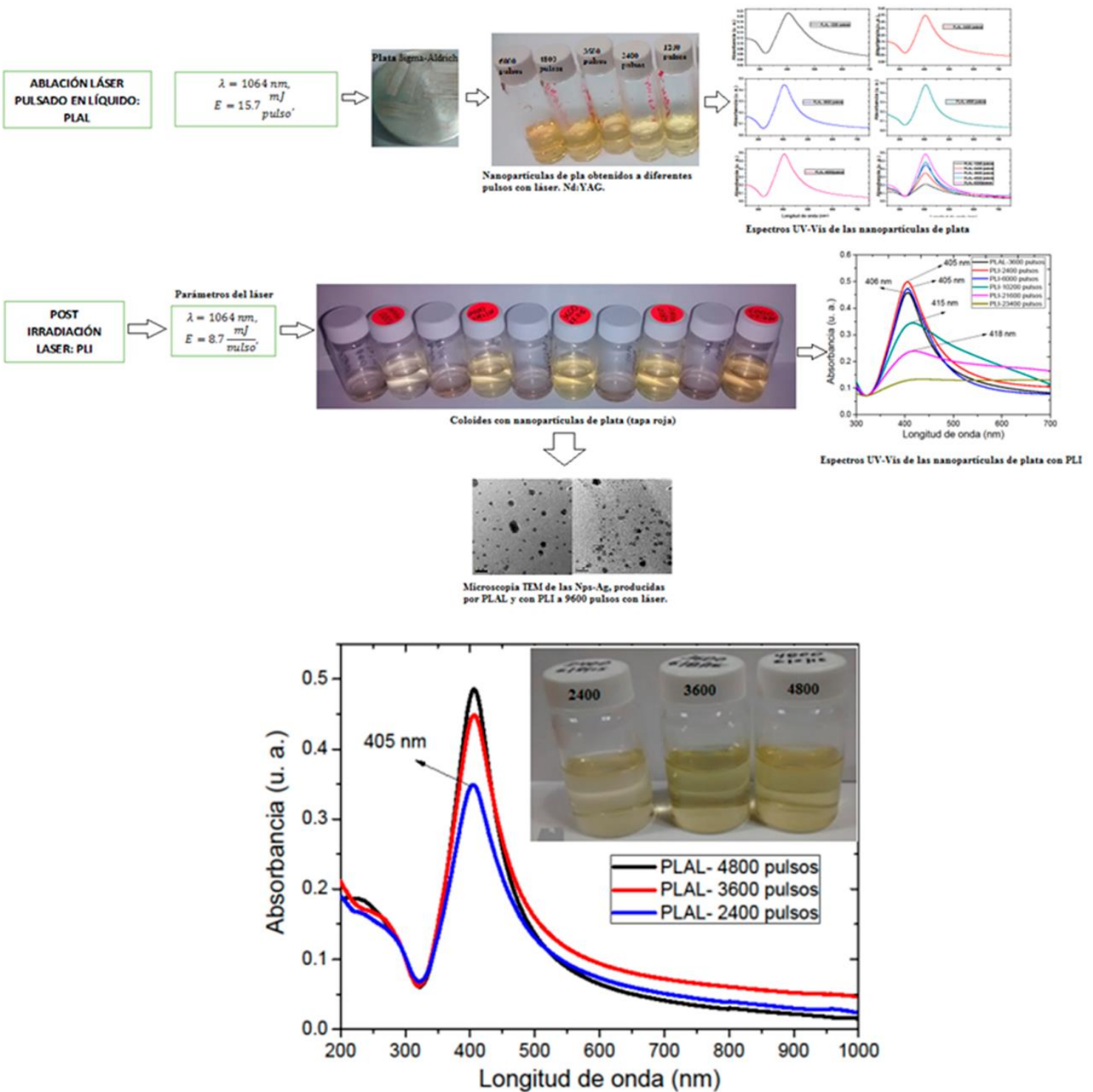


## SÍNSTESIS Y CARACTERIZACIÓN ÓPTICA DE NANOPARTÍCULAS DE ORO Y PLATA



# SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN ÓPTICA DE NANOPARTÍCULAS DE ORO Y PLATA



<p><b>Nombres: Jesus Manuel</b> <b>Apellidos: Rivera Esteban</b></p> <p><b><u><a href="mailto:jriveraesteban@hotmail.com">jriveraesteban@hotmail.com</a></u></b> <b><u><a href="mailto:jgiancolli.61@gmail.com">jgiancolli.61@gmail.com</a></u></b> <b><u><a href="mailto:jrivera@unat.edu.pe">jrivera@unat.edu.pe</a></u></b></p> <p><b>Claro: 940438528</b> <b>Entel: 904246414</b></p>	 <p><b>CFP0218</b></p>
---	--

**Pampas – Tayacaja**

**2024**

# SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN ÓPTICA DE NANOPARTÍCULAS DE ORO Y PLATA

© **Jesus Manuel Rivera Esteban**

<https://orcid.org/0000-0002-1790-6955>

© Universidad Nacional Autónoma de Tayacaja Daniel Hernández Morillo (UNAT) - Fondo Editorial.

Dirección: Bolognesi N° 416, Tayacaja, Huancavelica -Perú

[info@unat.edu.pe](mailto:info@unat.edu.pe)

Telf: (+51) 67 -990847026

Web: <https://unat.edu.pe/>

Primera edición digital: Agosto 2024

Libro digital disponible en <https://fondoeditorial.unat.edu.pe>

Hecho el Depósito Legal en la Biblioteca Nacional del Perú

N° 202408037

ISBN: 978-612-5123-28-2

No está permitida la reproducción total o parcial de este libro, su tratamiento información, la transmisión de ninguna otra forma o por cualquier medio, ya sea electrónico, mecánico, por fotocopia, por registro u otros métodos, sin el permiso previo y por escrito de los titulares del copyright.

## INDICE

Introducción.....	11
Capítulo I: Nanopartículas.....	14
Capítulo II: Nanopartículas.....	42
Capítulo III: Nanopartículas.....	49



*La investigación, su esencia y arte.*

