

Con estos datos, se obtiene una clara dependencia para la relación del número de átomos de superficie con respecto a los de volumen con el tamaño de la NP, como la mostrada en la figura 2-2. En particular, por debajo de 15 nm los átomos de superficie superan el 10 % del total y su fracción aumenta rápidamente a medida que se sigue reduciendo el tamaño. Por tanto, para estos tamaños tan pequeños, los átomos de superficie adquieren una gran importancia e incluso llegan a gobernar las propiedades físicas del sistema [21].

2.4.1 Resonancia de plasmones de superficie en las nanopartículas de oro.

La resonancia de los plasmones de superficie, surface plasmon resonance (SPR) es la propiedad óptica más destacable de las NPs metálicas. Consiste en una oscilación colectiva de los electrones en el seno del material cuando son excitados con luz. Además del interés fundamental en el entendimiento de las interacciones físicas a escala nanométrica, la SPR está en la base de muchas aplicaciones tecnológicas. La SPR es muy sensible a cambios en la superficie del metal, en particular a cambios en la función dieléctrica del medio, por lo que se puede usar para la detección de moléculas adsorbidas en la superficie. Aparecen así algunas de las aplicaciones: en los chips de análisis de ADN y los dispositivos identificadores de proteínas [22].

La SPR en NPs metálicas produce una banda de absorción en el espectro, debido a la resonancia de las oscilaciones como veremos más adelante. Esta absorción varía desde el infrarrojo hasta el ultravioleta, dependiendo: del material, del tamaño de las partículas, del índice de refracción del medio y de las moléculas que recubren a las NPs. La SPR es particularmente intensa en NPs de metales nobles con tamaños entre 5 y 40 nm así como en láminas delgadas con espesores en torno a los 50 nm. Además, para estos metales nobles la frecuencia de resonancia cae en la parte visible del espectro.

2.4.1.1 Plasmones.

Muchas de las propiedades electrónicas fundamentales del estado sólido pueden ser descritas con éxito haciendo la analogía con un modelo de electrones individuales moviéndose en una red periódica de átomos. Otra aproximación diferente para estudiar las propiedades del estado sólido, empieza con el concepto del plasma: los electrones libres de un metal tratados como un mar de electrones con una alta densidad, del orden de 10^{23} cm^{-3} , ignorando en una primera aproximación la red.

PLANTEAMIENTOS TEÓRICOS

Desde este punto de vista, las fluctuaciones de la densidad lineal, oscilaciones del plasma, se propagarán a través del volumen del metal. El cuanto de esa oscilación, los plasmones de volumen, tienen una energía $\hbar\omega_p = \hbar\sqrt{4\pi ne^2/m_0}$, donde ω_p es la frecuencia de oscilación y n es la densidad electrónica, del orden de 10^{23} eV.

En el caso de las superficies, el problema se complica debido a las condiciones de frontera. En este caso, la onda que se propaga a lo largo de la superficie de un metal, se denomina plasmón superficial.

La teoría de Maxwell muestra que las ondas electromagnéticas superficiales se pueden propagar a lo largo de superficies o películas metálicas con un espectro de frecuencias bastante ancho desde, $\omega = 0$ hasta $\omega = \omega_p/\sqrt{2}$ dependiendo del vector de ondas k . Su relación de dispersión $\omega(k)$ cae a la derecha de la línea de la luz, lo que significa que los plasmones de superficie tienen un vector de ondas mayor que la luz para la misma energía $\hbar\omega$, propagándose a lo largo de la superficie. Por lo tanto, se llaman plasmones de superficie no radiativos, que describen fluctuaciones de la densidad electrónica superficial. Sus campos electromagnéticos decaen exponencialmente con la distancia perpendicular a la superficie y tiene su máximo en dicha superficie, como es característico en las ondas superficiales.

La excitación de esos plasmones de superficie por la luz se denota como resonancia de plasmones de superficie, en inglés surface plasmon resonance (SPR) para superficies planas o estructuras metálicas de tamaño nanométrico. Por tanto, la SPR consiste en una oscilación colectiva de los electrones de conducción dentro de las NPs.

Al aplicar un campo electromagnético sobre un material metálico, los electrones no ligados, es decir, los electrones de conducción, se desplazan de su posición de equilibrio una distancia d . Aparece entonces una fuerza recuperadora, que tiende a restaurar el equilibrio, proporcional a esa distancia, como se muestra en la figura 2-

PLANTEAMIENTOS TEÓRICOS

13. Este sistema se comporta como un oscilador, aunque dichas oscilaciones quedan ampliamente absorbidas por el material masivo.

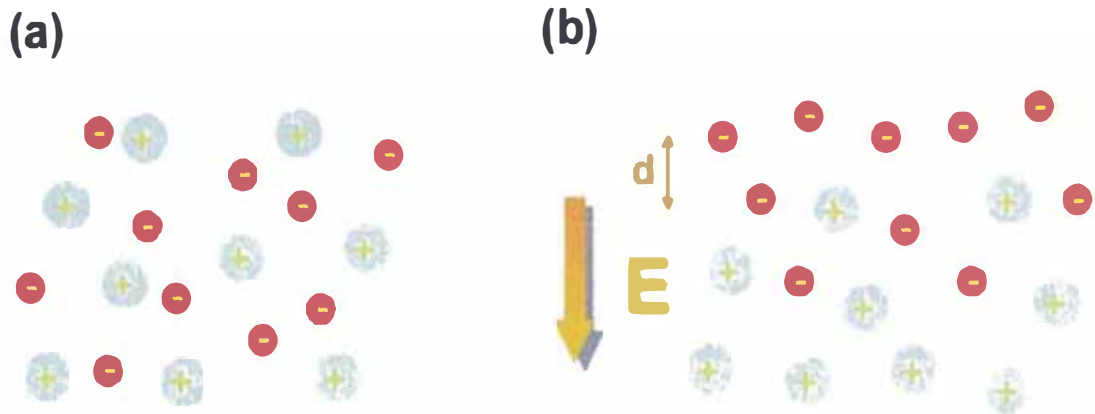


Figura 2-13. Esquema del desplazamiento de los electrones de conducción de un metal al aplicar un campo electromagnético externo E . El desplazamiento origina una fuerza restauradora, proporcional al desplazamiento $F \propto d$.

Para el caso de NPs, la situación es diferente, ya que se produce una acumulación de carga en la superficie de las mismas. Si aplicamos un campo electromagnético externo, figura 2-14, el exceso de carga producido en la superficie de las NPs debido al movimiento de los electrones actúa como fuerza restauradora, mientras el movimiento está amortiguado no sólo por interacciones con los núcleos atómicos si no también con la superficie de la NP. Si se mantiene aplicado el campo electromagnético externo, el sistema se comporta como un oscilador amortiguado, caracterizado por una frecuencia de resonancia ω_p que para la mayor parte de los metales de transición cae en la región Ultravioleta-Visible (UV-Vis) del espectro [24].

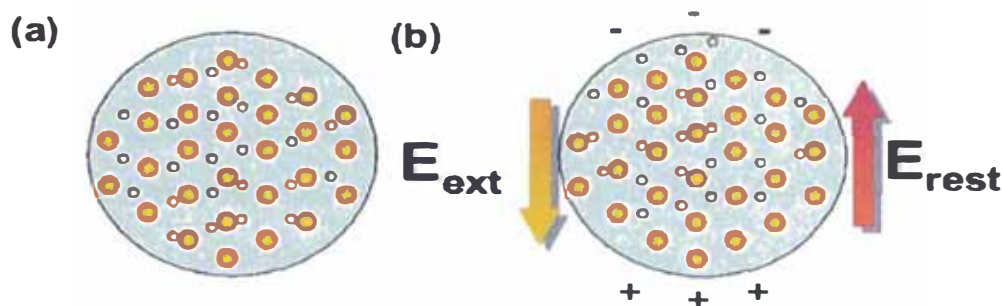


Figura 2-14. Esquema de una nanopartícula en situación de equilibrio (a) y de no equilibrio (b) al aplicar un campo electromagnético externo E_{ext} . El campo produce un desplazamiento de las cargas electrónicas, que se acumulan en la superficie de la partícula y producen un campo electromagnético que tiende a restaurar el equilibrio E_{rest} .

Cuando el tamaño de la partícula es suficientemente pequeño, el efecto de la superficie se hace más importante y el recorrido libre medio de los electrones se ve modificado por los choques con las paredes de la partícula, lo que aumenta el amortiguamiento de las oscilaciones plasmónicas. Incluso en NPs con tamaños inferiores a 1 nm, la banda de absorción no aparece en los espectros. La teoría de Mie estudia las propiedades de la SPR.

2.4.1.2 Teoría de Mie.

La teoría de Mie fue desarrollada a principios del siglo pasado con el objeto de estudiar y calcular la absorción y dispersión de luz por NPs metálicas en el seno de una matriz dieléctrica, la teoría se basa en tres hipótesis:

- 1.- La energía de la luz incidente es la misma que de la dispersada.
- 2.- Principio de linealidad: se supone que la luz absorbida por N partículas, es N veces la dispersada por una de ellas.
- 3.- Las NPs son esféricas y homogéneas. Con estas hipótesis se pueden resolver las ecuaciones de Maxwell y permite expresar la función dieléctrica como $\epsilon(\omega, R)$. Sin

PLANTEAMIENTOS TEÓRICOS

esta suposición las ecuaciones propuestas por Mie no se pueden resolver analíticamente.

La mayor desviación respecto a esta teoría, ocurre cuando se forman aglomerados de partículas o la forma de estas no es esférica. Sin embargo, las NPs estudiadas en esta tesis, preparada mediante síntesis química, tienen una forma aproximadamente esférica y una distribución de tamaños bastante homogénea. Al mismo tiempo, las moléculas estabilizadoras impiden su aglomeración.

En su teoría, Mie supuso la función dieléctrica independiente del tamaño de la partícula y no consideró el movimiento de los electrones dentro de la misma, es decir una dependencia del tipo $\epsilon(\omega)$. Esta suposición puede valer para partículas con tamaños superiores a los 100 nm de radio, en los que la constante dieléctrica es la misma que la del material masivo. Sin embargo para NPs pequeñas, con un diámetro inferior a 100 nm (como son las estudiadas en este trabajo), la dependencia de la función dieléctrica con el radio es bastante notorias, esto es una función de tipo $\epsilon(\omega, R)$. Es decir, Mie solo tuvo en cuenta el problema de la interacción onda-materia, sin tener en cuenta el movimiento de los electrones dentro de la partícula. Para tener en cuenta el movimiento de estos electrones dentro de la partícula, debemos tener en cuenta el modelo de Drude-Sommerfeld [25].

2.4.1.3. Modelo de Drude-Sommerfeld.

Este modelo explica con éxito las propiedades térmicas, eléctricas y ópticas de los materiales basándose en el movimiento de los electrones. En dicho modelo, se asume que la materia consiste en electrones libres (de conducción) y electrones ligados. En el caso de los conductores, el número de electrones libres es muy grande. Los electrones libres pueden ser tratados como un gas ideal, en el cual todos se mueven con la misma velocidad. Se basa en las siguientes hipótesis:

- Primera: los electrones de conducción se tratan como un gas ideal clásico.

PLANTEAMIENTOS TEÓRICOS

- Segunda: entre dos eventos de dispersión o scattering, los electrones se mueven libremente, es decir, no hay interacciones con los iones metálicos. Aproximación de electrones libres.
- Tercera: No hay interacción entre electrones. Aproximación de electrones independientes.
- Cuarta: Debido al scattering elástico por los defectos de red y fonones (aproximación de núcleo duro), los electrones se mueven con velocidad constante.

Tomando en consideración estas hipótesis se puede dar una expresión para la función dieléctrica de la forma:

$$\epsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p}{\omega^2 - i\omega\gamma} \quad (4)$$

Donde ω_p es la frecuencia de plasma del metal y γ es la constante de amortiguamiento de las oscilaciones plasmónicas, que dependen de la sustancia metálica considerada. Cuando el radio de la partícula es del mismo orden de magnitud que la amplitud de las oscilaciones, el recorrido libre medio de los electrones se ve modificado por los choques con las paredes de la partícula, entonces aumenta el amortiguamiento de las oscilaciones plasmónicas. En concreto, la dependencia de la constante de amortiguamiento con el radio de las partículas R se da habitualmente de la forma:

$$\gamma = \gamma_0 + \frac{v_F}{R} \quad (5)$$

Donde γ_0 corresponde al valor de la constante de amortiguamiento para el material masivo y v_F la velocidad de Fermi del metal, de forma que la ecuación (4) pasa a ser:

$$\epsilon(\omega, R) = 1 - \frac{\omega_p}{\omega^2 - i\omega(\gamma_0 + \frac{v_F}{R})} \quad (6)$$

PLANTEAMIENTOS TEÓRICOS

En los metales nobles, hay una parte de la constante dieléctrica debida a las transiciones interbanda. Estas transiciones son particularmente importantes para el Au. Este hecho, hace que el comportamiento se aleje del modelo propuesto por Drude. El cálculo de dicha contribución es bastante complicado, para simplificarlo, se ha propuesto un método sencillo para calcular $\epsilon(\omega, R)$ a partir de la contribución del material masivo. Se supone en una primera aproximación, que la contribución de las transiciones interbanda, χ_{int} , es independiente del tamaño de las partículas. Esta aproximación no es válida para partículas que tengan un radio inferior a 0.5 nm. En todas las NPs analizadas en este capítulo nos encontramos siempre con el caso $R > 0.5$ nm. De este modo tenemos:

$$\epsilon(\omega, R) = 1 - \frac{\omega_p}{\omega^2 - i\omega(\gamma_0 + \frac{v_F}{R})} + \chi_{int} \quad (7)$$

Para el caso del material masivo ($R \rightarrow \infty$), tenemos

$$\epsilon_{mas}(\omega) = 1 - \frac{\omega_p}{\omega^2 - i\omega\gamma_0} + \chi_{int} \quad (8)$$

Los valores de $\epsilon_{mas}(\omega, R)$ se pueden determinar experimentalmente. Si despejamos χ_{int} en esta última ecuación y lo sustituimos en la ecuación (7), obtenemos la expresión definitiva que es:

$$\epsilon(\omega, R) = \epsilon_{mas}(\omega) + \frac{\omega_p}{\omega^2 - i\omega\gamma} - \frac{\omega_p}{\omega^2 - i\omega(\gamma_0 + \frac{v_F}{R})} \quad (9)$$

Como hemos visto, las NPs presentan una banda de absorción en la región Visible del espectro. Como la constante de amortiguamiento (ecuación 5) depende fuertemente del tamaño de la partícula [26], la forma de la SPR también. Dentro del marco de la teoría de Mie, esto es asumiendo NPs esféricas y dispersadas, el FWHM (full width at half maximum) de la SPR viene dado por la expresión:

$$\Gamma = \Gamma_0 + A \frac{v_F}{R} \quad (10)$$

PLANTEAMIENTOS TEÓRICOS

Donde A es una constante que incluye los detalles de los procesos de dispersión o scattering, v_F es la velocidad de Fermi y R es el radio de la partícula.

La figura 2-15 muestra el espectro de absorción de la SPR para diferentes tamaños de partícula, calculados siguiendo la teoría de Mie.

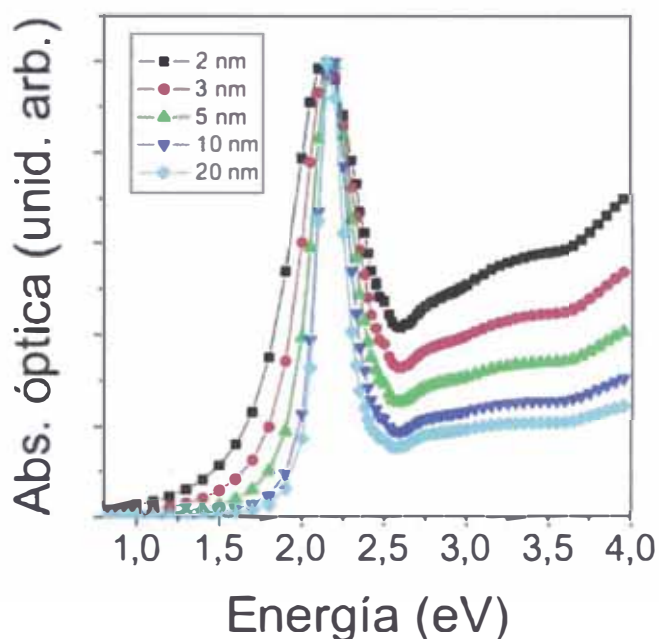


Figura 2-15. Espectro de absorción óptica para NPs de Au en un medio con índice de refracción $n = 1.78$, calculado de acuerdo a la teoría de Mie, para diferentes tamaños, $R = 2 \text{ nm}$ (■), 3 nm (●), 5 nm (△), 10 nm (▲) y 20 nm (◇) [27].

Podemos observar como una disminución en el tamaño de la partícula, produce un incremento en el ancho de la banda de absorción. Esto es debido a que en NPs más pequeñas, la fracción de átomos de superficie es mayor. Esto produce un mayor amortiguamiento de los electrones de conducción, lo que implica un ensanchamiento en el espectro de absorción.

La Figura 2-16 muestra el FWHM para NPs de Au, calculados de acuerdo a la teoría de Mie, usando una constante dieléctrica dada en función de la inversa del radio de la partícula y el ajuste siguiendo la ecuación (10) [27].

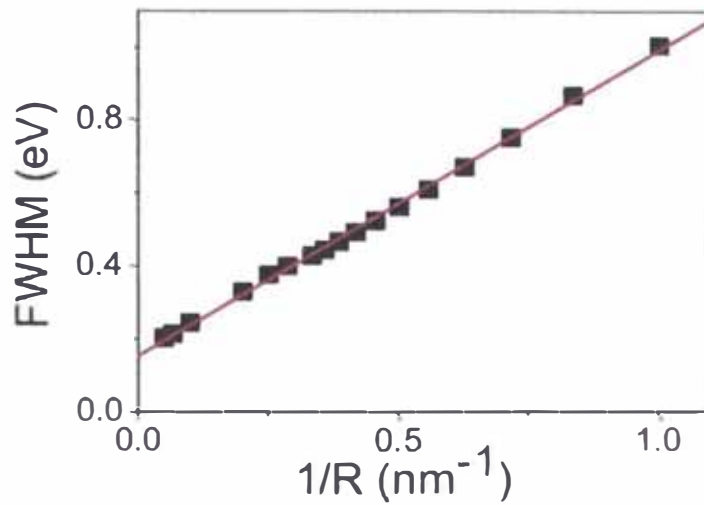


Figura 2-16. FWHM de la SPR en función de la inversa del radio de la partícula y ajuste respecto a la ecuación (10) [27].

Como se puede observar, el valor de Γ sigue la ecuación (10) hasta un tamaño $R \sim 25$ nm ($1/R = 0.04$). Los valores exactos de la constante A difieren ligeramente de unos autores a otros, pero son siempre inferiores a 1 y principalmente entre 0.8 y 0.9 (en unidades \hbar).

III. TÉCNICAS EXPERIMENTALES.

A lo largo de este capítulo se hace un repaso de las principales técnicas experimentales de caracterización utilizadas en este trabajo.

3.1 Espectrofotómetro Visible.

En este tipo de medidas se hace pasar un haz de luz a través de una muestra y posteriormente se analiza que parte de ella ha sido absorbida. Normalmente los espectrofotómetros funcionan con un sistema de doble haz: uno de ellos incide sobre la muestra mientras que el segundo llega a un detector sin atravesar ningún cuerpo. Posteriormente se comparan las intensidades de ambos haces con lo que se puede calcular la cantidad de luz absorbida o reflejada por la muestra. Con este sistema se evitan posibles errores debidos a la inestabilidad de la lámpara o a su respuesta espectral. Lógicamente, las medidas de absorbancia no pueden realizarse sobre muestras opacas.

La absorción (A) de un material se define como el cociente entre la intensidad de la luz que incide sobre el mismo I_0 y la luz que absorbe I_{abs} . La absorción está relacionada con el coeficiente de absorción (α) según la ecuación:

$$A = \frac{I_{abs}}{I_0} = 1 - e^{-\alpha \cdot d} \quad (13)$$

Donde d es el espesor de la muestra. De la anterior ecuación se deduce que el perfil del espectro de absorción de una muestra dependerá de su espesor. Por ello, para caracterizar un material se utiliza habitualmente el coeficiente de absorción (α), cuyo perfil no depende del espesor. De esta forma se pueden comparar curvas de absorción correspondientes a muestras con distinto espesor.

Para la caracterización de las nanopartículas se realizó un barrido espectral en un rango de 400 nm a 700 nm usando un espectrofotómetro UV-Vis Perkin Elmer lambda 25 como se muestra en la figura 3-1.

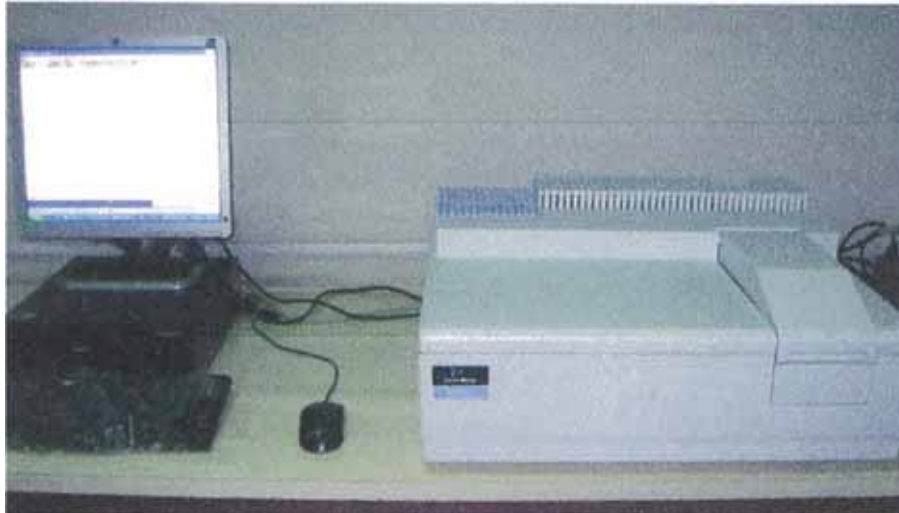


Figura 3-1: Espectrofotómetro UV-Visible Perkin Elmer Lambda 25.