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1. Copa romana de Lycurgus. El color verde es cuando la fuente está dentro de la copa y color rojo cuando se ilumina desde afuera, se debe a la presencia de AuNPs y AgNPs (Barber, 2007).

Figura 1.2. Representación esquemática del fenómeno de confinamiento cuántico. (Echevarria, 2015).

Figura 1.3. Esquema del desplazamiento de carga electrónica en una nanopartícula esférica metálica en respuesta a una onda incidente, con el campo eléctrico polarizado. Adaptado de Lu X. (2009).

Figura 1.4. Técnicas de síntesis de nanomateriales. Adaptado de Roucoux, A., et al., (2002).

Figura 1.5. Esquema de los mecanismos principales de la ablación fototérmica. Adaptado de Fiorucci, (2015).

Figura 1.6. Representación esquemática de los efectos de la absorción de un haz láser de alta potencia.

Figura 1.7. (a) Esquema experimental de la producción de coloides con AuNPs por la técnica PLAL. (b) Modificación de las nanopartículas debido a la posterior irradiación posterior del coloide, técnica denominada PLI, (Tsuji, et al., 2012).

Figura 1.8. Mecanismo de formación de nanopartículas de plata a partir de la reducción química en disolución de la sal  $\text{AgNO}_3$  (Monge, 2014).

Figura 1.9. La Química como Ciencia central para el desarrollo de disciplinas como la investigación en materiales y la Biotecnología. La Ciencia de los Materiales, que está basada en campos de investigación de la Química Clásica y en tecnologías de ingeniería, ha conducido a enormes avances en la fabricación de avanzados materiales modernos hechos a medida.

Figura 1.10. Tamaño de nanopartículas en relación con otros objetos biológico.

Figura 1.11. Tipos y tamaños relativos de nanopartículas en comparación con elementos familiares.

Figura 1.12. Nanopartículas de plata en estado coloidal, obtenidas por la técnica de reducción química. Laboratorio de CCADET-UNAM.

Figura 1.13. Imagen de los coloides con AgNPs obtenidas por la técnica PLAL, a 2400, 3600 y 4800 pulsos.

Figura 1.14. Imagen de las AgNPs generadas a 3600 pulsos (color amarillo), coloide con PLI a 9600 pulsos (color melón). Después de doce días se observa el color blanco, es probable la existencia de micropartículas de plata.

Figura 1.15. Nanopartículas azules obtenidas por el método de síntesis química.

Figuras 1.16. Coloides con AgNPs, obtenidas a 4800 pulsos, que fueron expuestas a luz blanca.

Figura 1.17. Nanopartículas de oro en estado coloidal, obtenidas por la técnica de Ablación Láser Pulsada en Agua. Laboratorio de Óptica y Láseres de la Universidad Nacional de Trujillo – Perú. CCADET-UNAM.

Figura 2.1. Esquema simplificado del efecto fotoacústico<sup>1</sup>.

Figura 2.2. Señal fotoacústica de una muestra con una concentración de 0.854 mg/l de AuNPs, se observa el tiempo de arribo, el primer máximo y el primer mínimo, a partir del cual se puede obtener el voltaje pico-pico ( $V_{pp}$ ).

Figura 2.3. Diseño del montaje experimental utilizado para la detección de las señales fotoacústicas de los coloides con AuNPs.

Figura 2.4. Equipo de absorción atómica del Laboratorio de Química Instrumental, de la Universidad Nacional de Trujillo.

Figura 2.5. Fotografía de la disposición del equipo láser con la consola de control y la ubicación de la muestra, para generar AgNPs en agua desionizada. Equipo completo.

Figura 2.7. STEM (*Scanning Transmission Electron Microscopy*), marca JEOL modelo JEM 2010F, 200 KV de voltaje de aceleración.

**Figura 3.1.** Efecto de la irradiación láser. Un coloide (concentración de 0.17 mg/l) sintetizado por PLAL, con radiación 1064 nm (-), es modificado por PLI (-), con longitud de 532 nm. Se indica la densidad óptica y el ancho de banda a media altura del pico (FWHM) relacionado con el plasmón de superficie.

Figura 3.2. Efecto de la irradiación láser. Un coloide (concentración de 0.346 mg/l) sintetizado por PLAL, con radiación 1064 nm (-), es modificado por PLI (-), con longitud de 532 nm. Se indica la densidad óptica y el ancho de banda a media altura del pico (FWHM) relacionado con el plasmón de superficie.

Figura 3.3. Efecto de la irradiación láser. Un coloide (concentración de 0.512 mg/l) sintetizado por PLAL, con radiación 1064 nm (-), es modificado por PLI (-), con longitud de 532 nm. Se

---

<sup>1</sup> Tomado del "I Foro Internacional de Nanotecnología. Huancayo Perú, diciembre del 2016".

indica la densidad óptica y el ancho de banda a media altura del pico relacionado con el plasmón de superficie (FWHM).

Figura 3.4. Efecto de la irradiación láser. Un coloide (concentración de 0.683 mg/l) sintetizado por PLAL, con radiación 1064 nm (-), es modificado por PLI (-), con longitud de 532 nm. Se indica la densidad óptica y el ancho de banda a media altura del pico relacionado con el plasmón de superficie (FWHM).

Figura 3.5. Efecto de la irradiación láser. Un coloide (concentración de 0.854 mg/l) sintetizado por PLAL, con radiación 1064 nm (-), es modificado por PLI (-), con longitud de 532 nm. Se indica la densidad óptica y el ancho de banda a media altura del pico relacionado con el plasmón de superficie (FWHM).

Figura 3. 6. Absorbancia máxima de los coloides con AuNPs con irradiación (PLI), en función de su concentración, la tendencia es lineal, con un coeficiente de Pearson de 0.9964.