3.2 Microscopio Electrónico de Transmisión (TEM).

El microscopio electrónico de transmisión (TEM), permite la observación directa, sobre una superficie fluorescente, de la imagen formada por los electrones que atraviesan una fina capa del material objeto de estudio. Posee una fuente emisora de electrones y una serie de lentes encargadas de focalizar el haz sobre la muestra.

Una vez que el haz ha atravesado el material, pasa por una serie de lentes magnéticos encargados de ampliar y enfocar la imagen de la muestra sobre una placa fluorescente, sensible a los electrones. También dispone de una apertura variable de objetivo y otra de difracción. La apertura de objetivo aumenta el contraste de la imagen en la pantalla, al detener los electrones que atraviesan la muestra. La apertura de difracción está situada en un plano focal intermedio de la columna del microscopio y permite seleccionar al área determinada de la muestra sobre la cual se pretende realizar la difracción. Todo el sistema se encuentra en vacío (5×10^{-6} torr) para evitar la dispersión de los electrones.

Es una de las técnicas más poderosas para estudiar cristalografía, defectos, y en general, la estructura de prácticamente cualquier material, con resolución atómica. En este trabajo se ha utilizado como técnica de caracterización para conocer y

estudiar la distribución de tamaños y la forma de los materiales nanoestructurados estudiados [32].

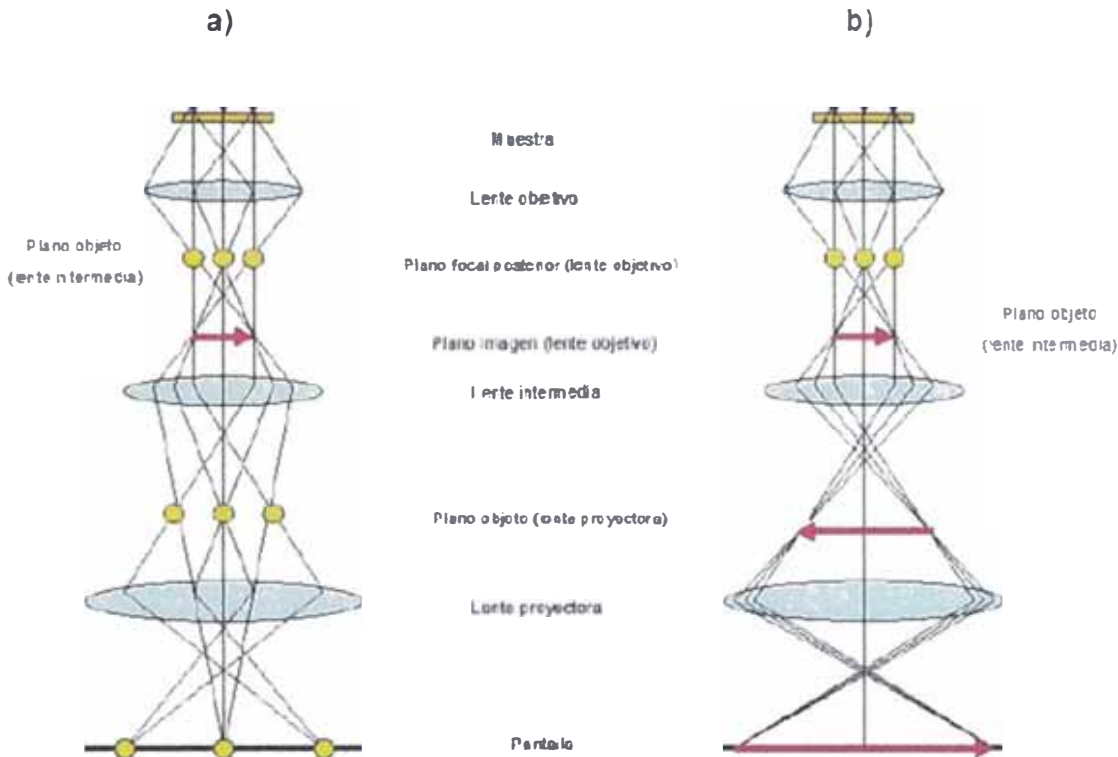


Figura 3-2. Esquema de las diferentes configuraciones del microscopio para la formación de imágenes (b) y para la formación de patrones de difracción (a) [32].

3.3 Difracción de electrones (ED).

La Difracción de electrones (ED) nos permite conocer varios aspectos de las nanopartículas, por ejemplo, nos permiten conocer si el material es un monocristal (en las que el diagrama da puntos definidos), si es policristalino, o si se trata de un material amorfo y carece por completo de estructura cristalina. Si el material es monocristalino y presenta una dirección de crecimiento preferencial o una poliédrica definida (como es el caso de algunas nanopartículas), es posible determinar esa dirección de crecimiento o la orientación de las caras del poliedro mediante el correcto indexado de los puntos del diagrama de difracción. Los defectos del cristal también tienen repercusión, los más importantes son los llamados “twinning planes” (planos de macla) que consisten en un plano común que separa dos dominios

cristalinos diferentes. Estos dominios unidos por estos planos de macla dan lugar a formas cristalinas y simetrías que no se dan en monocristales y que disminuyen la energía superficial al aumentar la proporción de las facetas cuyos átomos superficiales presentan mayor índice de coordinación.

Indexar un diagrama de difracción consiste en averiguar a que familia de planos corresponde cada punto de dicho diagrama. Para ellos se deberían conocer las distancias interplanares a partir de las distancias exactas de los puntos debidos a la difracción al haz central, o bien utilizar las distancias relativas y los ángulos entre los puntos de difracción, que son únicos para cada relación de familia de planos y conducen también a un correcto indexado del diagrama.

Al igual que la difracción de rayos X, ampliamente usada en estudios cristalograficos, los diagramas de difracción de electrones siguen la ley de Bragg. La diferencia principal radica en que, como la longitud de onda es muy pequeña, solo los planos paralelos al haz difractan los electrones y la Ley de Bragg se simplifica.

Se tiene la informacion general de la Ley de Bragg:

$$2d \sin \theta = \lambda \quad (14)$$

como ya se ha dicho, λ es muy pequeña, por lo que $\sin(\theta)$ es muy pequeño y se puede emplear: $\sin(\theta) = \theta$

quedando la Ley de Bragg para la difracción de electrones de la siguiente forma:

$$d = \frac{\lambda}{2\theta} \quad (15)$$

Como para longitudes de onda muy pequeñas, podemos aproximar $\tan \theta = \theta$ se obtiene que : $2\theta = \frac{r}{L}$ y por lo tanto

$$\frac{r}{L} = \frac{\lambda}{d} \Rightarrow \lambda L = r d \quad (16)$$

Siendo λ la longitud de onda del electrón, d la distancia interplanar dentro de una familia de planos ($h k l$), L la longitud de la cámara, y r la distancia del centro de haz a una mancha o anillo de difracción. Por tanto es posible hallar la distancia entre cualquier familia de planos midiendo la distancia de una mancha del diagrama de difracción al haz central. Por otra parte, debido a las propiedades de la red recíproca, la relación entre las distancias interplanares es la inversa de la relación entre las distancias desde el haz central hasta el punto de difracción (como se observa en la deducción). Los ángulos entre familias de planos se conservan, por lo que también es posible indexar el diagrama de difracción midiendo las relaciones entre las distancias y los ángulos que forman dichos puntos tomando como referencia el haz central del diagrama (figura 3-4).

Cuando existe una dirección de crecimiento preferencial esta se puede averiguar comparando la Micrografía TEM con el diagrama de difracción, ya que la dirección de crecimiento preferencial observada en la fotografía real coincidiría con la dirección que corresponda a la familia de los planos en el diagrama de difracción si sobreponemos ambas imágenes. Dicha técnica de ED consiste en un área específica de la muestra para formar el patrón de difracción, reduciéndose además la intensidad de la radiación. Con ello se consigue que todo electrón que llegue a la muestra fuera del área seleccionada no contribuya al patrón de difracción que se reconoce en pantalla. En estos casos el área sobre la que se realiza la difracción de electrones coincide con el área que se muestra en las imágenes de micrografía TEM.

La estructura de cada cristal impone ciertas reglas de selección que determinan que haces difractados son posibles, a partir de la ecuación:

$$A = \frac{e^{2\pi i \vec{k} \cdot \vec{r}}}{r} \sum_i f_i(\theta) e^{2\pi i \vec{k} \cdot \vec{r}_i} \quad (17)$$

Donde A es la amplitud del haz difractado por una celda unitaria, \vec{k} es el vector de onda del electrón incidente dentro de la muestra, r es la distancia entre el centro que difracta y el punto del fondo de la muestra donde se calcula la intensidad, \vec{r} es el vector que une los dos puntos anteriormente nombrados, $f_i(\theta)$ es el factor de dispersión del átomo i que es constante para cada elemento, \vec{K} es la resta de los vectores de onda del electrón incidente y dispersado y \vec{r}_i es el vector posición de cada átomo en la celda unitaria.

Para cada celda unitaria el término anterior al sumatorio es constante, por lo que podemos separar el interior del sumatorio y llamarlo factor de estructura $F(\theta)$, ya que depende de factores estructurales del cristal.

$$F(\theta) = \sum_i f_i(\theta) e^{2\pi i \vec{k} \cdot \vec{r}_i} \quad (18)$$

Si se considera que el haz incidente siempre cumple la Ley de Bragg (lo que ocurre en cristales lo suficientemente ordenados y con pocos defectos) se obtiene que:

$$\vec{K} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^* \quad (19)$$

Siendo \vec{a}^* , \vec{b}^* , \vec{c}^* los vectores de base de la red recíproca.

$$\vec{r}_i = x_i\vec{a} + y_i\vec{b} + z_i\vec{c} \quad (20)$$

Por lo que el factor estructura quedaría:

$$F_{hkl} = \sum_i f_i e^{2\pi i (hx_i + ky_i + lz_i)} \quad (21)$$

Para una red cubica centrada en las caras se puede simplificar la celda unitaria por un tetraedro cuyas coordenadas de los vértices sean $(0, 0, 0)$, $(1/2, 1/2, 0)$, $(1/2, 0, 1/2)$, $(0, 1/2, 1/2)$, quedando al expresion:

$$F_{hkl} = f \{ 1 + e^{\pi i (h+k)} + e^{\pi i (h+l)} + e^{\pi i (k+l)} \} \quad (22)$$

TÉCNICAS EXPERIMENTALES

Por lo que se obtiene que F es nulo si entre los vectores h , k y l se encuentran números enteros pares e impares. Entonces sólo aparecerán en el diagrama de difracción los puntos correspondientes a familias de planos cuyos índices h , k y l sean todos pares o todos impares. Las familias de planos mas comunes que aparecen en los patrones de difraccion se presentan en la tabla 3-1.

Al ser difractados sólo por los planos paralelos al haz, los patrones de difracción cambian cuando cambia la dirección sobre la que incide el haz de electrones

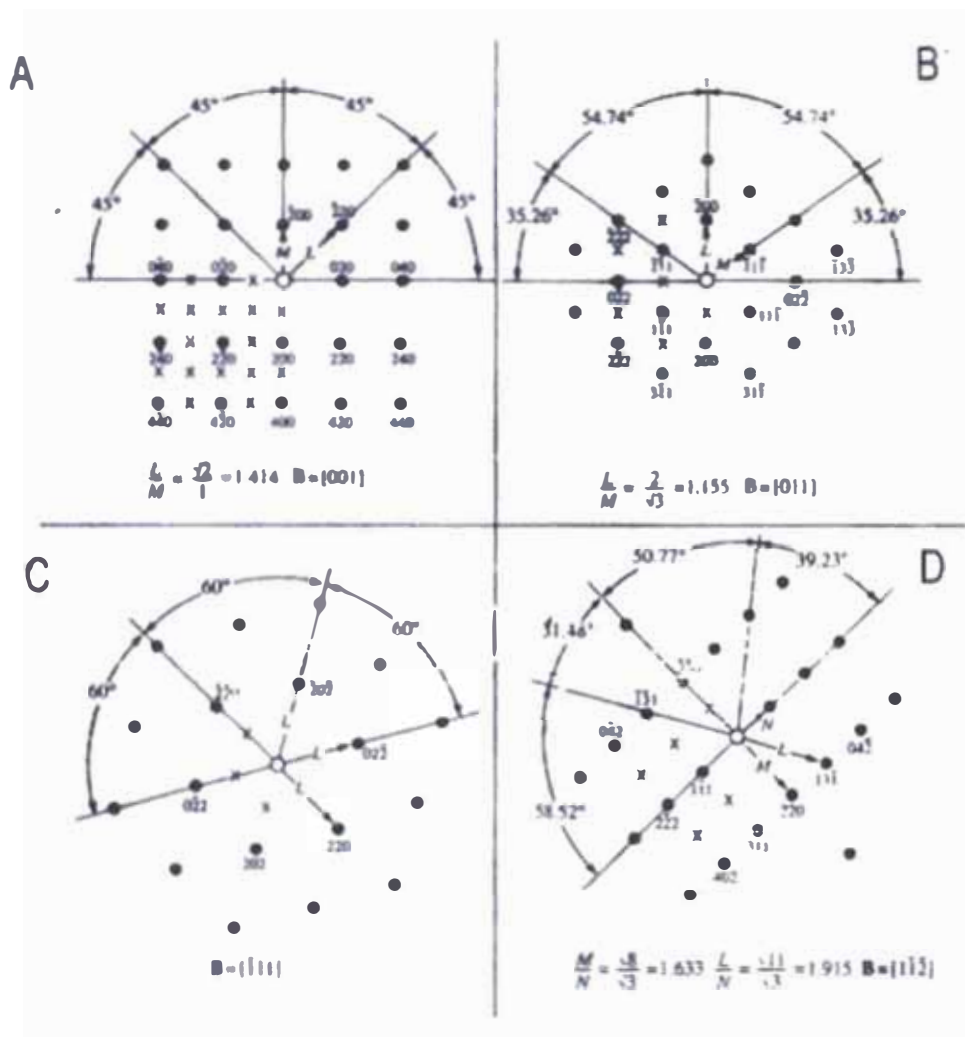


Figura 3-3. Cuatro patrones de difracción para cristales cúbicos fcc en las direcciones de haz incidente $[0\ 0\ 1]$, $[0\ 1\ 1]$, $[1\ 1\ 1]$, $[1\ 1\ 1]$. Se muestran las relaciones entre las distancias del centro a los puntos principales así como los ángulos entre los diferentes valores normales a los planos. Las difracciones prohibidas se indican mediante una x[32].



Figura 3-4. Difracción de electrones para nanopartículas de Au.

Tabla 3-1. Reglas de selección para las estructuras cristalinas cúbicas.

bcc		fcc		diamante	
$h^2+k^2+l^2$	hkl	$h^2+k^2+l^2$	hkl	$h^2+k^2+l^2$	hkl
2	110				
		3	111	3	111
4	200	4	200	4	200
6	211				
8	220	8	220	8	220
10	310				
		11	311	11	311
12	222	12	222		
14	321				
16	400	16	400	16	400
18	411				
18	330				
		19	331	19	331
20	420	20	420		
22	332				
24	422	24	422	24	422
26	431				
		27	511	27	511
		27	333	27	333
30	521				
32	440	32	440	32	440

3.4. Espectroscopia Infrarroja (IR).

La región infrarroja abarca regiones del espectro comprendidas entre los números de onda 12800 cm^{-1} a 10^2 cm^{-1} aproximadamente, debido a las aplicaciones de los espectros conviene subdividir los espectros en tres porciones denominadas infrarroja cercano, medio y lejano.

La espectroscopía infrarroja involucra el examen de los modos vibracionales y rotacionales de torsión y flexión de los átomos en una molécula. Durante la interacción con la radiación infrarroja, la radiación incidente es absorbida a longitudes de onda específicas; la multiplicidad de las vibraciones que ocurren simultáneamente produce un espectro de absorción muy complejo que es característico de los grupos funcionales que están presentes en la molécula y de la configuración global de la molécula.

La gran mayoría de aplicaciones analíticas se realizan en el infrarrojo medio, comprendida entre los 4000 y 670cm^{-1} .

La mayoría de las transiciones electrónicas se reproducen en las regiones ultravioleta y visible; la absorción de la radiación infrarroja se limita de este modo a las especies moleculares para los cuales existen pequeñas diferencias de energía entre los distintos estados de energía vibracionales y rotatorios.

Para absorber radiación infrarroja una molécula debe experimentar un cambio neto en el momento dipolar como consecuencia de su movimiento rotatorio y vibratorio.

3.5 Dynamic Light Scattering (DLS).

Para medidas del tamaño de las nanopartículas. Se realizó mediante un DLS Brookhaven 90 plus figura 3-5.



Figura 3-5. DLS Brookhaven 90 plus.

Este procedimiento también es llamado quasi-elastic scattering (QELS) que se refiere al hecho que cuando un fotón de luz golpea una partícula moviéndose, la frecuencia de la luz dispersada, medido por un observador estacionario, será diferente de la frecuencia incidente (fig. 3-6). La frecuencia es incrementada o disminuida ligeramente dependiendo si la partícula se mueve hacia o alejándose del observador, esto es llamado **Doppler-broadening** (ver fig. 3-7) y de la magnitud de la amplificación se puede determinar el coeficiente de difusión.

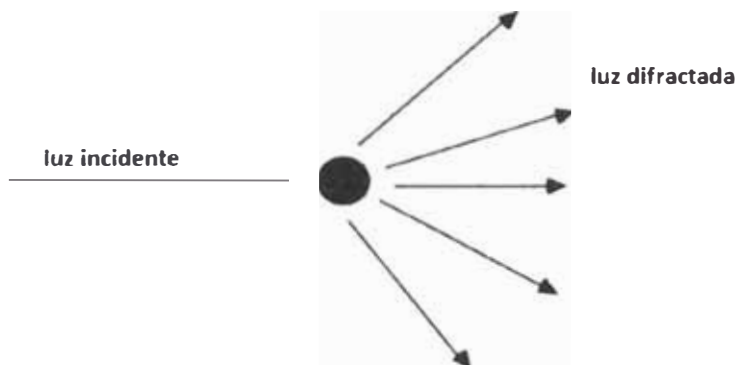


Figura 3-6. Difracción de una luz incidente sobre una partícula.

TÉCNICAS EXPERIMENTALES

La intensidad de la luz dispersada de frecuencia ω puede ser representada por la función

$$I(\omega) = A_1 \frac{DQ^2}{(\omega - \omega_0)^2 + (DQ^2)^2} \quad (23)$$

Donde ω_0 es la frecuencia central (que es incidente), A_1 es una constante y Q es la magnitud del vector difracción:

$$Q = \frac{4\pi n_0}{\lambda} \sin(\theta/2) \quad (24)$$

Donde n_0 es el índice de refracción del medio y θ es el ángulo de difracción, Q mide la intensidad con la que la luz interacciona con las partículas. Valores pequeños de Q corresponde una incidencia rasante del fotón con la partícula, mientras que cuando θ se aproxima a 2π la colisión es esencialmente de impacto central.

El ancho del pico de media altura ($\Delta\omega_{1/2}$) es relacionado directamente con el coeficiente de difusión.

$$\Delta\omega_{1/2} = DQ^2 \quad (25)$$

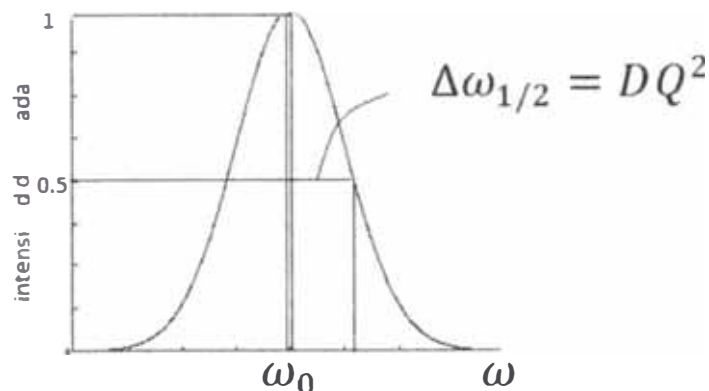


Figura 3-7. Doppler line broadening. La intensidad difractada a un ángulo particular a una partícula estacionaria viene dada por la línea divisoria central. Si la partícula está en movimiento la línea se ensancha y la intensidad a la frecuencia central (ω_0) es reducida. En sistemas coloidales el ensanchamiento es una reflexión del movimiento aleatorio de las partículas.

IV. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.

4.1 Métodos de preparación de nanopartículas metálicas

Existen varios métodos para la síntesis de nanopartículas. Bradley señala que en el caso de los nanoclusters de metales de transición existen cuatro métodos generales: i) Reducción química de una sal metálica, ii) descomposición térmica, fotoquímica o sonoquímica, iii) reducción del ligando y desplazamiento de ligandos en compuestos organometálicos y iv) deposición del metal en fase vapor. Sin embargo esta lista de Bradley debería incluir una quinta categoría, v) síntesis electroquímica, aparecida recientemente y desarrollada por Manfred Reetz. Uno de los objetivos más importantes que se intentan alcanzar en este tipo de química es desarrollar una síntesis reproducible de nanopartículas con un predeterminado tamaño, forma, estructura y composición. Desafortunadamente, hasta el momento los esfuerzos encaminados hacia el estudio en detalle del mecanismo y la cinética de la formación de nanopartículas han sido escasos y poco informativos. La información sobre el mecanismo y la cinética permitiría controlar estas propiedades.