Figura 3.7. Respuesta del osciloscopio digital Tektronix DPO 3054 500 MHz, de la señal fotoacústica de AuNPs. Las mediciones presentadas, son el promedio de 16 señales.

Figura 3. 8. Espectros comparativos de la respuesta fotoacústica de los coloides con AuNPs en función del tiempo para cinco muestras con concentraciones diferentes: (a) Muestras producidas por la técnica PLAL.

Figura 3.9. Espectros comparativos de la respuesta fotoacústica de los coloides con AuNPs n función del tiempo para cinco muestras con concentraciones diferentes: (b) muestras con PLI ( $\lambda = 532$  nm, 25,8 mJ/p). El sistema experimental se muestra en la Figura. 3.10, del presente texto.

Figura 3.10. Voltaje pico-pico de la señal PA en función de la concentración de muestras con PLI.

Figura 3.11. (a) Depósito de 3 ml de volumen, utilizado para irradiar (PLI).

Figura 3.11. (b). Interacción láser - coloide, se observa la pluma del plasma

Figura 3.12. Efecto del número de pulsos en el espectro de absorción de los coloides con AgNPs. Se sintetizaron coloides al considerar; 1200, 2400, 3600, 4800 y 6000 pulsos.

Figura 3.13. Efecto de la irradiación láser (PLI). (-) coloide referencia obtenido al 600 pulso láser (PLAL), (-) coloide obtenido después de la irradiación láser (PLI) al considerar 2400 y 6000 pulsos láser.

Figura 3.14. Efecto de la posterior irradiación láser (PLI). (-) coloide referencial obtenido al considerar 1200 pulso láser (PLAL). Se indica el número de pulsos considerados para la técnica PLI.

Fig. N° 3.15. Efecto de la irradiación láser (PLI). (-) coloide referencia obtenido al considerar 2400 pulsos láser (PLAL). Se indica el número de pulsos considerados para la técnica PLI.

Figura 3.16. Efecto de la irradiación láser (PLI). (-) coloide referencia obtenido al considerar 3600 pulsos láser (PLAL). Se indica el número de pulsos considerados para la técnica PLI.

Figura 3.17. Efecto de la irradiación láser (PLI). (-) coloide referencia obtenido al considerar 3600 pulsos láser (PLAL), (-) coloide irradiado a 10800 pulsos por la técnica PLI.

Figura 3.18. Efecto de la irradiación láser (PLI). (-) coloide referencia obtenido al considerar 2400 pulsos láser (PLAL), (-) coloide irradiado a 9600 pulsos por la técnica PLI.

Figura 3.19. Las micrografías corresponden a una muestra única obtenido al considerar 3600 pulsos láser (PLAL) y 9600 pulsos PLI.

Figura 3.20. Efecto de la irradiación láser (PLI). (-) coloide referencia obtenido al considerar 4800 pulsos láser (PLAL). Se indica el número de pulsos considerados para la técnica PLI.

Figura 3.21. Micrografía del coloide producida por PLAL a 4800 pulsos y con PLI a 9600 pulsos: (a) Se observan un elipsoide con razón de aspecto igual a 1.6 y esferas con diámetros de 4, 5 y 9 nm aproximadamente. (b). Esferas de diámetro 4, 5 y 9 nm aproximadamente (barra igual 20 nm).

Figura 3.22. Efecto de la irradiación láser (PLI). (-) coloide referencia obtenido al considerar 6000 pulsos láser (PLAL). Se indica el número de pulso considerados para la técnica PLI.

Figura 3.23. Espectro de absorción de coloides con AgNPs preparado por la técnica PLAL con pulsos láser de 2400, 3600 y 4800. En la parte superior derecha se muestran los coloides con AgNPs.

Figura 3.24. Espectro de absorción de los coloides con AgNPs, correspondientes a las coloides preparadas de acuerdo a lo descrito en el ítem 1, y generados a 2400, 3600 y 4800 pulsos con láser.