Existe además una diferencia obvia entre la síntesis molecular y las aproximaciones para la síntesis de coloides. La preocupación constante del químico organometálico de mantener el metal complejado al ligando es justamente inversa a la búsqueda de métodos de preparación de nanopartículas coloidales.

Mientras que la precipitación del metal para un químico molecular es síntoma de que la reacción no va, esto puede ser una fuente potencial de coloides metálicos. Tal proceso da lugar a la precipitación del metal o a la formación de un espejo. Sin embargo, en presencia de un agente estabilizador apropiado, se pueden obtener nanopartículas metálicas que quedarán como una suspensión o dispersión en el disolvente orgánico.

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

En el presente trabajo se ha optado por el método de reducción química de una sal para la obtención de nanopartículas metálicas, tanto para medio acuoso como para medio orgánico.

Reducción química de una sal metálica

El método más común para la preparación de nanopartículas es la reducción química de sales de metales de transición en presencia de agentes estabilizadores. Una gran variedad de estabilizadores son utilizados para controlar el crecimiento de los nanoclusters inicialmente formados y para prevenir la aglomeración. Este método de reducción química fue publicado por primera vez por Faraday en 1857 y actualmente se ha convertido en el método más común y efectivo en este campo. El protocolo para la preparación de coloides metálicos fue desarrollado por Turkevich concretamente para la síntesis de nanopartículas de Au de 20 nm a partir de la reducción de $[\text{AuCl}_4]^-$ con citrato sódico. Este autor también propone un mecanismo de formación de los nanoclusters basado en una nucleación, crecimiento y aglomeración, el cual en esencia es todavía válido. Resultados termodinámicos y cinéticos más recientes han permitido refinar este modelo, que se muestra en la figura 4-1.

El mecanismo de formación de nanopartículas se basa en primer lugar en la reducción de la sal metálica al correspondiente átomo metálico cerovalente. A continuación, estos átomos actúan como centros de nucleación dando lugar a racimos atómicos o clusters cuyo crecimiento continuará a medida que se mantenga el suministro de átomos, formándose así la partícula. Sin embargo, los coloides son sólo estables cinéticamente, por esta razón es necesario estabilizar las partículas. Inmediatamente la partícula se envuelve de moléculas estabilizadoras que se adsorben en la superficie de esta manera previenen la aglomeración. Se pueden establecer analogías entre estos procesos de formación de partículas y las reacciones en cadena, con sus bien conocidas fases de iniciación, propagación y terminación.

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL



Figura. 4-1. Fases en la formación de partículas metálicas protegidas. Las flechas representan moléculas adsorbidas en la superficie.

4.2 Obtención de nanopartículas de oro en medio acuoso

Para la síntesis de nanopartículas de oro en medio acuoso se usaron dos métodos que se describen en el presente trabajo como: Método A y Método B. Los cuales se detallan a continuación.

En todos los métodos se parte del ácido tetracloruro áurico ($HAuCl_4$) como sal precursora.

Método A: Se sintetizaron nanopartículas de oro partiendo del ácido tetracloruro áurico ($HAuCl_4$), utilizando boro hidruro de sodio ($NaBH_4$) como agente reductor y citrato trisódico como agente estabilizador, optimizando el método de obtención de las nanopartículas.

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Método B: Se sintetizaron nanopartículas de oro partiendo del ácido tetracloruro áurico (HAuCl_4), utilizando boro hidruro de sodio (NaBH_4) como agente reductor y Bromuro de cetiltrimetilamonio ($(\text{C}_{16}\text{H}_{33})\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$) o CTAB como agente estabilizador, optimizando el método de obtención de las nanopartículas.

4.2.1 Método A

4.2.1.1. Reactivos

Todos los reactivos usados son de Aldrich al 99.99% de pureza.

- Ácido tetra cloruro áurico (HAuCl_4).
- Citrato de trisódico.
- Boro hidruro de sodio (NaBH_4)

4.2.1.2 Procedimiento experimental

Para la obtención de nanopartículas de Au se utilizaron tamaños adecuados para estudiar las propiedades ópticas de estas, se optimizó el método de síntesis variando pH y concentración del agente estabilizador, las cuales detallaremos a continuación:

a) Variación de pH:

Se utilizó solución de AuCl_4^- ($6 \cdot 10^{-5}\text{M}$) previamente regulado el pH en: 2, 4, 6, 7, 8, 10, 12. A la solución de Au en agitación y calentamiento constante, se le agregó citrato-trisódico (2% w/v) seguidamente se añade una solución recién preparada de boro hidruro de sodio (10ml, 0.04mol/L) que fue adicionado lentamente con agitación vigorosa durante 30min, se observaran cambios de color en la solución hasta llegar a un color rojo vino. Estas partículas preparadas se dejaron reposar por un día para poder utilizarlas.

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

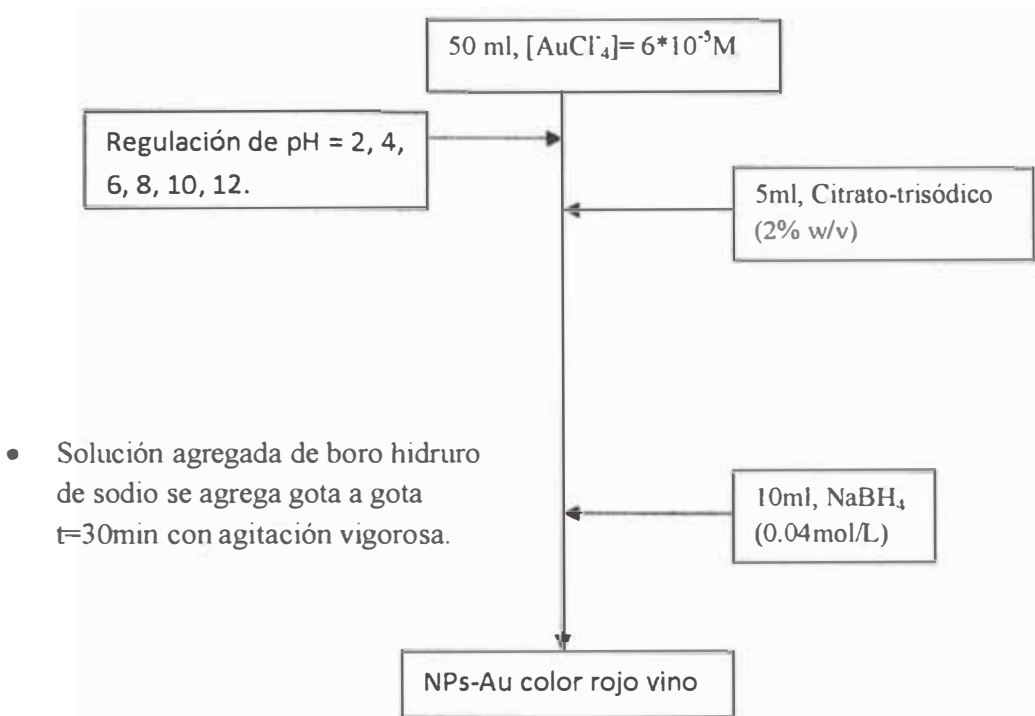


Figura 4-2. Diagrama esquemático de la obtención de nanopartículas de oro en medio acuoso a distintos pH usando como agente estabilizador citrato-trisódico.

b) Variación en la concentración de citrato-trisódico:

Se preparó una solución de AuCl₄⁻ (6*10⁻⁵M) regulado pH=10, la solución de Au se calentó con agitación constante, seguidamente se agregó citrato-trisódico al 2% w/v en volúmenes de: 4, 6, 8, 10, 12, 14mL. Luego se añade una solución recién preparada de boro hidruro de sodio (10ml, 0.04mol/L) que fue agregado lentamente con agitación vigorosa durante 30min. Se observarán cambios de color en la solución hasta llegar a un color rojo vino. Estas partículas preparadas se dejaron reposar por un día para poder ser utilizadas.

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

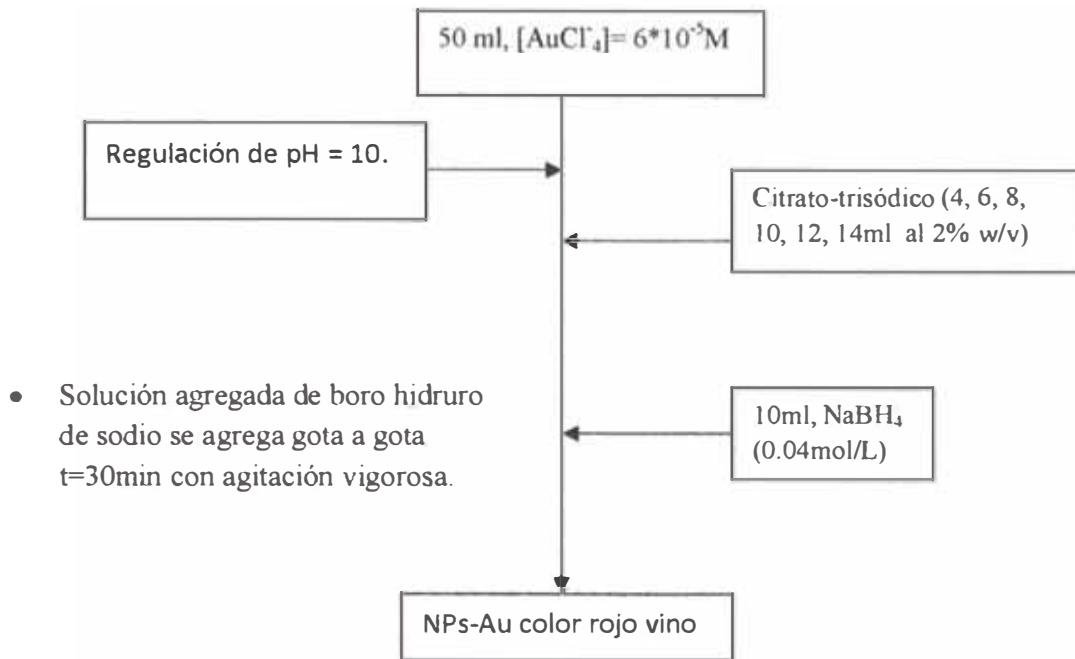


Figura 4-3. Diagrama esquemático de la obtención de nanopartículas de oro en medio acuoso a pH=10, variando la concentración de citrato-trisódico.

4.2.2 Método B

4.2.2.1 Reactivos

Todos los reactivos usados son de Aldrich al 99.99% de pureza.

- Ácido tetracloruro áurico (HAuCl₄).
- Bromuro de cetiltrimetilamonio ((C₁₆H₃₃) N (CH₃)₃Br) o CTAB.
- Boro hidruro de sodio (NaBH₄).

4.2.2.2 Procedimiento experimental

Para la obtención de nanopartículas de Au con tamaños adecuados para estudiar las propiedades ópticas de estas, se optimizó el método de síntesis variando pH y concentración del surfactante.

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

a) Variación de pH:

Se preparó una solución de AuCl_4^- ($6 \cdot 10^{-5} \text{M}$) con agitación intensa, variando el pH de la solución donde se tomaron (pH: 6, 8, 10) respectivamente, se agregó CTAB ($4 \cdot 10^{-2} \text{M}$), una solución recién preparada de boro hidruro de sodio (10ml, 0.04mol/L) se agregó lentamente con agitación vigorosa durante 30min. Se observaron cambios de color en la solución hasta llegar a un color rojo vino. Estas semillas preparadas se dejaron reposar por un día para poder ser utilizadas.

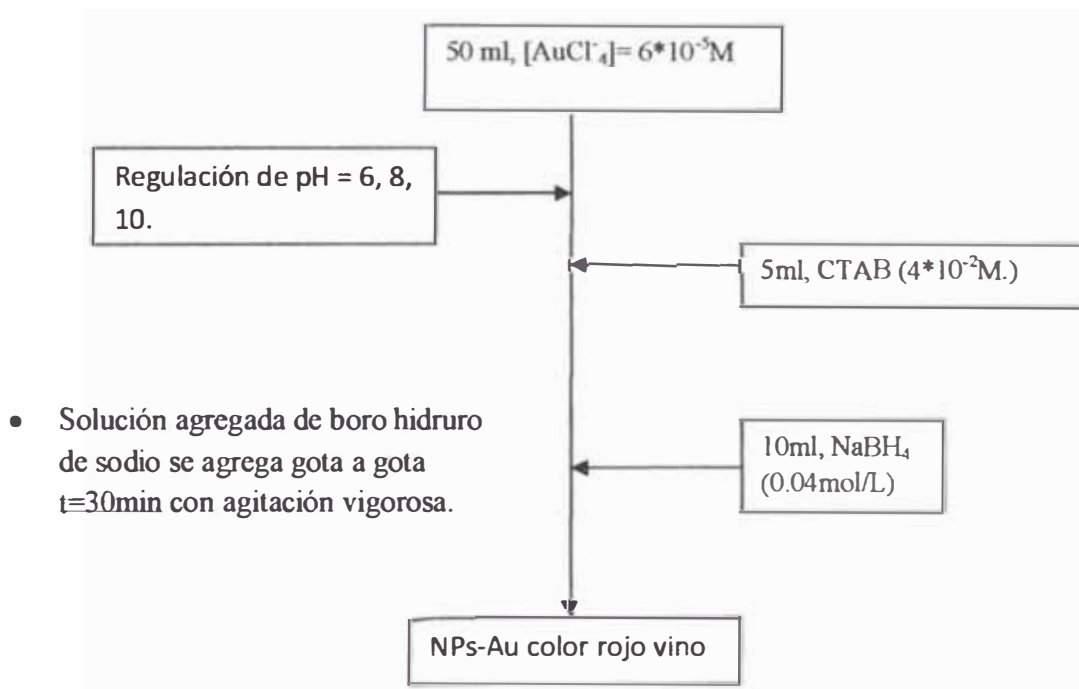


Figura 4-4. Diagrama esquemático de la obtención de nanopartículas de oro en medio acuoso a distintos pH usando como surfactante CTAB.

b) Variación de concentración de CTAB:

Se preparó una solución de AuCl_4^- ($6 \cdot 10^{-5} \text{M}$) con agitación intensa, se agregó 5mL de CTAB en cantidades de: 3, 4, 5, 6, 7 $\cdot 10^{-2} \text{M}$, regulando el pH = 10, luego una solución recién preparada de boro hidruro de sodio (10ml, 0.04mol/L) fue agregado lentamente con agitación vigorosa durante 30min, se observarán cambios de color en

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

la solución hasta llegar a un color rojo vino. Estas semillas preparadas se dejaron reposar por un día para poder ser utilizadas.

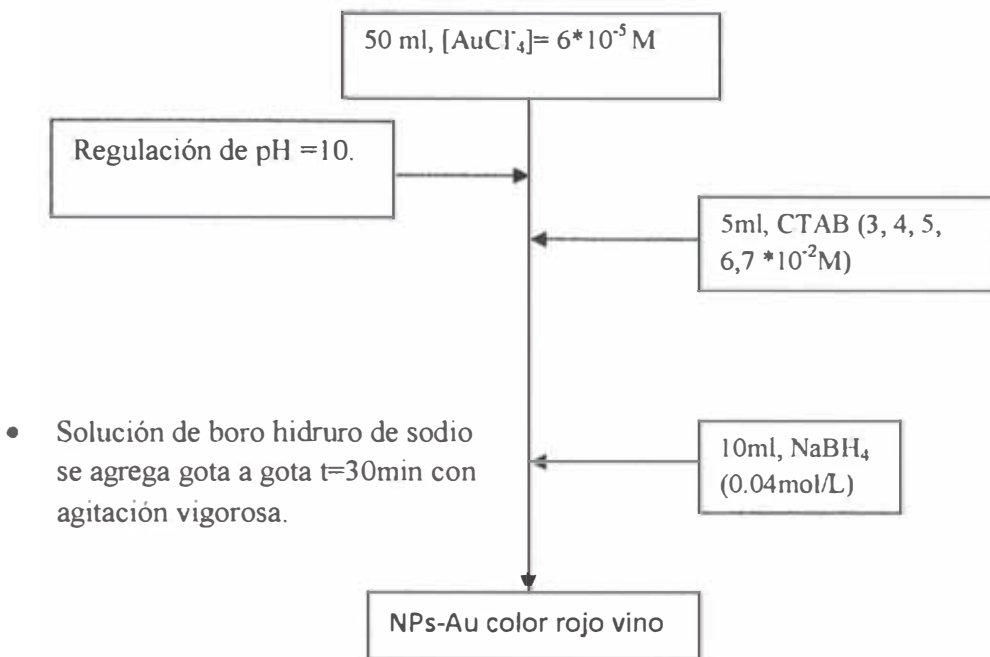


Figura 4-5. Diagrama esquemático de la obtención de nanopartículas de oro en medio acuoso a pH=10, [Au]= 6*10⁻⁵ M y variando la concentración del surfactante CTAB.

4.3 Obtención de nanopartículas de oro en medio orgánico

Para la síntesis de nanopartículas de oro en medio orgánico se utilizó uno de los métodos de Brust *et al* [20].

Método C: Para la síntesis de nanopartículas de oro en medio orgánico se utilizó un sistema de dos fases líquido-líquido donde se parte del ácido áurico en medio acuoso. El complejo AuCl₄⁻ es transferido a un medio orgánico utilizando un agente transferidor de fase como: bromuro de tetraoctil amonio (BrN (C₈H₁₇)), para luego ser reducido por boro hidruro de sodio en presencia de dodecanotiol (C₁₂H₂₅SH) que actúa como agente estabilizador para la formación de las nanopartículas.

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

4.3.1 Reactivos:

Todos los reactivos usados son de Aldrich al 99.99% de pureza.

- Sal de Tetra cloruro áurico (HAuCl_4).
- Bromuro de Tetraoctilamonio ($\text{BrN}(\text{H}_{17}\text{C}_8)_4$).
- Tolueno ($(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_3)$).
- Boro hidruro de sodio (NaBH_4).
- Dodecanotiol ($\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SH}$).

4.3.2 Procedimiento experimental

El ácido tetracloruro áurico (71ml, 2.88mmol/L) fue mezclado con una solución de bromuro de tetraoctilamonio en tolueno (80ml, 5mmol/L) la mezcla de las dos fases se realizó con agitación vigorosa hasta que todo el anión cloruro áurico (AuCl_4^-) fuera transferido a la solución orgánica. Luego se agregó dodecanotiol ($\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SH}$) en proporciones de: (9, 17, 35, 70 μL) de tal forma que la relación de concentraciones entre el Au y el dodecanotiol varíe en la siguiente proporción: 2/1, 1/1, 1/2, 1/4, una solución recién preparada de boro hidruro de sodio (25ml, 0.04mol/L) fue agregado, lentamente y con agitación vigorosa por goteo durante 4 horas colectándose la fase orgánica.

La fase orgánica colectada se evaporó hasta 10 ml en un rotavapor y se mezcló con 400 ml de etanol. La mezcla se guarda en un congelador por lo menos durante 4 horas. Es durante este paso que prácticamente todas las NPs se depositan el fondo del recipiente. Finalmente se filtra y se lava con etanol para eliminar al máximo restos orgánicos. El producto resultante, es fácilmente soluble en disolventes orgánicos apolares como tolueno. La solubilidad nos permite disolver fácilmente las partículas y tenerlas en fase líquida nuevamente.

También se prepararon nanopartículas de Au en ausencia de Dodecanotiol, repitiendo el procedimiento anterior (4.3.2).

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

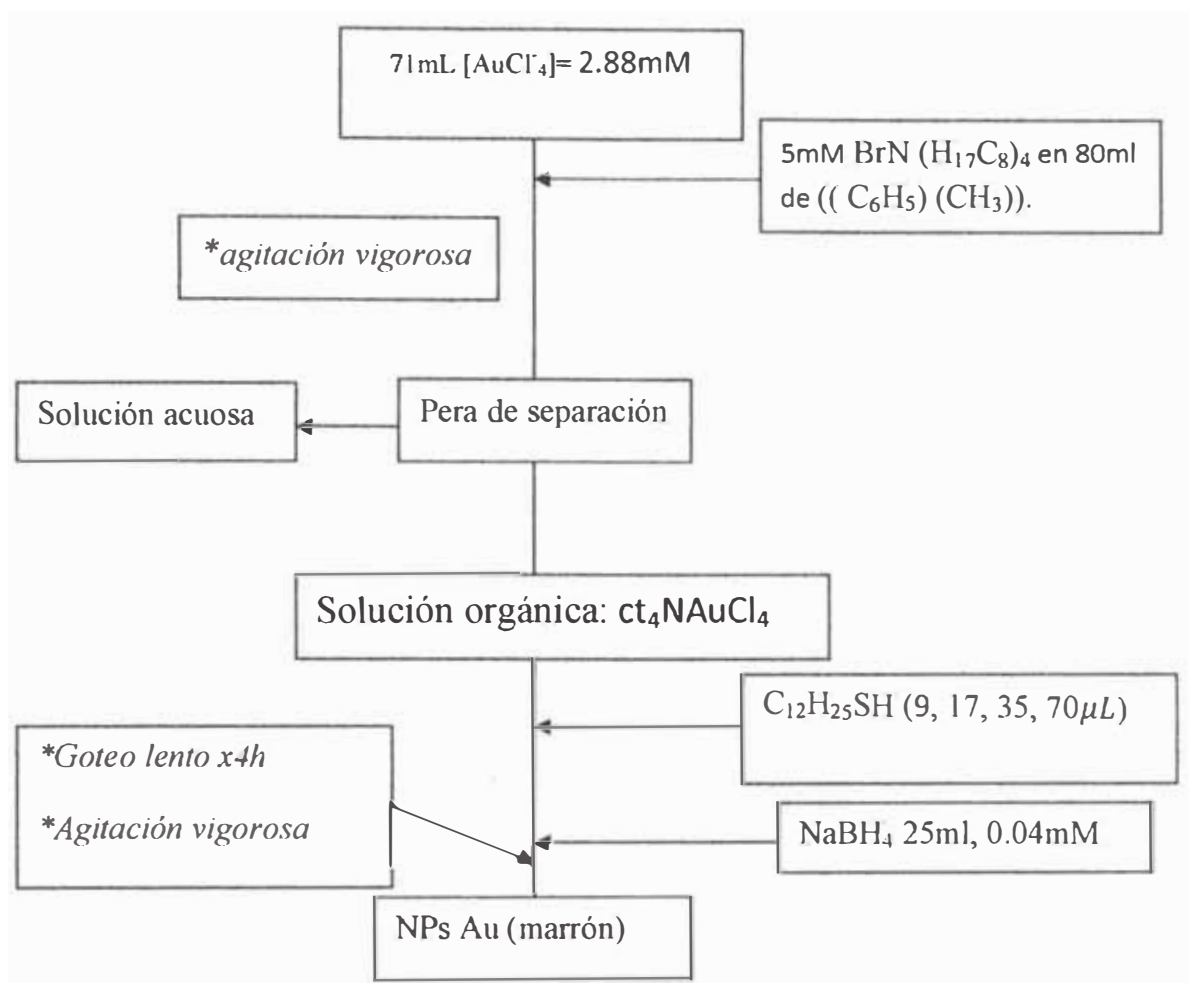


Figura 4-6. Diagrama esquemático de obtención de nanopartículas de oro en medio orgánico, variando la concentración del Au respecto al dodecanotiol.

RESULTADOS

V. RESULTADOS

Este capítulo describe los resultados que se han obtenidos para las nanopartículas de Au de acuerdo a los distintos métodos utilizados.

5.1 Nanopartículas de oro en medio acuoso

Las nanopartículas obtenidas tanto por el método A como por el método B son de color rojo intenso tal como se muestra en la figura 5-1.



Figura 5-1. Nanopartículas de oro obtenidas por el método A y método B presentan coloración rojo intensa.

Se realizaron pruebas de dispersión de la luz (efecto Tyndall) para verificar la presencia de coloides en la solución las cuales se muestran en la figura 5-2.

RESULTADOS

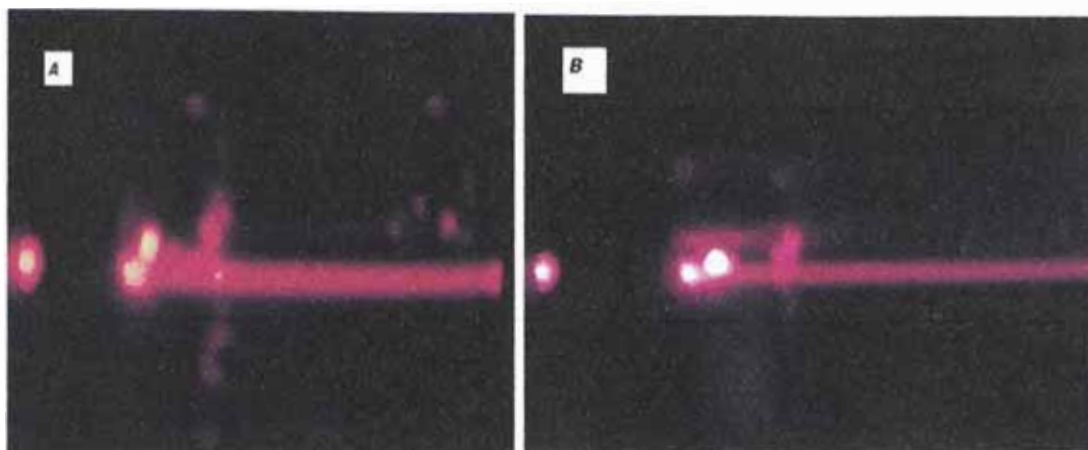


Figura 5-2. Dispersión de una fuente de luz laser causada por el llamado “efecto tyndall”.

La caracterización las nanopartículas de oro obtenidas por los métodos A y B fueron realizadas por: Dispersión Tyndall, DLS (Dynamic light scattering), TEM (Transmission Electronic Microscopy), ED (Electron Diffraction), Espectrofotómetro Visible. Los resultados detallados se presentan a continuación.

5.1.1 Método A:

Difracción de electrones (ED): Muestran las imágenes de difracción de electrones que se realizaron a las nanopartículas de Au obtenidas para el método A.

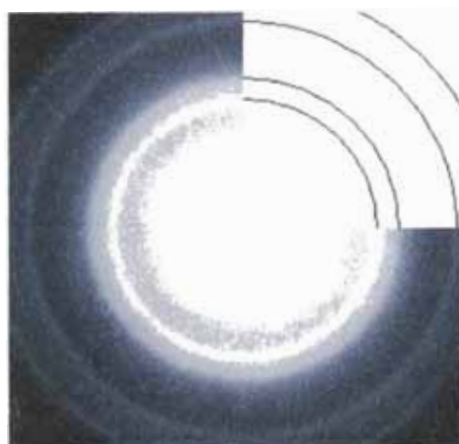


Figura 5-3. Difracción de electrones obtenido para las nanopartículas de oro.

Visible: A continuación se muestran los resultados de la absorción óptica de las nanopartículas de Au para el método A.

RESULTADOS

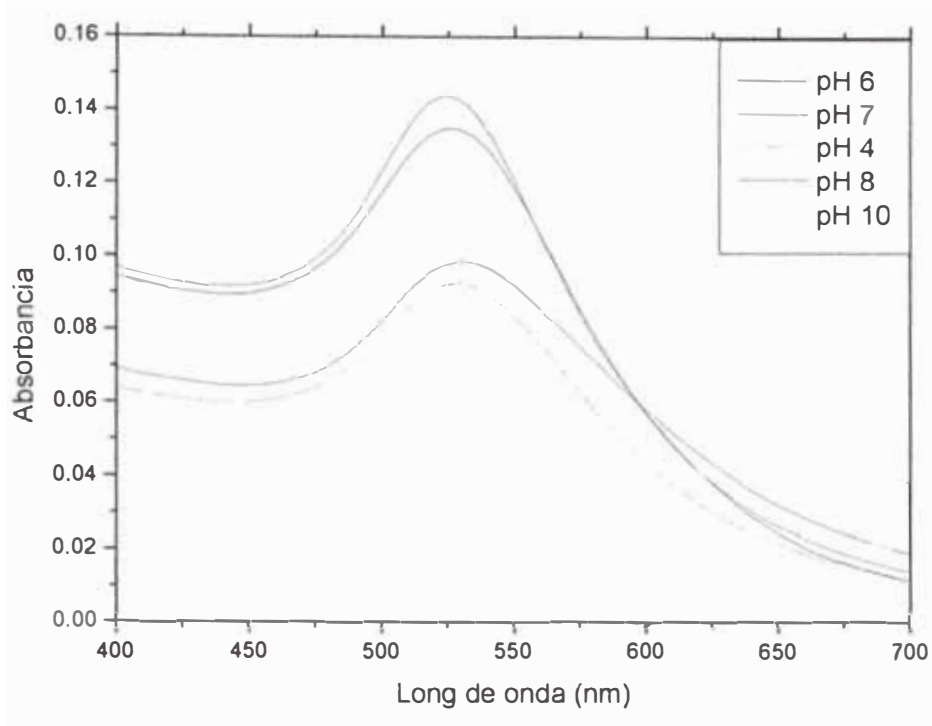


Figura 5-3. Banda de absorción óptica para nanopartículas de oro protegidas por citrato-trisódico a medida que varía el pH.

Los espectros obtenidos para las nanopartículas de oro muestran cambios tanto en el máximo de absorción como en la intensidad a medida que se varía el pH de la solución

pH=4 → 528 nm.

pH=6 → 529 nm.

pH=7 → 526 nm.

pH 8 → 524 nm.

pH=10 → 520 nm.

RESULTADOS

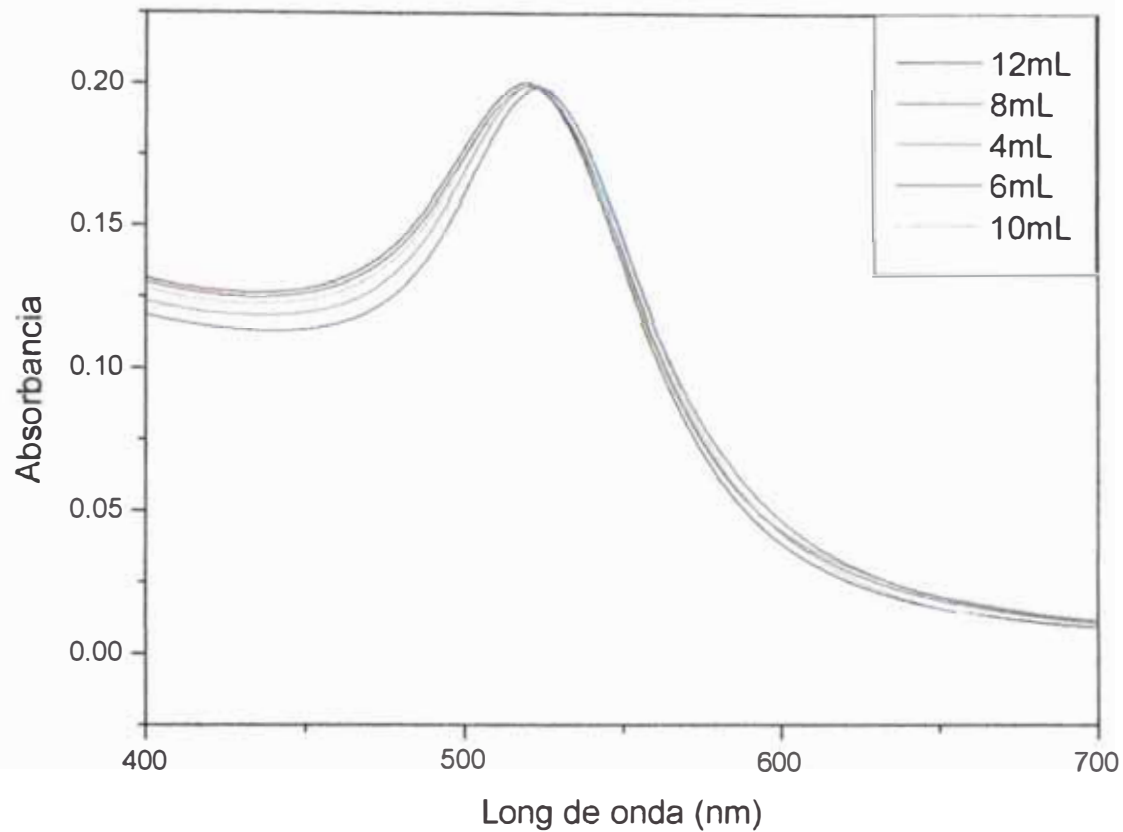


Figura 5-5. Banda de absorción óptica para nanopartículas de oro protegidas con citrato-trisódico como surfactante a pH=10, medida que cambia la cantidad la concentración de agente estabilizador (citrato-trisodico).

Los espectros obtenidos para las nanopartículas de oro muestran cambios en la longitud de onda del máximo de absorción a medida que cambiamos los volúmenes de citrato-trisódico.

4 mL → 524 nm.

6 mL → 523 nm.

8 mL → 521 nm.

10 mL → 521 nm.

12 mL → 521 nm.

RESULTADOS

DLS (Dinamic Ligth Scattering): A continuación se muestran los resultados obtenidos con DLS en nanopartículas de oro por el método A donde se usa Citrato trisodico como agente estabilizador, las cuales nos brindan información sobre: tamaño promedio, polidispersidad y la distribución del tamaño en bloques de nanopartículas.

Variación de pH.

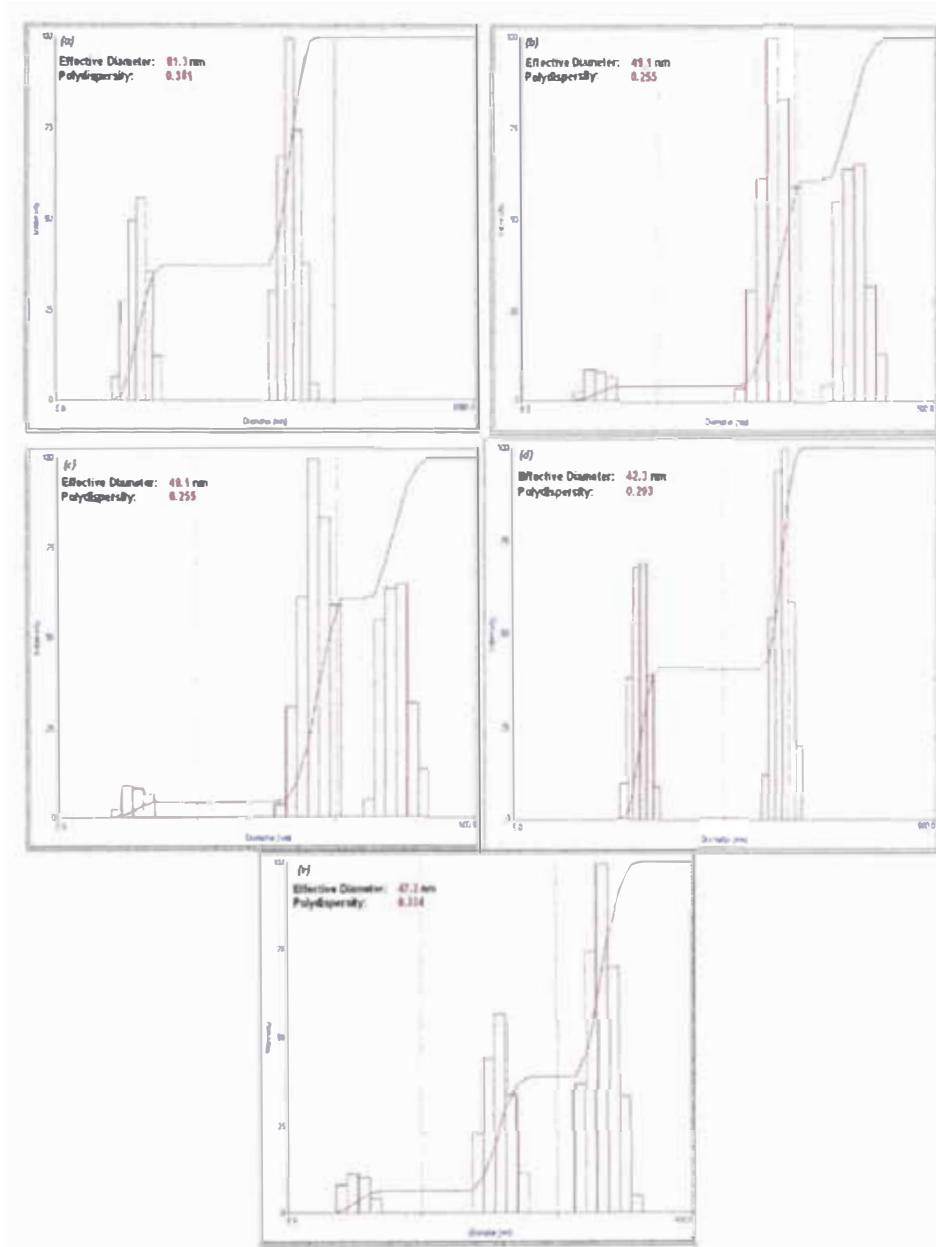


Figura 5-6. Muestra los DLS obtenidos para nanopartículas de oro a distintos pH. (a) pH=4, (b) pH=6, (c) pH=7, (d) pH=8, (e) pH=10

RESULTADOS

Variación en la concentración de citrato-trisódico.

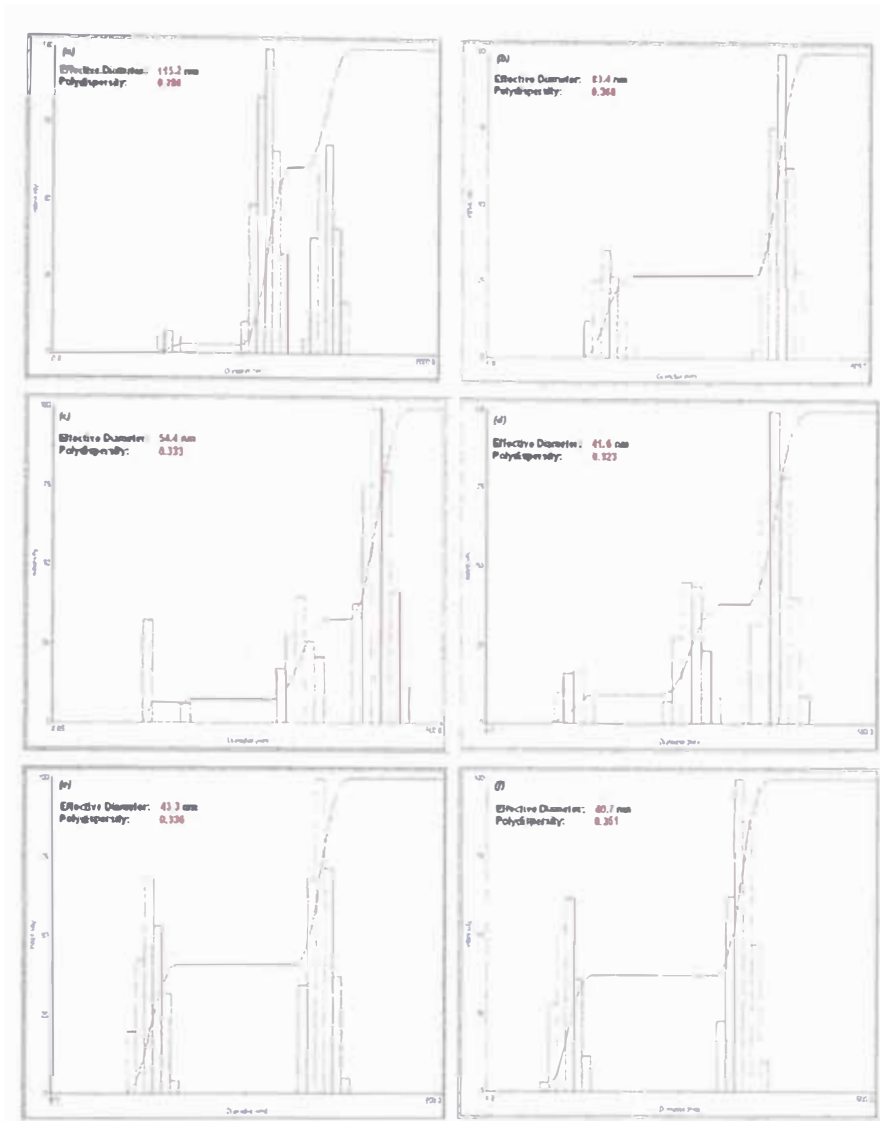


Figura 5-8. Muestra los DLS obtenidos para las nanopartículas de oro a $\text{pH}=10$. $[\text{Au}] = 6 \cdot 10^{-5} \text{M}$. a) 4, b) 6, c) 8, d) 10, e) 12, e) 14 mL. Agregados de citrato-trisódico.

En las figuras 5-7 y 5-8 se muestran los resultados de DLS en las cuales se puede observar una disminución de tamaño a medida que aumentamos el pH (ver fig. 5-7), del mismo modo disminuye el tamaño a medida que aumentamos la cantidad de citrato-trisódico (ver fig. 5-8) como se muestran en la tabla 5-1.

RESULTADOS

Tabla 5-1. Muestra los tamaños obtenidos al variar pH y volumen de citrato

pH	Tamaño (nm)		Volumen citrato 2% (mL)	Tamaño (nm)
4	81.3		4	115.2
6	49.1	pH=10	6	89.4
7	49.1		8	54.4
8	42.3		10	41.6
10	47.2		12	43.3

Microscopía electrónica de transmisión (TEM):

Los resultados realizados por TEM muestran nanopartículas de forma esférica y de tamaño entre 10-100 nm de acuerdo al parámetro estudiado como se muestran a continuación.