Figura 3.25. Espectro de absorción de los coloides con AgNPs, correspondientes a las coloides preparadas de acuerdo a lo descrito en el ítem 2, generados a 2400, 3600 y 4800 pulsos con láser.



Figura 3.26. Espectro de absorción de los coloides con AgNPs, correspondientes a los coloides preparados de acuerdo a lo descrito en el ítem 3, y generados a 2400, 3600 y 4800 pulsos con láser.

Figura 3.26. Espectro de absorción de los coloides con AgNPs, correspondientes a los coloides preparados de acuerdo a lo descrito en el ítem 3, y generados a 2400, 3600 y 4800 pulsos con láser.

Figura 3.27. Espectro de absorción de los coloides con AgNPs, correspondientes a las coloides preparadas de acuerdo a lo descrito en el ítem 4, y generados a 2400, 3600 y 4800 pulsos con láser.

Figura 3.28. Espectro de absorción de los coloides con AgNPs, preparado por la técnica PLAL con 4800 pulsos láser, (Tabla N° 1, 4ta. Columna). En la parte superior derecha se observan los coloides y que presentan diferentes colores.

Figura 3.29. Micrografía STEM, para muestra generada con 4800 pulsos láser, semillas de AgNPs triangulares, sembradas en AgNPs esféricas.

Figura 3.30. Micrografía STEM de nanopartículas A3, observada en la misma muestra con perfil triangular aproximadamente 62 nm de lado.

Figura 3.31. Micrografía STEM. Se observa un cúmulo de nanopartículas, aparentemente esféricas, pero se aprecia detalles de facetamiento en varias de ellas.

Figura 3.32. La micrografía STEM, muestra una nanopartícula tipo bipirámide, con aproximadamente 60 nm de lado.

Figura 3.33. Micrografía STEM, muestra AgNPs coexistiendo diferentes geometrías.

Figura 3.34-a. Micrografía de AgNPs en proceso de coalescencia, nanopartículas con lados rectos.

Figura 3.34-b. Micrografía de AgNPs en proceso de coalescencia, nanopartículas esféricas.

## INDICE DE TABLAS

Tabla No. 3.1. Densidad óptica, ancho de banda (FWHM) y máxima absorbancia de los espectros de los coloides con AgNPs, corresponde a la Figura 3.11.

Tabla No. 3.2. Densidad óptica, ancho de banda del plasmón (FWHM) y máxima absorbancia, de los espectros de absorción correspondientes al coloide producido por la técnica PLAL (al considerar 600 pulsos del láser) y a la modificación del mismo debido a la irradiación láser (PLI), con 1200 pulsos y 6000 pulsos.

Tabla No. 3.3. Densidad óptica, ancho de banda del plasmón (FWHM) y máxima absorbancia, de los espectros de absorción obtenidos al considerar 1200 pulsos para la síntesis (PLA) y posterior irradiación a 4800, 8400, 9600, 12000 y 16800 pulsos para la irradiación del coloide (PLI).

Tabla 4.4. Densidad óptica, ancho de banda del plasmón (FWHM) y máxima absorbancia, de los espectros de absorción obtenidos al considerar 2 400 pulsos para PLAL y 3 600, 7 200, 9 600, 15 600 y 16 800 pulsos láser para PLI.

Tabla 3.5 Densidad óptica, ancho de banda del plasmón (FWHM) y la máxima absorbancia, de los espectros de absorción de los coloides obtenidos al considerar 3600 pulsos para PLAL y 2400, 6000, 10200, 21600 y 23000 pulso para PLI.

Tabla 3.6. Espectros de absorción de los coloides con AgNPs producida con 4800 pulsos y luego post irradiada a 7200, 9600, 12000, 13200 y 16800 pulsos con láser.

Tabla 3.7. Densidad óptica, ancho de banda del plasmón (FWHM) y máxima absorbancia, de los espectros de absorción del coloide obtenido con 6000 pulsos para PLAL y 6000, 7200, 9600, 10200 y 12000 pulsos láser para PLI.