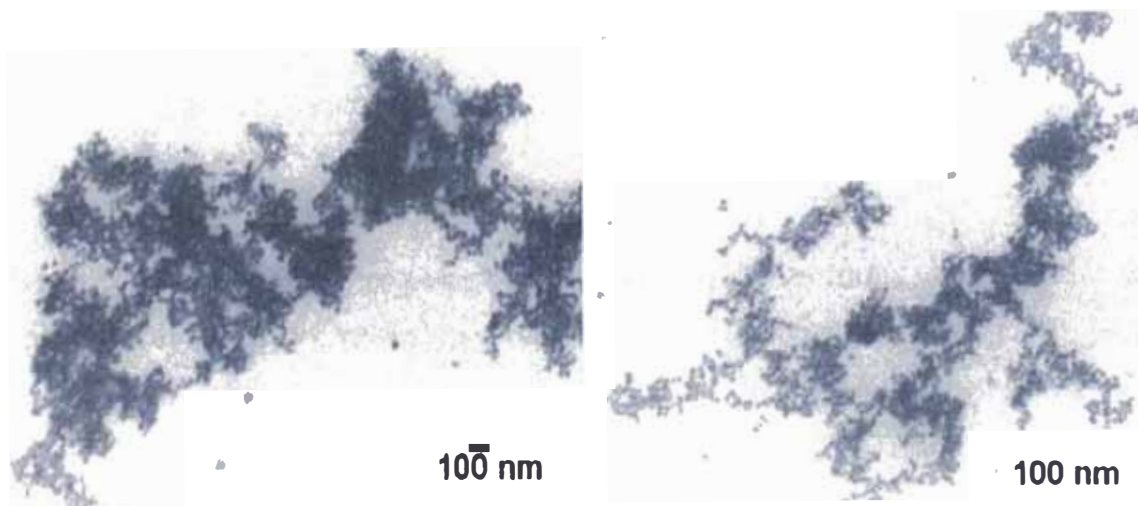


Figura 5-9. Imágenes TEM a pH=4 (Izquierda) y pH=6 (Derecha)

RESULTADOS

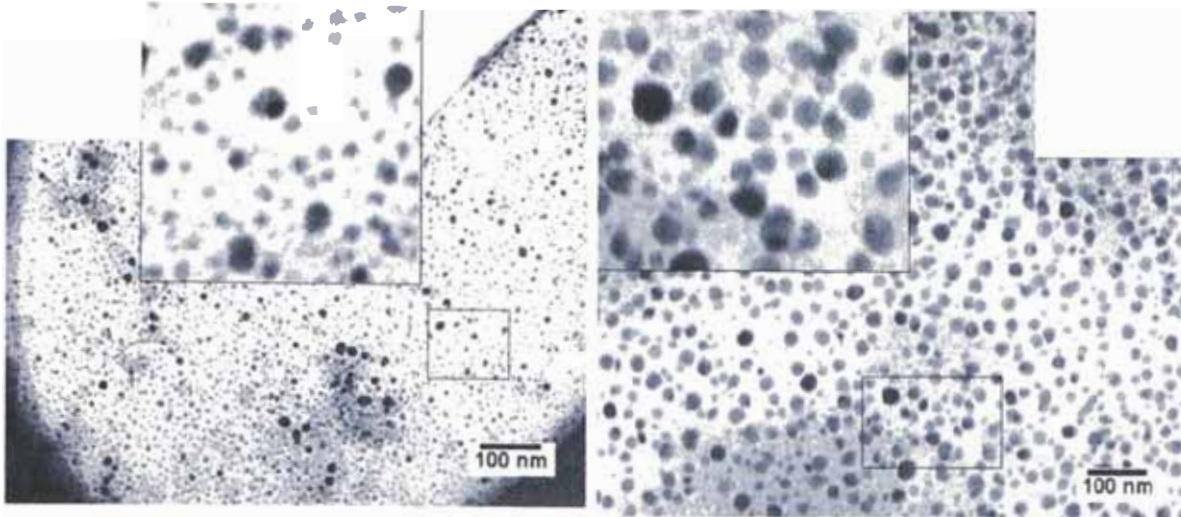
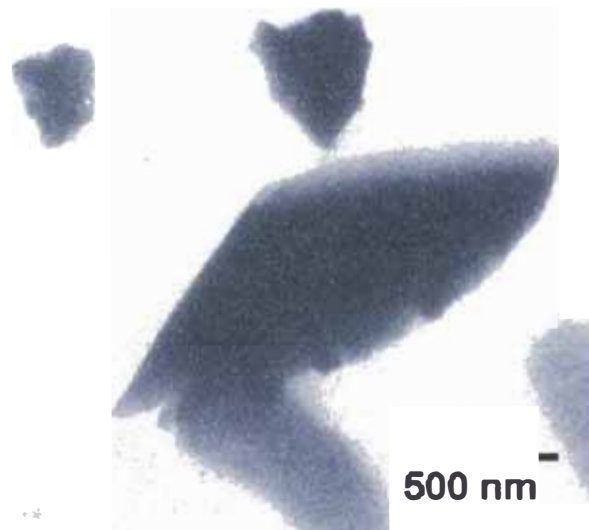


Figura 5-10. Imágenes TEM a pH=8 (Izquierda) y pH=10 (Derecha).



*Figura 5-11. Imágenes TEM para nanopartículas de oro a pH=4 [Au]=6 *10⁻⁵M.*

Las fotografías TEM obtenidas muestran partículas de forma esférica con tamaños aproximados de 20 nm en la mayoría de las fotos (ver fig. 5-9, 5-10, 5-12), pero en la misma muestra se pudieron encontrar partículas del orden de las micras 800 nm aproximadamente (ver fig. 5-11)

RESULTADOS

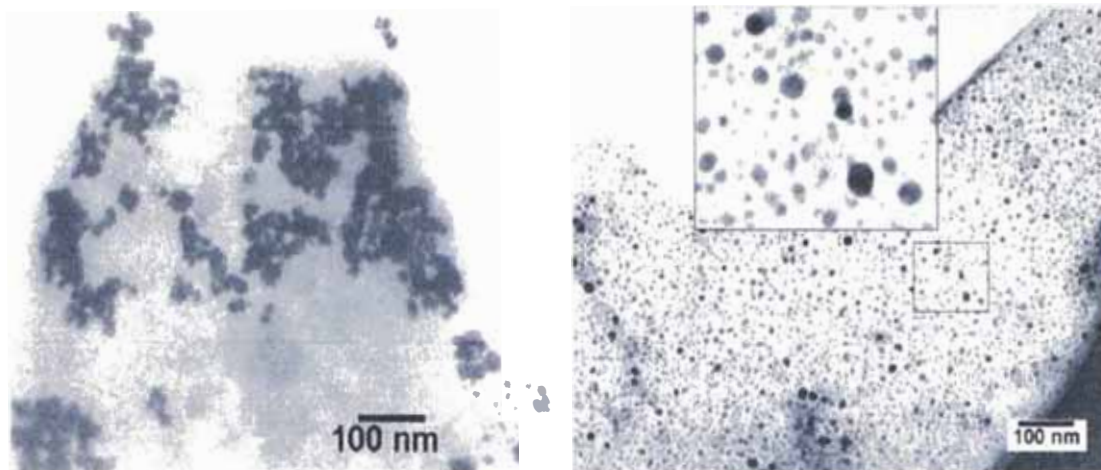


Figura 5-12. Imágenes TEM para nanopartículas de oro a $\text{pH}=10$ $[\text{Au}]=6 \cdot 10^{-5}\text{M}$, 4 mL de citrato-trisodico (Izquierda), 14 mL de citrato-trisodico (Derecha).

5.1.2 Método B:

Difracción de electrones (ED): Muestran las fotografías de difracción de electrones que se realizaron a las nanopartículas de Au.

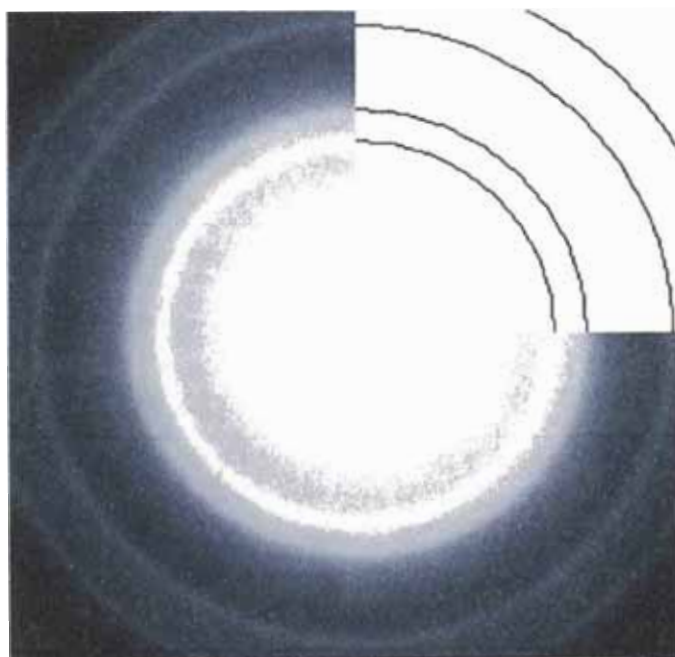


Figura 5-13. Difracción de electrones obtenidas para las nanopartículas de oro por el método B.

RESULTADOS

Visible: A continuación se muestran los resultados de la absorción óptica de las nanopartículas de oro. Como explicamos anteriormente la Resonancia de Plasmones Superficiales (SPR) es la propiedad más destacable de las nanopartículas metálicas. La banda de absorción depende del tamaño de las nanopartículas, así como también del surfactante CTAB.

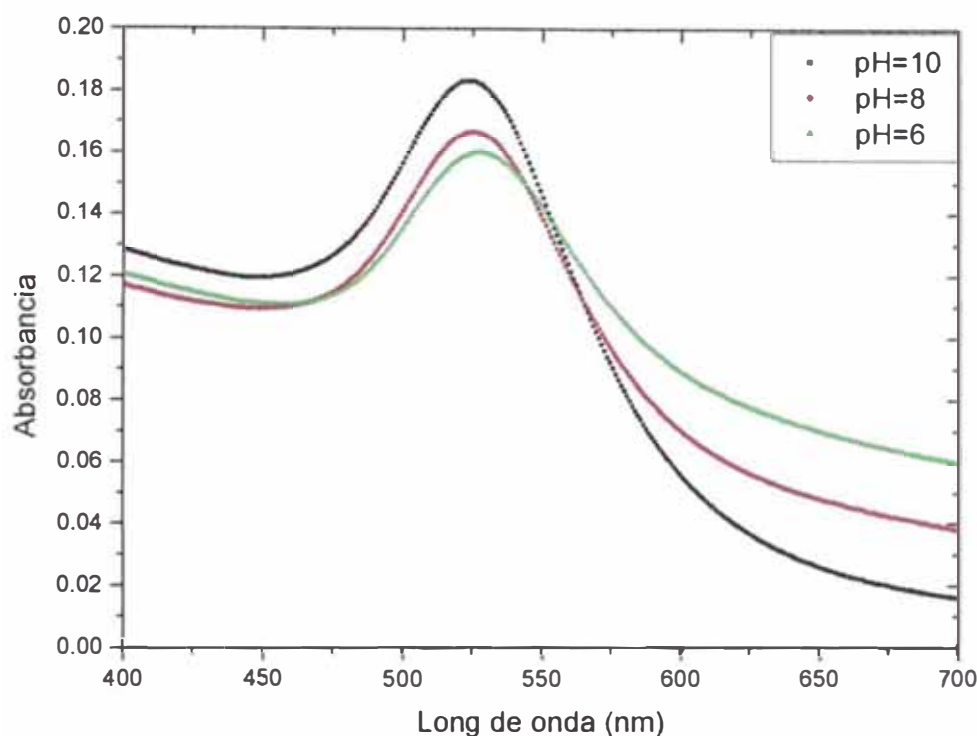


Figura 5-14. Banda de absorción óptica para nanopartículas de oro protegidas por citrato a medida que varía el pH.

Los espectros obtenidos para las nanopartículas de oro muestran cambios en el máximo de absorción como en la intensidad a medida que cambiamos el pH de la solución.

pH=6 → 528 nm.

pH=8 → 526 nm.

pH=10 → 523 nm.

RESULTADOS

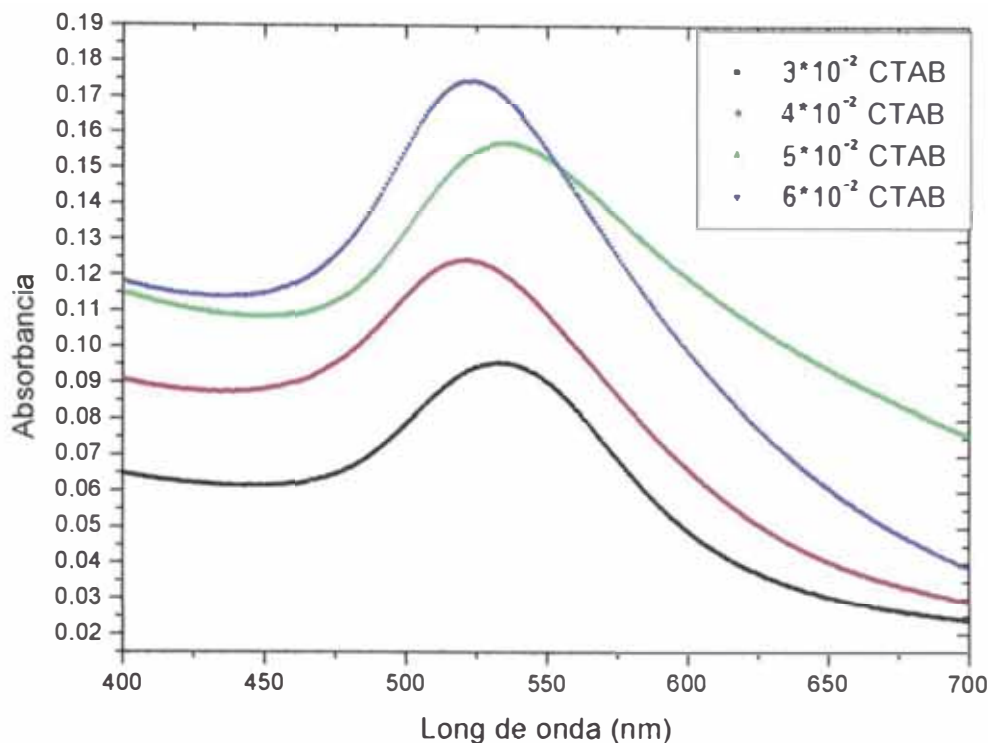


Figura 5-15. Banda de absorción óptica para nanopartículas de oro protegidas con CTAB como surfactante a pH=10, a medida que varía la concentración del surfactante CTAB.

Los espectros obtenidos para las nanopartículas de oro muestran cambios en el máximo de absorción y en la intensidad a medida que cambiamos la concentración de CTAB.

[CTAB] 3*10⁻² → 535 nm.

[CTAB] 4*10⁻² → 522 nm.

[CTAB] 5*10⁻² → 534 nm.

[CTAB] 6*10⁻² → 524 nm.

RESULTADOS

DLS (Dinamic Light Scattering): A continuación se muestran los resultados obtenidos con DLS en nanopartículas de oro obtenidas por el método en el cual se usa CTAB como surfactante.

Variación pH

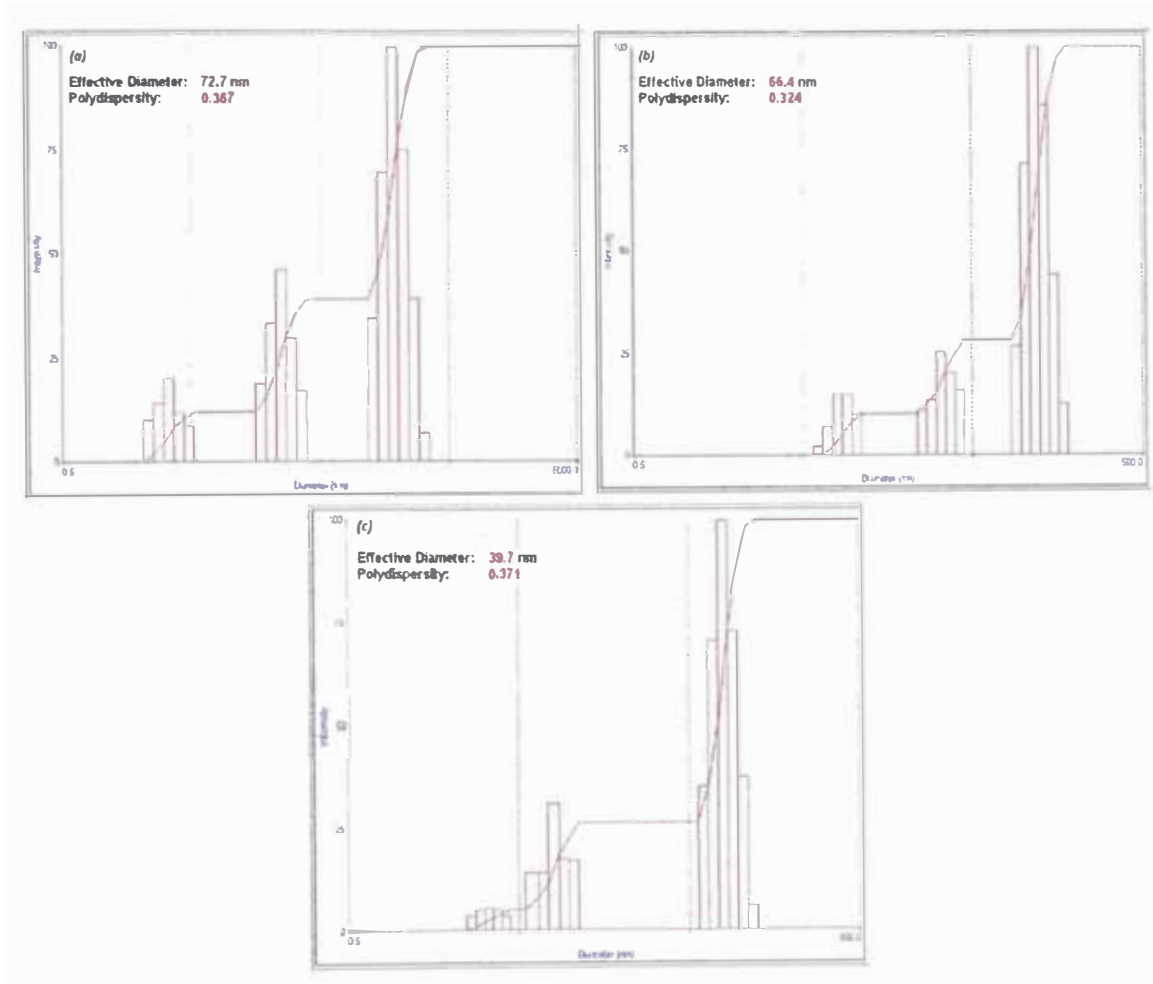


Figura 5-16. DLS obtenidos para nanopartículas de oro a distintos pH. (a) pH=6, (b) pH=8, (c) pH=10.

RESULTADOS

Variación de la concentración de CTAB.

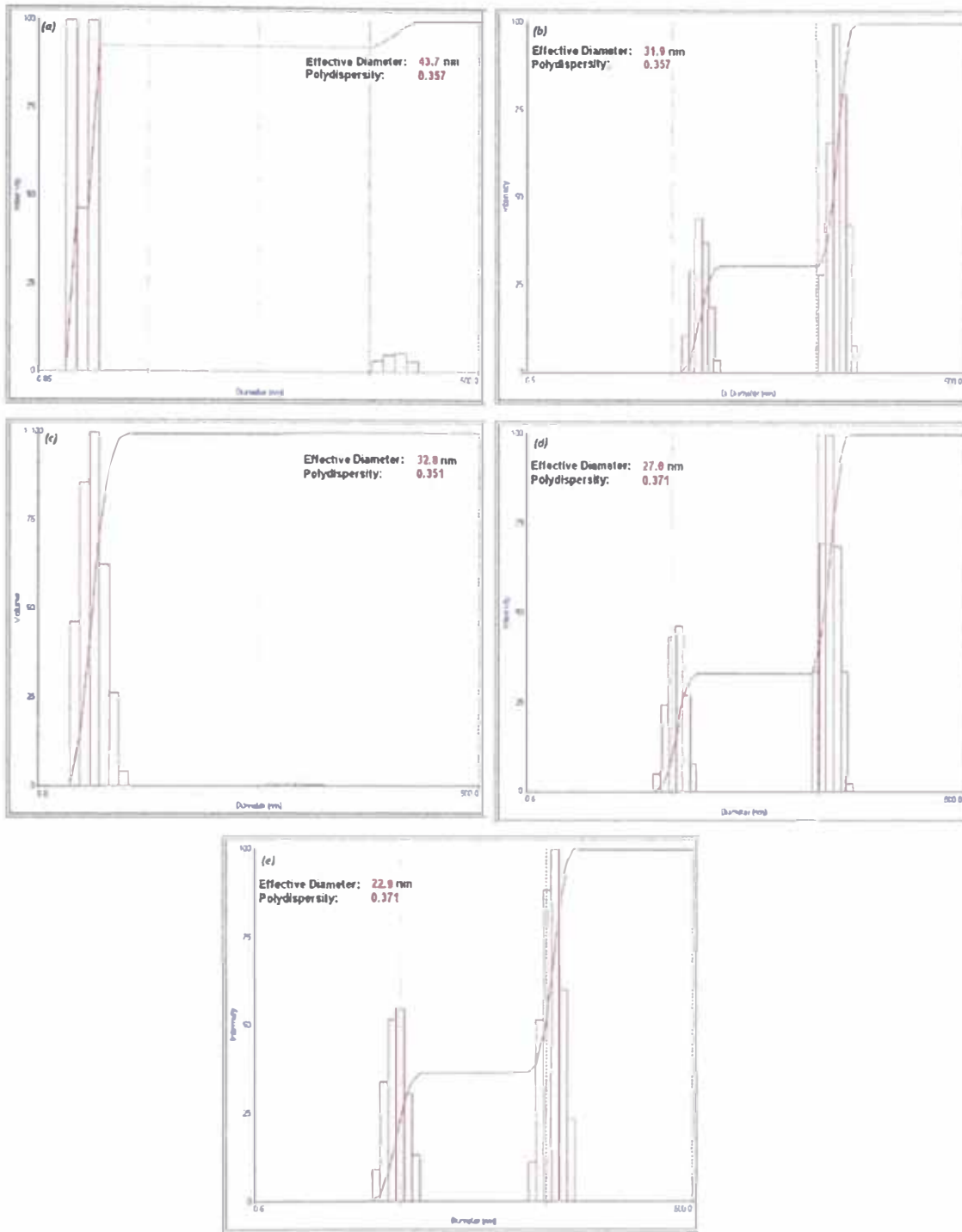


Figura 5-17. DLS obtenidos para las nanopartículas de oro a pH=10 donde la concentración de CTAB es: (a) 3, (b) 4, (c) 5, (d) 6, (e) $7 \cdot 10^{-2} M$

RESULTADOS

En las figuras 5-16 y 5-17 se muestran los resultados de DLS en las cuales se puede observar que hay una disminución de tamaño a medida que aumentamos el pH (ver fig. 5-16), del mismo modo disminuye el tamaño a medida que aumentamos la cantidad de CTAB (ver fig. 5-17). Esto se demuestra en la tabla 5-2.