## Introducción

La Nanociencia es el estudio de los fenómenos y la manipulación de materiales a escala nanométrica y la nanotecnología se define como el diseño, caracterización y aplicación de estructuras, dispositivos y sistemas complejos mediante el control de la forma, el tamaño y las propiedades de la materia a escala nanométrica (G. M. Uribe, 2007). Así estas dos disciplinas emergentes tienen un elevado carácter multidisciplinar con especial relevancia científica y social.

Los antecedentes en el uso de la nanotecnología fueron con fines artísticos y tenían un carácter eminentemente empírico estas son el punto de partida actual para el desarrollo de nanomateriales, como ejemplo citamos la famosa copa de Bronce de Lycurgus, que data del siglo IV d. C. y que posee vidrio coloreado cuya propiedad es porque dispersa luz verde y transmite luz roja, debido a que contiene nanopartículas metálicas de unos 5 -50 nm que son una aleación de plata y oro, (Barber, 2007).

El método de reducción química es una de las más frecuentes utilizado para la preparación de soluciones coloidales de metales. Consiste en la reducción de una sal del metal mediante un reductor químico. La naturaleza del reductor determina en gran medida la forma, el tamaño y las propiedades eléctricas de las partículas resultantes, por lo tanto, su elección dependerá de la aplicación ulterior de las nanopartículas obtenidas, (Sánchez – Cortez, 2004). Pero los coloides producidos por el método químico están generalmente contaminados con los subproductos residuales tales como iones y agentes reductores Liang, C. et al., (2004), describen el método de ablación con láser para preparar nanopartículas metálicas (MNPs) en soluciones utilizando el láser con parámetros definidos Kabashin et al., (2003) describen las ventajas de este método incluyen la relativa simplicidad del procedimiento y la ausencia de reactivos químicos en la preparación final.

Actualmente, la técnica de Ablación Láser Pulsada en Líquidos (PLAL) es ampliamente utilizada para la generación de nanopartículas (NPs), debido a que no genera residuos tóxicos y además las superficies de las NPs se encuentran ligadas, lo cual permite la posterior funcionalización con moléculas de interés particular para el investigador. La técnica PLAL, está ganando un creciente interés gracias a una serie de ventajas prometedoras, que incluyen: la sostenibilidad ambiental, de fácil montaje experimental, que se producen completamente libre de contaminantes no deseados o reactivos de síntesis peligrosas y fueron estudiadas por Amendola y Meneghetti (2013), Nikov et al., (2013), Dell’Aglío et al., (2015), que consiste

básicamente en hacer incidir un láser de alta potencia de manera pulsada sobre una superficie de un blanco sólido, sumergido en un medio líquido, estos trabajos se complementan con los desarrollados por, Elsayed et al., (2013) y Hisham et al., (2012), quienes afirman, por ejemplo, que si la energía del pulso láser y el grado de focalización son los adecuados, la densidad de energía depositada sobre el blanco puede ser lo suficiente para elevar la temperatura en varios miles de grados centígrados y evaporar el metal del blanco hasta llevarlo al estado del plasma, dicho plasma se propaga en dirección perpendicular a la superficie del blanco.

Este trabajo, está principalmente motivado por nuestro interés en comprender, controlar, reconfigurar la morfología y conocer la respuesta plasmónica de las NPs del oro y de la plata; así las nanopartículas de oro (AuNPs) exhiben propiedades físicas y químicas, que son intrínsecas a su tamaño nanométrico, una de las aplicaciones es en técnicas fototérmicas activadas por láser pulsado (Bellucci, S., 2008), además las nanopartículas de plata (AgNPs) debido a sus propiedades físicas y químicas únicas, se utilizan ampliamente en productos antibacterianos y médicos, otro uso es en catalizadores y biosensores, (Liu, J. y Jiang, G., 2015).