Tabla 5-2. Tamaños obtenidos al variar pH y concentración de CTAB.

Ph	Tamaño (nm)		[CTAB]*10 ⁻² M	Tamaño (nm)
6	72.7	pH=10	3	43.7
8	56.4		4	31.9
10	39.7		5	32.8
--	--		6	27.0
--	--		7	22.9
--	--			

Microscopia electrónica de transmisión (TEM): Los resultados realizados por TEM muestran nanopartículas de forma esférica y de tamaño entre 10-100 nm de acuerdo al parámetro estudiado como se muestran a continuación.

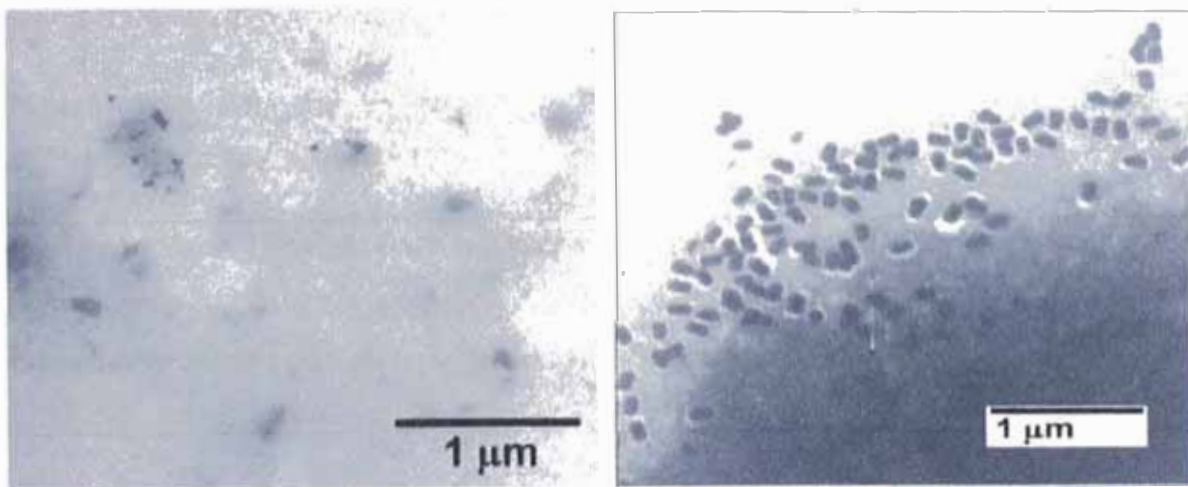


Figura 5-18. Muestra fotografías TEM a pH=6 (Izquierda) y pH 10(Derecha)

RESULTADOS

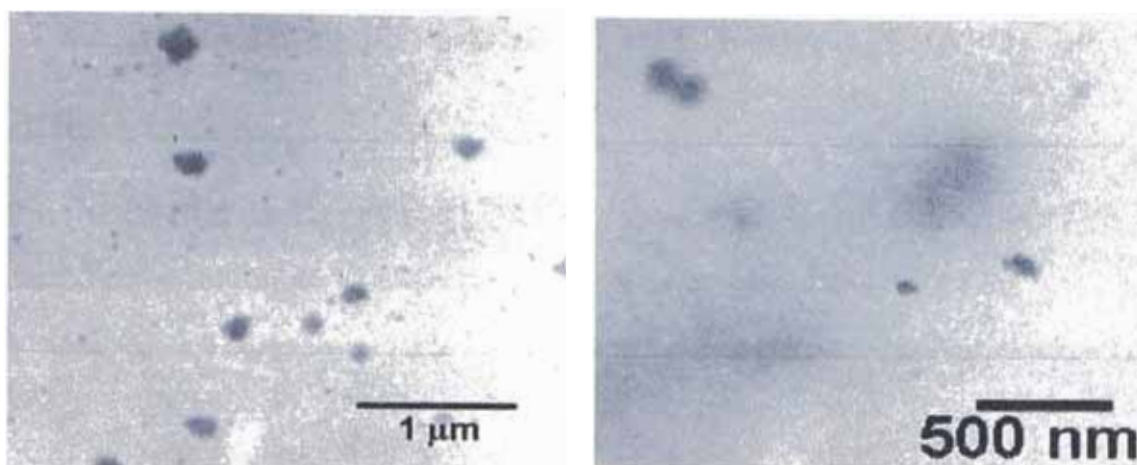


Figura 5-19. Muestra fotografías TEM a pH=10 [CTAB]= $5 \cdot 10^{-2} M$ (Izquierda), [CTAB]= $6 \cdot 10^{-2} M$ (Derecha).

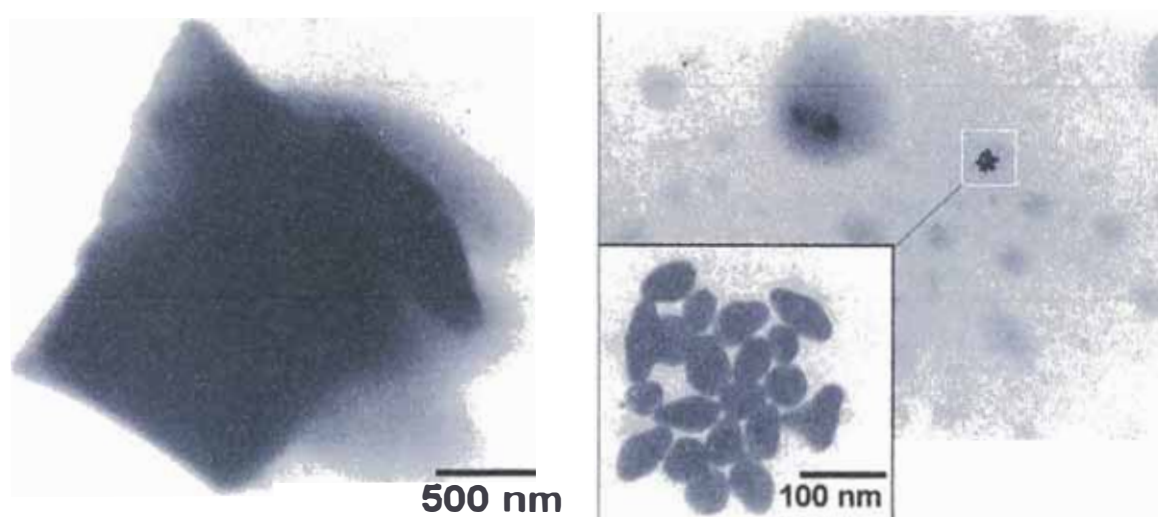


Figura 5-20. Muestra fotografías TEM a pH=10. [CTAB]= $3 \cdot 10^{-2} M$ (Izquierda), [CTAB]= $7 \cdot 10^{-2} M$ (Derecha).

Las fotografías TEM obtenidas muestran partículas de forma esférica con tamaños aproximados de 40 nm en la mayoría de las fotos, pero en las mismas muestras se pudieron encontrar partículas del orden de las micras 1000 nm aproximadamente.

RESULTADOS

5.2 NANOPARTÍCULAS DE ORO EN MEDIO ORGÁNICO.

Método C

Las nanopartículas de oro obtenidas por el método C tienen coloraciones distintas a medida que cambia la relación Au: S como se muestra en la figura 5-21.

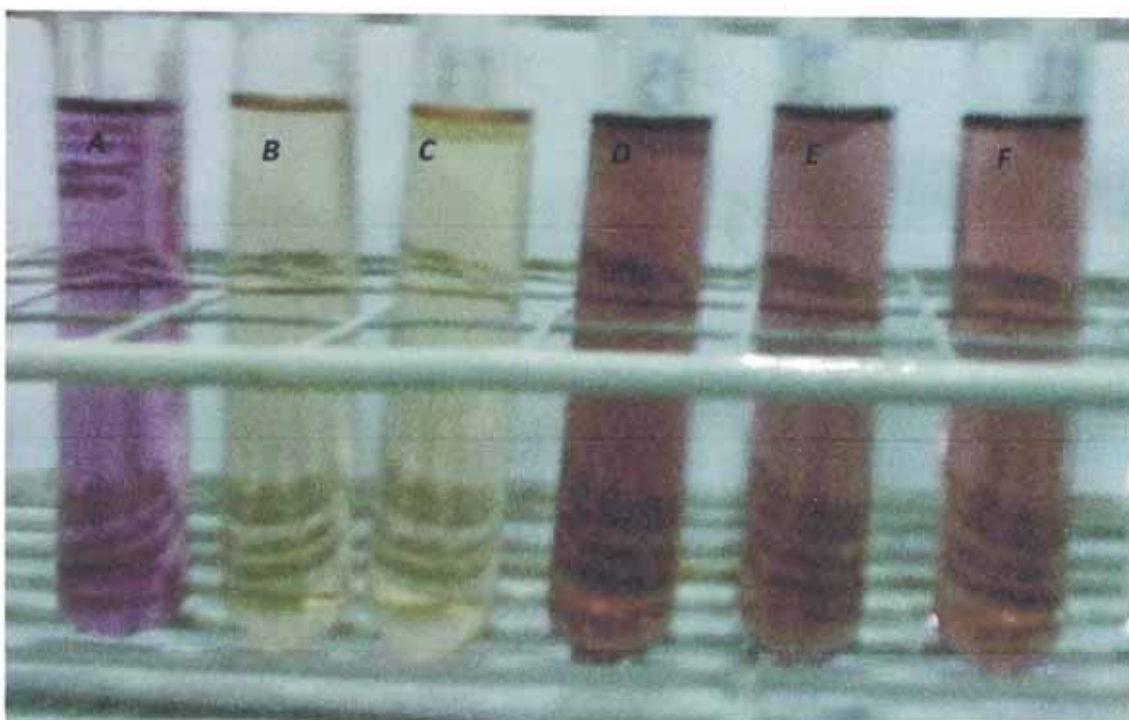


Figura 5-21. Muestra las distintas coloraciones que se obtienen en las nanopartículas de oro a medida que cambiamos la relación Au: S. (A) Sin dodecanotiol, (B) 1/4, (C) 1/2, (D) 1/1, (E) 2/1, (F) 4/1.

La figura muestra varias tonalidades de colores, color rojo para las nanopartículas que no contienen dodecanotiol, coloración característica de nanopartículas de Au en medio acuoso (método A y método B), las demás tonalidades van desde un marrón claro hasta un marrón oscuro que depende de la relación de concentración de Au respecto al dodecanotiol.

RESULTADOS

Para la caracterización de las nanopartículas de oro en medio de tolueno se usaron técnicas de caracterización como: TEM (Transmission Electronic Microscopy), Espectrofotómetro Visible, FT-IR.

Difracción de electrones (ED): Muestran las fotografías de difracción de electrones que se realizaron a las nanopartículas de Au.

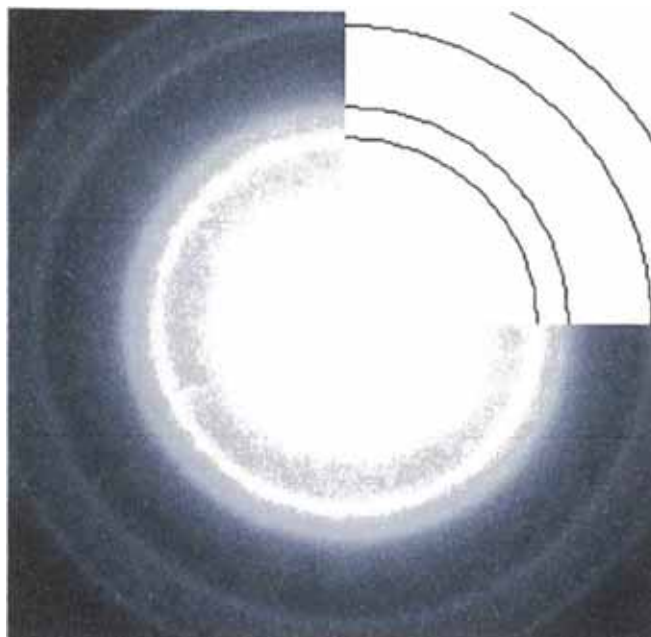


Figura 5-22. Muestra la difracción de electrones obtenidas para las nanopartículas de oro para el método C.

Visible: A continuación presenta los resultados de absorción óptica de las nanopartículas de Au para el método C.

Como podemos observar en la figura 5-23 el pico máximo de absorción aparece muy intensa para las nanopartículas de Au en ausencia de dodecanotiol y va desapareciendo a medida que se va aumentando la cantidad de dodecanotiol a la solución, hasta no presentar ningún máximo de absorción cuando la relación de concentraciones Au/dodecanotiol es 1/2.

RESULTADOS

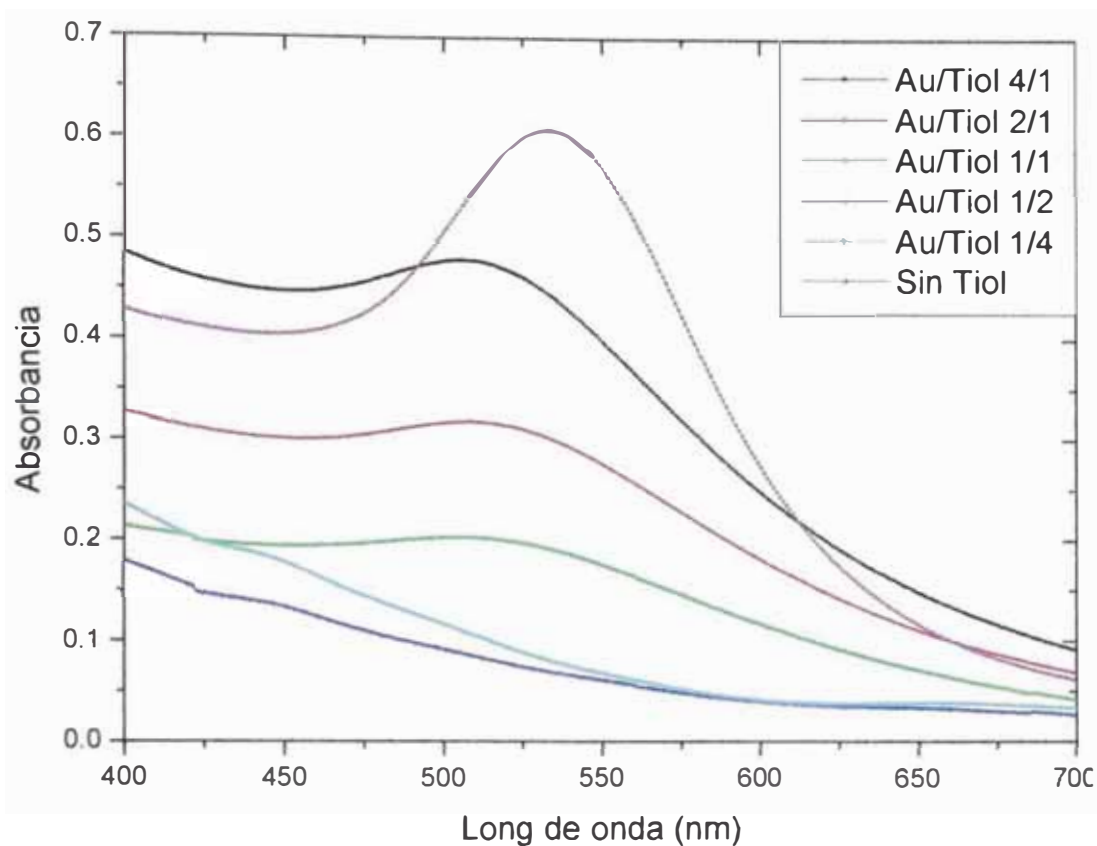


Figura 5-23. Muestra la resonancia de plasmones superficiales en nanopartículas de oro funcionalizadas con dodecanotiol a distintas concentraciones.

Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

Los análisis realizados por TEM muestran cambios en el tamaño a medida que cambia la relación Au/Dodecanotiol así como también observamos aglomeración de partículas cuando el Au está en mayor proporción respecto al dodecanotiol.

RESULTADOS

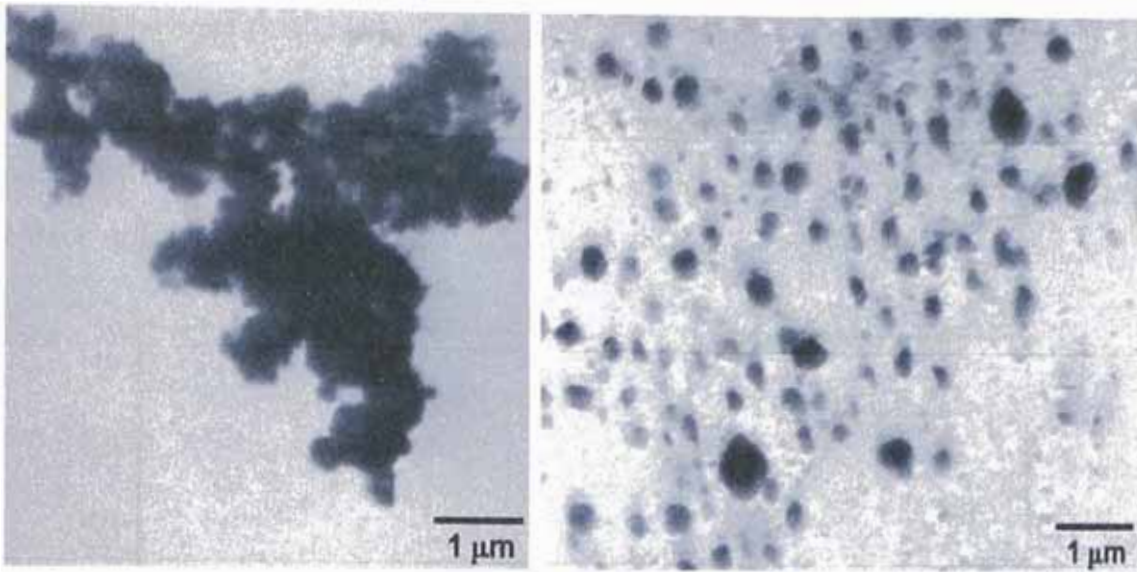


Figura 5-24. Au/Tiol: 4/1 (Izquierda), Au/Tiol: 2/1(Derecha).

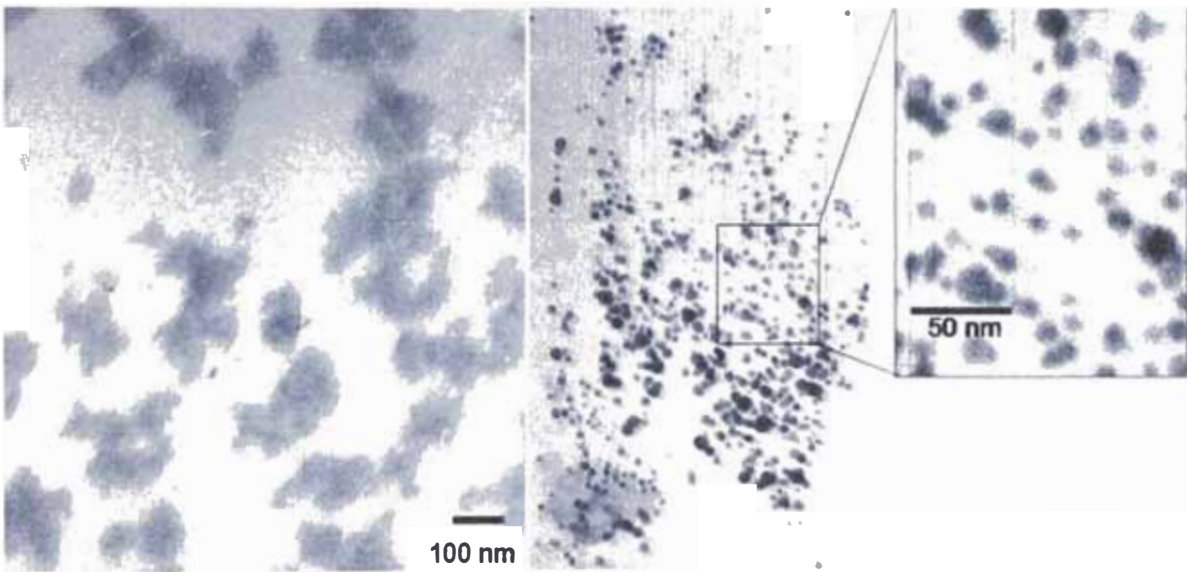


Figura 5-25. Au/Tiol: 1/1 (Izquierda), Au/Tiol: 1/2(Derecha).

RESULTADOS

Espectroscopía Infrarroja (FTIR).

El análisis de FTIR se realizó al Dodecanotiol en solución líquida y a las nanopartículas sintetizadas en el presente trabajo para determinar la existencia del enlace químico entre Au-Tiol.

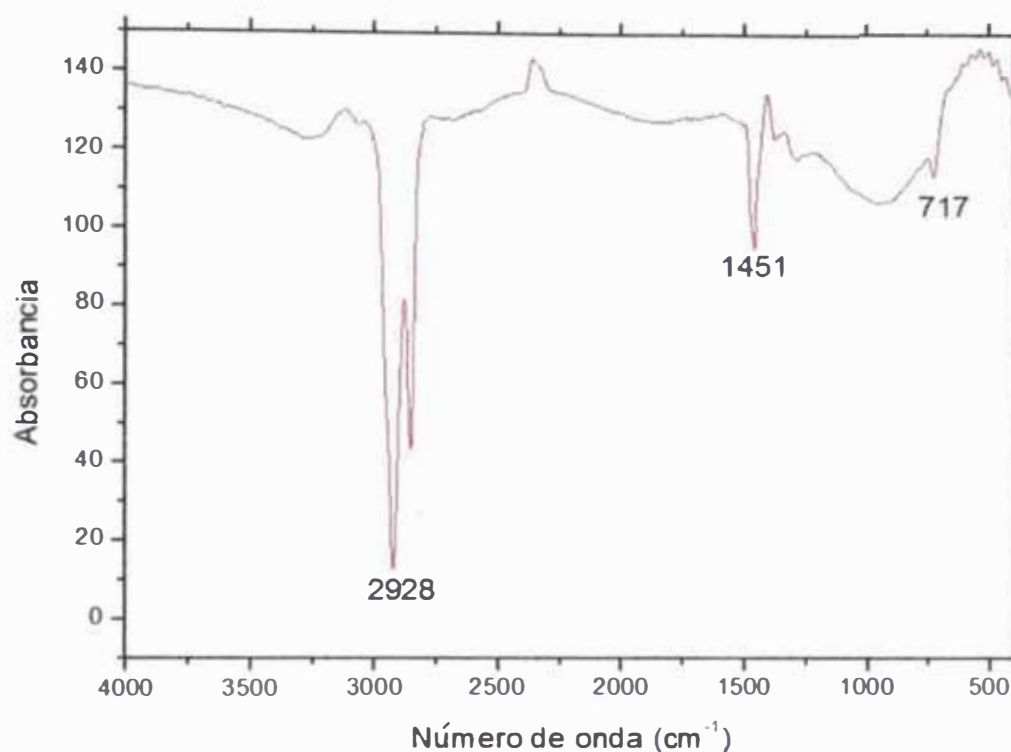


Figura 5-26. Espectro FTIR de Dodecanotiol.

Tabla 5-3. Asignaciones de los principales picos del dodecanotiol [42].

Pico experimental(cm^{-1})	Rango teórico (cm^{-1})	asignación	Observaciones
2928	3000-2840	C-H st	Intensidad variable generalmente varias bandas
1451	1425	$\text{CH}_2\text{-S } \delta$	Intensidad media, aguda
717	710-570	C-S st	A menudo poco intensa, aguda

RESULTADOS

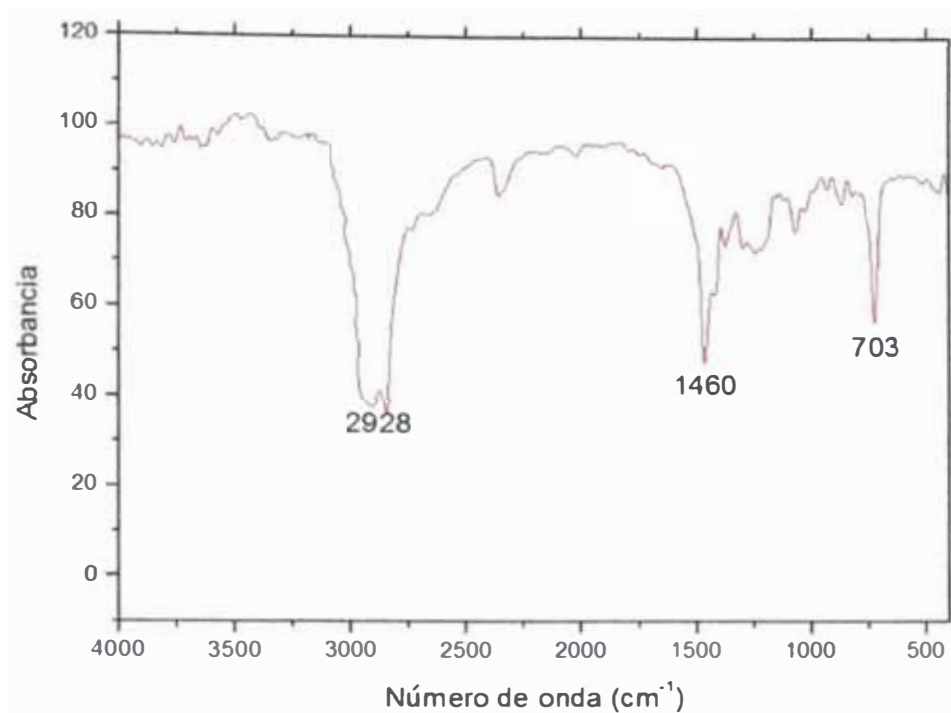


Figura 5-27. Espectro FTIR de nanopartículas de oro Au/Dodecanol 1/4.

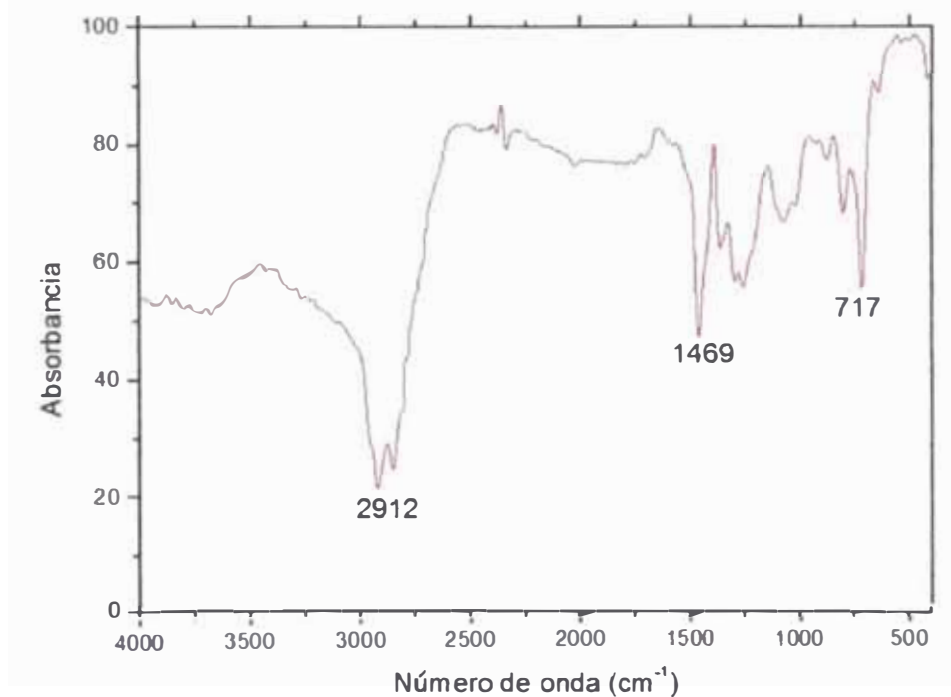


Figura 5-28. Espectro FTIR de nanopartículas de oro Au/Dodecanol 4/1 (Izquierda).

RESULTADOS

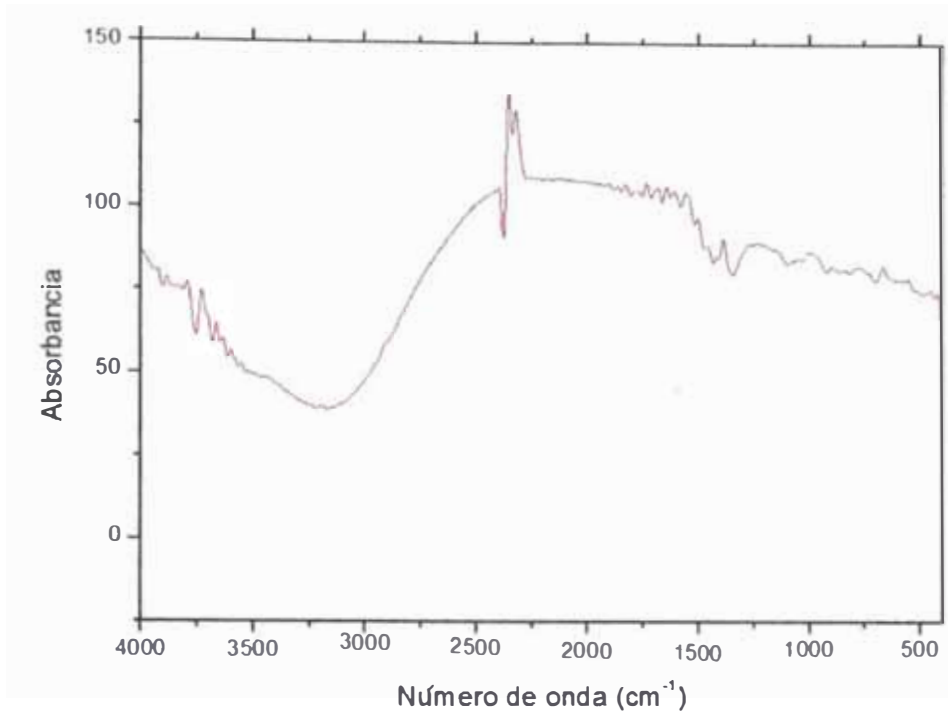


Figura 5-29. Espectro FTIR de nanopartículas de Au en ausencia de dodecanol.

En los espectros IR presentados para las nanopartículas de Au observamos que los mismo picos característicos del dodecanol (ver fig. 5-26, 5-27) también aparecen en el espectro IR de las nanopartículas de Au preparadas, así mismo en las nanopartículas de Au en ausencia de dodecanol estos picos no están presentes.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

VI. DISCUSIÓN DE RESULTADOS.

Para la caracterización estructural de las nanopartículas de oro se utilizó la técnica de Difracción de electrones (ED) las cuales presentaron la misma difracción para los tres métodos utilizados (Método A, Método B y Método C) que se muestran a continuación.

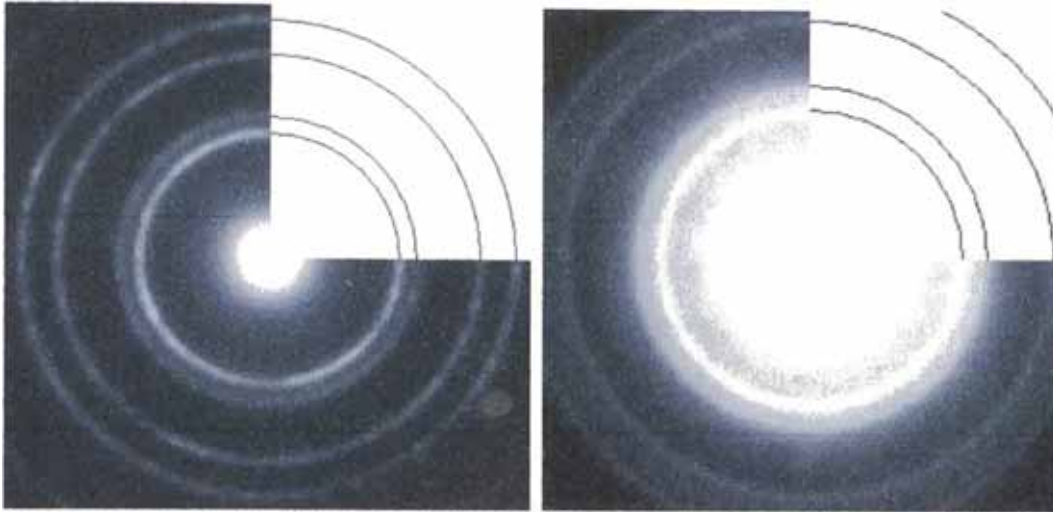


Figura 6-1 Difracción de electrones: patrón de oro (Derecha) nanopartículas preparadas (Izquierda).

Tabla 6-1. Datos teóricos obtenidos para nanopartículas de oro por ED para una estructura cristalina cubica centrada en las caras (fcc).

h k l	111	200	220	311	222	400
111	1	1.15	1.63	1.91	2	2.31
200	0.87	1	1.41	1.66	1.73	2
220	0.61	0.71	1	1.17	1.22	1.41
311	0.52	0.6	0.85	1	1.04	1.21
222	0.5	0.58	0.82	0.96	1	1.15
400	0.43	0.5	0.71	0.83	0.87	1

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Tabla 6-2. Datos experimentales obtenidos para nanopartículas de Au por ED.

r	r1	r2	r3	r4
r1	1.00	1.16	1.59	1.88
r2	0.86	1.00	1.37	1.62
r3	0.63	0.73	1.00	1.18
r4	0.53	0.62	0.85	1.00

Comparando los datos teóricos (ver tabla 6-1) de distancias interplanos para una estructura *fcc* mediante ED y datos experimentales (ver tabla 6-2) son similares, con un margen de error que probablemente se deba a un error propio del instrumento de medición. Lo que indica que todos los patrones corresponden a una estructura cristalina cúbica centrada en las caras (*fcc*), que es la misma estructura cristalina para el oro en material masivo (*bulk*). Esto nos lleva a la conclusión que el primer radio (r_1) del patrón corresponde a la difracción cuyos índices de Miller son [1;1;1], ya que la estructura *fcc* sólo puede difractar cuando los índices de Miller o son todos pares o son todos impares y donde no existe la tema [0;0;0].

6.1 Nanopartículas de oro en medio acuoso.

6.1.1. Método A.

Dado que tenemos reacciones oxidación –reducción de las sustancias, una alta diferencia de potenciales (ΔE) producirá una reacción espontánea con iones metálicos produciendo nanopartículas más pequeñas, como es el caso del NaBH_4 en comparación con otro agente reductor como el ácido ascórbico que tiene una diferencia de potencial óxido reducción (ΔE) menor lo que produce nanopartículas más grandes [33].

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Tabla 6-3. Potenciales estándar en solución acuosa [34].

Semi – reacción	Potencial estándar (V)
$\text{AuCl}_4^- + 3e^- \rightarrow \text{Au} + 4\text{Cl}^-$	+1.002
$\text{BO}_2^- + 6\text{H}_2\text{O} + 8e^- \rightarrow \text{BH}_3^- + 8\text{OH}^-$	-1.242
$\text{AuBr}_4^- + 3e^- \rightarrow \text{Au} + 4\text{Br}^-$	+ 0.854

El boro hidruro de sodio en medio acuoso sufre una reacción de hidrólisis liberando hidrógeno:



Y debido al alto potencial negativo que presenta es un agente reductor muy fuerte y actúa de forma muy rápida por lo que se utiliza una fuerte agitación para poder lograr la homogeneidad de la formación de las nanopartículas, la naturaleza del reductor determina en gran medida la forma, el tamaño y las propiedades eléctricas de las NPs resultantes. La reacción de reducción que tiene lugar es la siguiente:



Una vez formados los átomos metálicos, tiene lugar el proceso de crecimiento de NPs, que todavía no se conoce con detalle. Algunos experimentos, respaldados por cálculos teóricos, sugieren que, en primer lugar, se forman agrupaciones oligoméricas (clusters), que con el tiempo se agregan para formar NPs de carácter metálico, según las siguientes reacciones:



Las nanopartículas son especies “meta estables” debido a su alta relación superficie-volumen en comparación con el material masivo (bulk) y tienen que ser estabilizados termodinámicamente, dado que cinéticamente no son estables debido

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

al movimiento browniano. La estabilización para este método se logró utilizando citrato-trisódico el cual se une por atracción electrostática a la superficie de la nanopartícula [35].

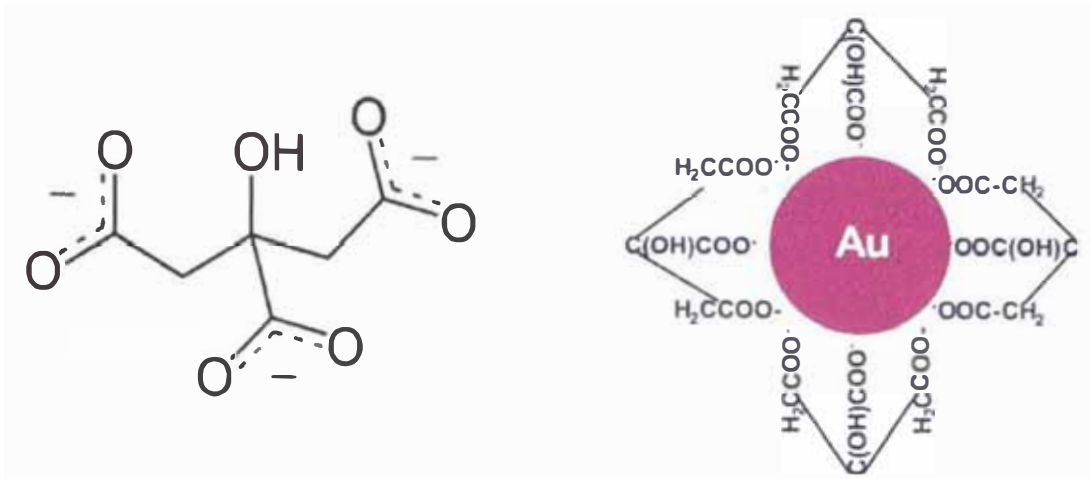


Figura 6-2. Representación esquemática de la estructura de anión de citrato (izquierda). Propiedades de carga y estructura química de nanopartículas de Au al unirse al citrato (derecha) [35].

Las nanopartículas son estables en solución debido a la repulsión electrostática de la carga superficial que poseen, la falta de suficiente cantidad de agente estabilizador o carga en la superficie hará que las partículas formen agregados y posiblemente precipiten.



El ion citrato es estable en medio básico (OH^-) pero en medio ácido (H^+) presenta un equilibrio generando el ácido cítrico lo cual hace que pierda propiedades como estabilizador electrostático en nanopartículas (ver ec. 30), lo que genera una disminución de iones citrato en la superficie de la partícula y en consecuencia la formación de agregados de partículas, mientras tanto a pH básicos, dado que el medio favorece la generación de iones citrato se logra una mejor estabilización electrostática logrando así partículas más definidas, como se muestran en las fotografías TEM (fig. 5-9).

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

La influencia del pH del medio se ve reflejada en la resonancia de plasmones superficiales (SPR) a pH básicos se logra obtener picos más definidos y con mayor intensidad, las nanopartículas presentan menor tamaño y no se encuentran aglomeradas (ver fig. 5-10), dada la estabilización electrostática que presentan. A pH ácidos hay disminución y ensanchamiento del pico de máximo de absorción (ver fig. 5-5), como también hay un desplazamiento hacia longitudes de onda cortas del pico de máximo de absorción, que se debe: al mayor tamaño de las nanopartículas y la aglomeración que se da entre ellas debido a la no muy buena estabilización que presentan, como se aprecia en las imágenes TEM (ver fig. 5-9 y 5-11). Los resultados por DLS mostraron una disminución de tamaño a medida que aumentan el pH (ver fig. 5-6) logrando en la mayoría de los resultados una polidispersidad del 30% que se debe a la violenta reducción del NaBH_4 que logra generar partículas de distintos tamaños y no monodispersas.

Mie [36] demostró teóricamente que la intensidad del pico y de la banda de absorción de plasmones superficiales depende del tamaño y de la forma de las nanopartículas, como también de la constante dieléctrica de los metales y del medio circundante de las mismas. Cuando el tamaño de las partículas aumenta hay un desplazamiento hacia el rojo en el máximo de absorción, los resultados obtenidos experimentalmente coinciden con los estudios teóricos que realizó Mie.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

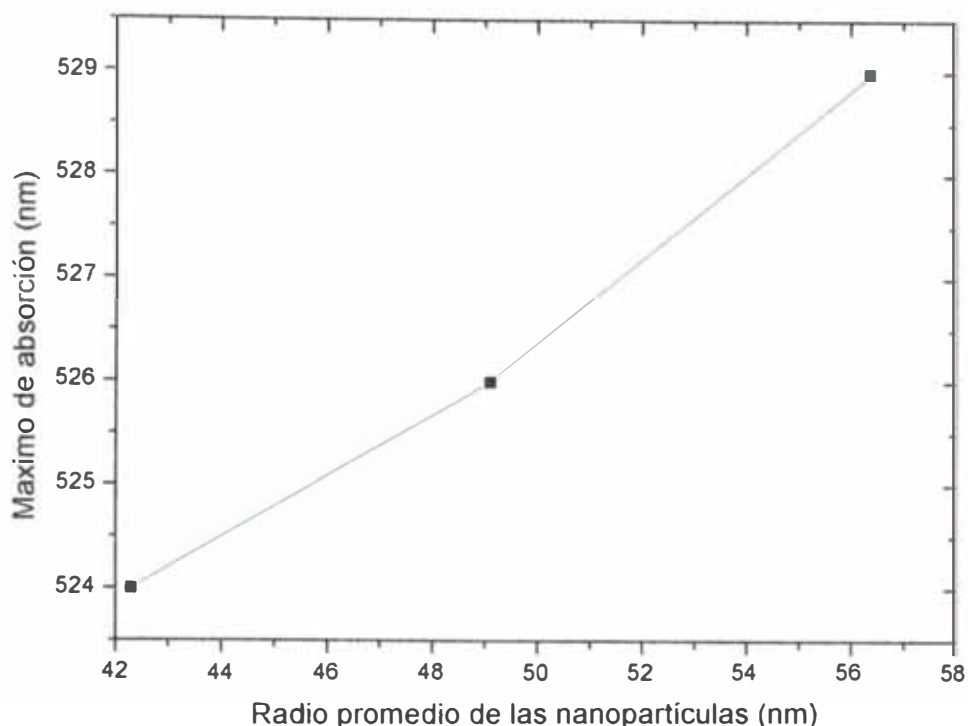


Figura 6-3. Dependencia del máximo de absorción vs radio de las partículas variando el pH del medio.

La influencia del pH cuando se utiliza citrato-trisódico usado como estabilizador muestra cambios apreciables en la resonancia de plasmones superficiales como se muestra en la fig. 5-3 donde hay una disminución de la banda de extinción correspondiente a los plasmones de las partículas, y esto es debido a la agregación que se da entre las partículas, para que la agregación ocurra el potencial zeta (ξ) de la partícula debe reducirse por un desplazamiento de los iones adsorbidos por un adsorbato de carga cero [37]. Cuanto mayor sea la concentración del adsorbato de carga cero, mayor será la reducción del potencial (ξ) y por tanto la barrera potencial que tienen que vencer las partículas será menor dando lugar a la aglomeración de las partículas (ver fig. 5-11). Las fotografías realizadas por TEM muestran que a pH de 4 y 6 (ver fig. 5-9) muestran agregados de partículas, las cuales tienen su efecto en la banda de extinción correspondiente a los plasmones superficiales de las partículas generando una banda más ancha. Mientras que para pH de 8 y 10 las fotografías muestran que no hay ningún tipo de agregados entre las partículas. De modo que con

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

la espectroscopia de absorción Visible se pueden predecir mecanismos de agregación para partículas metálicas a través del ancho de la banda de extinción.

El pH óptimo en la cual se obtuvieron los mejores resultados fueron a pH=8 y pH=10. Es por eso que se trabajo a pH =10, para estudiar los cambios que se presentan en: el tamaño, la forma y la resonancia de plasmones superficiales, a medida que cambiamos la cantidad citrato agregado para la síntesis de nanopartículas, donde se observan que no hay cambios en la intensidad del máximo de absorción correspondiente a la resonancia de plasmones superficiales ni tampoco hay cambios en el ancho del pico por lo cual, podemos deducir que no hay una agregación de partículas. Los cambios en la longitud de onda del máximo de absorción estaría relacionado directamente con el tamaño de las partículas como claramente se muestra en los resultados obtenidos por DLS (ver fig. 5-8). La figura 6-4 muestra la dependencia del tamaño de partículas con el pico máximo de absorción en la cual se muestra un aumento en la longitud de onda a medida que aumenta el tamaño promedio de las nanopartículas.

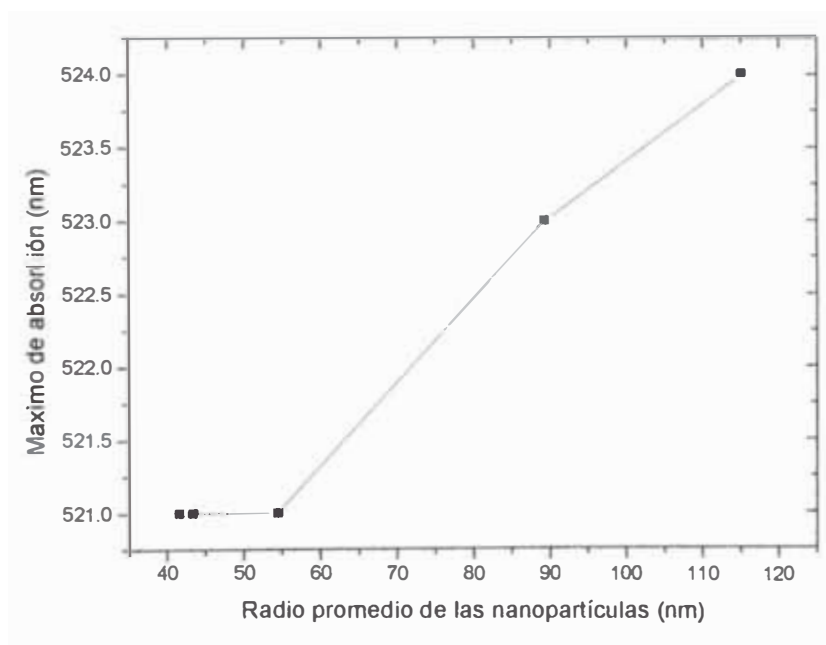


Figura 6-4. Dependencia del máximo de absorción vs radio promedio de las partículas, variando la cantidad de citrato a pH=10.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

La influencia del agente reductor también se ve reflejada en la formación de agregados de aproximadamente 800 nm (ver fig. 5-11) donde la reducción violenta del NaBH_4 tiende a formar agregados de este tipo, cuando no existe una buena estabilización.

6.1.2. Método B.

Para la obtención de nanopartículas por este método se utilizó boro hidruro de sodio (NaBH_4) como agente reductor y CTAB como surfactante, los potenciales de oxido – reducción se muestran en la tabla 6-3.

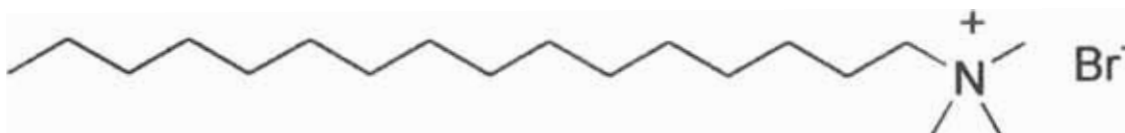


Figura 6-5. Estructura del surfactante Bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB) utilizado en esta síntesis.

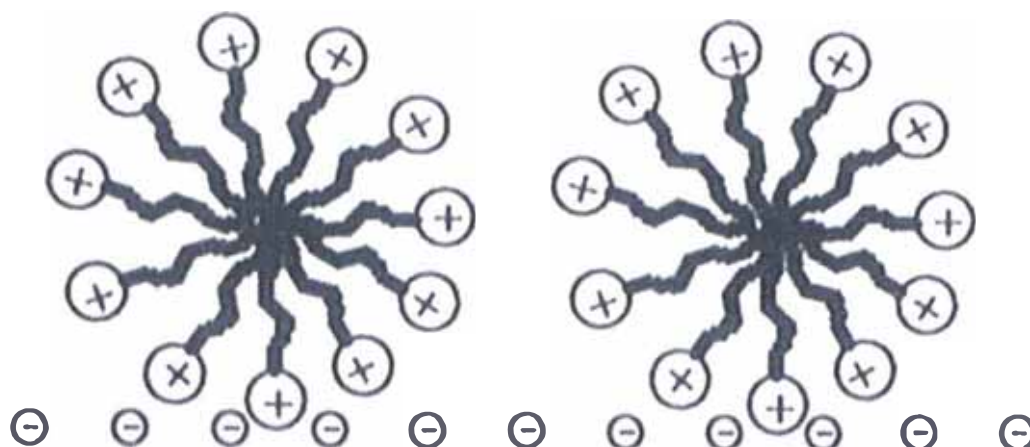
Los complejos tanto de Au(III) como de Au(I) tienen interacciones fuertes con el surfactante catiónico (CTAB) empleado y se acomplejan con él de forma cuantitativa.



En ambas reacciones actúa como agente reductor el borohidruro de sodio (NaBH_4).

La interacción del CTAB con la superficie de oro tiene lugar de manera que el contraion Br^- se encuentra adsorbido sobre la superficie del oro, mientras que el grupo amonio cuaternario cargado positivamente interactúa electrostáticamente con él (ver figura 6-6).

DISCUSIÓN DE RESULTADOS



SUPERFICIE DE ORO

Figura 6-6. Esquema de las diferentes posibilidades de interacción electrostática entre metales y cabeza de grupos de los surfactantes. [38]

Las NPs metálicas presentan una interfase con cargas positivas, debido a un defecto de electrones en los átomos de la superficie que pasan al medio que las circunda, lo que afecta la distribución de los iones cerca de la región interfacial. La carga residual de las NPs genera una capa sobre la misma (capa de Stern), integrada por iones rígidamente unidos a la superficie del metal [39].

Dado la estructura que presenta el CTAB no hay cambios en su estructura por la influencia del pH, pero este factor es importante en la interfase de las partículas, como se muestra en la fig. 6-6 y dado que las partículas poseen una interfase positiva la interacción que se presenta para la estabilización de las mismas son **metal-anión-surfactante**, donde el anión es principalmente Br^- , OH^- y Cl^- presentes en la solución. Los cambios en el pH tendrían influencia en: la resonancia de plasmones superficiales, en el tamaño y forma de las partículas.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

La influencia del pH se ve reflejada en la resonancia de plasmones superficiales de las nanopartículas, el análisis por DLS muestra que el tamaño promedio de las partículas disminuye a medida que aumentamos el pH (ver fig.5-16) debido a que a pH ácido la interfase con cargas positivas de las nanopartículas (capa de Stern), está compuesto por iones OH^- y Cl^- donde la interacción con el surfactante CTAB no es tan buena, formando partículas de mayor tamaño que a pH básico.

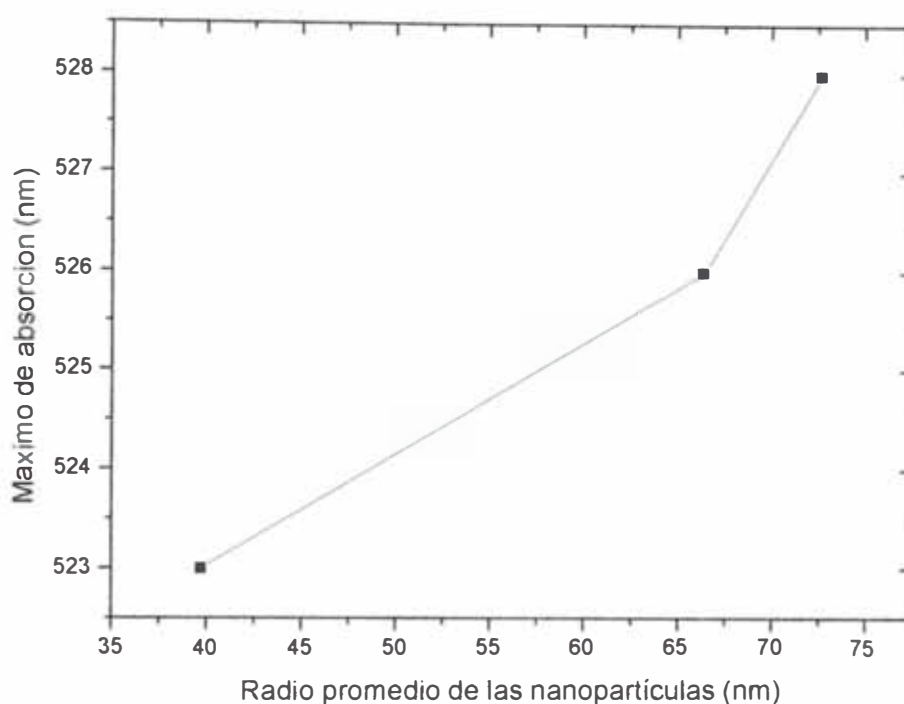


Figura 6-6. Dependencia del máximo de absorción vs radio de las partículas usando CTAB como surfactante a distintos pH.

La fig. 6-6 muestra la dependencia del tamaño de partículas promedio con la longitud de onda del máximo de absorción correspondiente a la resonancia de plasmones superficiales asociada a las nanopartículas de oro, demostrada teóricamente por Mie [36], los resultados por TEM muestran partículas esféricas sin agregación como ocurre en el método A, en la resonancia de plasmones superficiales el pico tiene un desplazamiento hacia el rojo a medida que aumenta el tamaño de la partícula.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

6.2 Nanopartículas de oro en medio orgánico.

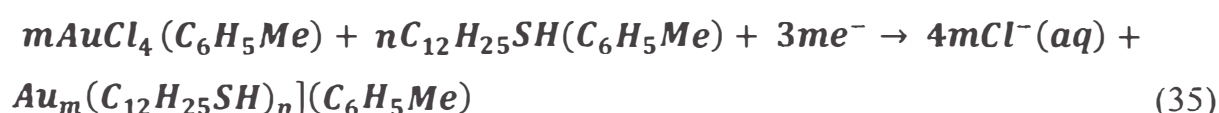
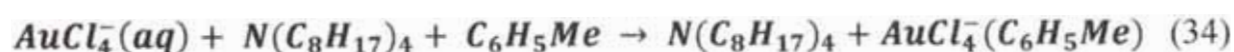
Método C.

Es conocida la reacción de reducción del ión $[\text{AuCl}_4]^-$ a Au metálico empleando NaBH_4 , generándose átomos que actúan como centros de nucleación. Este proceso da lugar a la formación de agregados, cuyo crecimiento continuará con la producción de átomos de oro. El resultado será la precipitación de estos *clusters*, si no existe en el medio un agente estabilizador como los derivados de tioles. En presencia de estas moléculas receptoras ocurre un recubrimiento de la superficie del agregado incipiente, evitando su excesivo crecimiento y la pérdida de sus propiedades coloidales. Esta adsorción ocurre por la formación de enlaces covalentes Au-S, según la ecuación:



La fortaleza de estos enlaces está dada por la alta afinidad química del grupo tiol (base blanda de Pearson) por los átomos de oro (ácido blando).

Las ecuaciones de la reacción química son las siguientes [40]:



La figura 6-8 muestra el esquema de una nanopartícula de Au recubierta con dodecanotiol, sintetizada en el presente trabajo.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

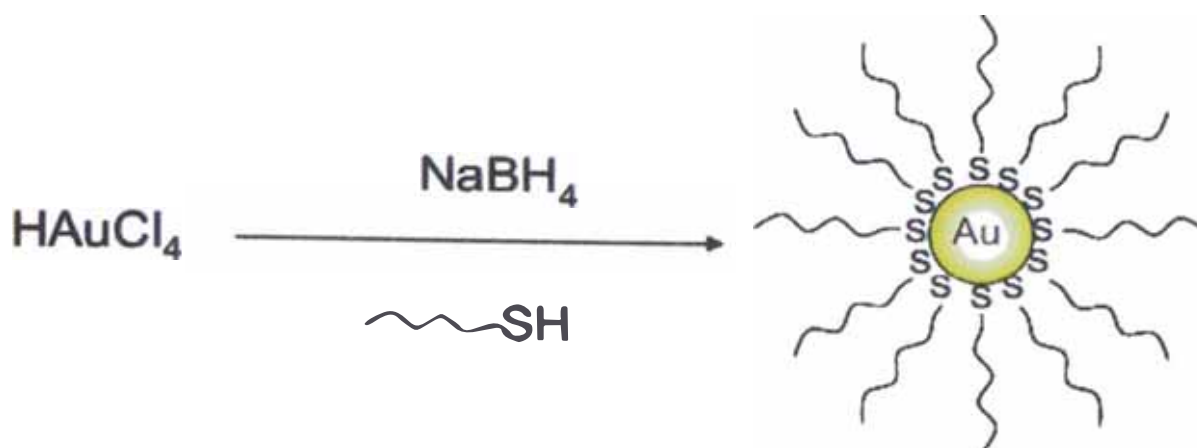


Figura 6-8. Esquema de una nanopartícula de Au recubierta con dodecanotiol.

Son muchos los factores que afectan a la cinética de la reacción química. El tamaño de las partículas, está controlado principalmente por la relación molar de la sal metálica respecto al grupo tiol $\text{AuCl}_4^- : \text{RSH}$ (Au: S en adelante). Otros factores que afectan son la temperatura y agente reductor [41]. El incremento en la cantidad de dodecanotiol produce una disminución del tamaño de las NPs, ya que los clusters metálicos se ven rápidamente recubiertos por el exceso de dodecanotiol presente en la reacción y que impide que continúe el crecimiento de las partículas. Por otra parte, cuanto más rápido se incorpore el reductor a la reacción, la distribución de tamaños de NPs será más estrecha. Por lo tanto, actuando sobre estos parámetros, podemos conseguir un buen control sobre el tamaño de las NPs.

Hemos sintetizado cinco conjuntos de NPs, con relaciones molares Au: S, 4/1, 2/1, 1/1, 1/2 y 1/4 a temperatura ambiente y añadiendo el reductor gota a gota en 4 horas. Las muestras con mayor cantidad de oro, presentan una textura de tipo polvo y exhiben el brillo característico del oro metálico en algunas zonas. Por el contrario, las muestras con mayor proporción de dodecanotiol, son oscuras, prácticamente negras y su textura es como una cera o un betún.

Las nanopartículas de Au se caracterizaron con ED (Difracción de electrones). La fig. 6-1 muestra las imágenes de difracción de electrones para los métodos

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

utilizados. Como ya se comentó anteriormente las NPs de Au presentan una estructura de FCC, al igual que el oro masivo (*bulk*).

Se ha confirmado por microscopía electrónica de transmisión (TEM), la disminución de tamaño, a medida que la cantidad de dodecanotiol se incrementa, como se muestra en la figura 5-23 donde para la relación Au/Tiol: 4/1 tenemos partículas agregadas, mientras que para la relación Au/Tiol: 2/1 tenemos partículas que no se encuentran agregadas con tamaños de 100nm aproximadamente. Para Au/Tiol: 1/1 tenemos partículas de tamaños 60nm mientras que para Au/Tiol: 1/2 tenemos tamaños de 15nm. Estos valores van relacionados directamente al tipo de estabilización que presenta, donde a medida que tenemos poca cantidad de dodecanotiol en la superficie, se tiende a formar partículas de mayor tamaño y en algunos casos se aglomeran como se muestran en las figuras 5-23 y 5-24.

Las NPs de Au protegidas por dodecanotiol poseen una capa externa en la que la carga está localizada y los electrones no pueden oscilar. Esto produce una disminución en el volumen donde los electrones oscilan libremente, dando como resultado una ausencia en la absorción óptica en las nanopartículas. La SPR presenta una fuerte intensidad en partículas estabilizadas electrostáticamente, logrando estar ausente para partículas con estabilización estérica (quimisorción). En la fig. 5-23 se muestra que el pico de máximo de absorción empieza a disminuir hasta desaparecer a medida que se aumenta la concentración del dodecanotiol respecto al Au, lo cual se debe al enlace covalente que existe entre el Au-S (ver ec. 33) y se demuestra por espectroscopia FTIR.

Los resultados de FTIR que se realizaron tanto para el dodecanotiol liquido, que es usado como patrón de comparación y para las nanopartículas secas y en polvo, dando como resultado espectros idénticos (ver fig. 5-26 y 5-27), lo que demuestra que el dodecanotiol forma parte de las nanopartículas. Del mismo modo se hicieron medidas de FTIR para las nanopartículas de Au en ausencia de dodecanotiol sin

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

encontrar ningún pico correspondiente a este compuesto (ver fig. 5-29). Los espectros FTIR de las nanopartículas que se obtuvieron utilizando dodecanotiol al ser comparados con los de la ref. [20], muestran los tres picos característicos que presenta el dodecanotiol (ver tabla 5-3).

Dado que las nanopartículas de Au estabilizadas con dodecanotiol presentan enlace covalente Au-S la SPR muestra una disminución hasta desaparecer por completo, de todo lo mencionado anteriormente podemos decir que las nanopartículas presentan tres tipos de estabilizaciones:

Electrostática	→	para nanopartículas en ausencia de dodecanotiol.
Electroestérica	→	para Au/Tiol: 4/1, 2/1, 1/1.
Estérica	→	para Au/Tiol: 1/2, 1/4.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

6.3 Ventajas y desventajas

Método A y Método B.

Ventajas

- Dado que el agua es un buen solvente para una gran variedad de iones metálicos como también para captar una gran variedad de moléculas (naturaleza polar), la síntesis involucra la preparación de una solución acuosa de una sal de oro seguida de la reducción del metal, constituye un paso simple, por tanto es considerablemente más simple que el método C (multi-step).
- La adición de un agente estabilizador adicional no es requerido, dado que en medio acuoso, las nanopartículas son estabilizadas electrostáticamente en solución.
- El control de la forma puede ser fácilmente efectuada usando micelas apropiadas (el ensamblaje surge espontáneamente de surfactantes adecuados en agua).
- Probablemente la más grande ventaja del procedimiento de síntesis en un sistema acuoso es la bioconjugación de la nanopartículas de oro con el ADN, enzimas, que podrían ser fácilmente acomplejadas.

Desventajas

- Las interacciones iónicas limitan la concentración de las nanopartículas de oro en fase acuosa a niveles muy diluidos, una gran desventaja biológica para la bioconjugación de las nanopartículas.
- El control de la forma y monodispersidad en particular en el protocolo de reducción en medios acuosos no es muy buena.
- Las nanopartículas de oro no son separadas fácilmente de la solución, en forma de polvo, por lo que no puede ser nuevamente redispersado en agua después de ser almacenadas.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Método C

Ventajas

- Un alto grado de control sobre el tamaño, monodispersidad de las nanopartículas de oro y naturaleza química de la superficie de la nanopartícula (vía funcionalización con tioles).
- Pueden ser preparadas altas concentraciones de NPs-Au .
- NPs-Au funcionalizadas pueden ser almacenadas como un polvo, sin sinterización de las partículas.

Desventajas

- El procedimiento es multi-step que involucra independientemente fase transfer de los iones de Au seguido de su reducción y luego ensamblado.
- Formación de bioconjugados con nanopartículas de oro no es posible en un ambiente orgánico.

Capítulo VII

VII. CONCLUSIONES.

- Se sintetizaron y caracterizaron nanopartículas de oro por tres métodos dos acuosos y uno orgánico. Utilizando técnicas de: Visible, ED, TEM, DLS, FTIR. Se ha caracterizados estas nanopartículas esféricas con una estructura cristalográfica de *fcc*, polidispersidad de aproximadamente 30%, y tamaños que varían entre 20-100 nm para los métodos A y B, mientras que para el método C se obtuvieron tamaños que varían entre 5-100nm.
- Se realizó el estudio de resonancia de plasmones superficiales en las nanopartículas de Au, donde se comprobó que ésta depende: del tamaño de las nanopartículas y del tipo de agente estabilizador, que van desde una absorción intensa en nanopartículas estabilizadas electrostáticamente (Método A y B), hasta no presentar ningún pico de absorción (Método C).