El Premio Nobel Richard Feynman (Figura 1), en su conferencia con visión de futuro **There is plenty of room at the bottom** (Hay mucho espacio al fondo), inspiró los conceptos para la investigación sobre la Nanotecnología. Aunque el término Nanotecnología no había aparecido aún en el horizonte, Feynman dijo: *“What I want to talk about is the problem of manipulating and controlling things on a small scale... What I have demonstrated is that there is room—that you can decrease the size of things in a practical way... I will not discuss how we are going to do it, but only what is possible in principle... We are not doing it simply because we haven't yet gotten around to it”* (De lo que quiero hablar es del problema de manipular y controlar cosas a pequeña escala... Lo que he demostrado es que hay espacio que puedes reducir el tamaño de las cosas de una manera práctica... No voy a discutir cómo vamos a hacerlo, solo que es posible, en principio... No lo estamos haciendo simplemente porque aún no hemos llegado a hacerlo). Cuatro décadas más tarde los científicos han aprendido que la manipulación de átomos, moléculas y agrupaciones sobre superficies es factible y que la nueva física fundamental gobierna las propiedades de los nanoobjetos. Siguiendo la visión de Feynman pueden emplearse átomos y moléculas como unidades de construcción para uniones de “abajo hacia arriba” para la fabricación de arquitecturas de dimensiones nanométricas.

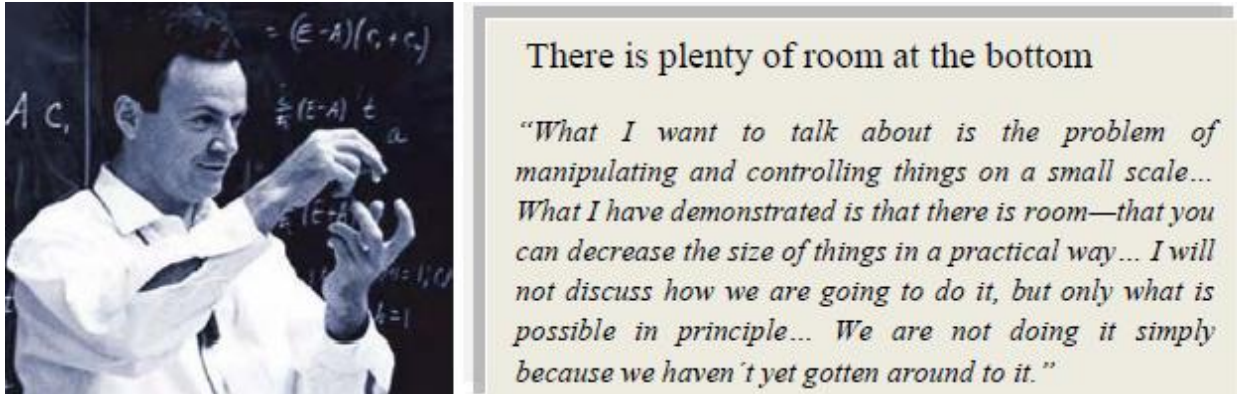


Figura 1. Richard Feynman, Premio Nobel de Física en 1965.

Para estudiar los efectos de los parámetros del láser en la síntesis de los coloides y la características de las nanopartículas obtenidas, tales como: tamaño, distribución de tamaño, concentración y la morfología, se utilizaron varias técnicas: fotoacústica (PA), espectroscopia ultravioleta visible (UV-Vis), Espectroscopia de Absorción Atómica (AAS; *Atomic Absorption Spectrometer*), Dispersión Dinámica de la Luz, (DLS; *Dynamic Light Scattering*), y Microscopía Electrónica de Transmisión STEM (*Scanning Transmission Electron Microscopy*).

El presente trabajo, está organizada en 3 capítulos: Capítulo I. Nanopartículas, Capítulo II. Técnicas de Caracterización y Capítulo III. Resultados, también se presentan las referencias bibliográficas y se adjuntan un apéndice y un anexo, respectivamente.

*La investigación, su esencia y arte.*

## CAPITULO I

### Nanopartículas

Las nanopartículas se definen como agregados aislados de átomos y que presentan interesantes propiedades físicas y químicas que difieren considerablemente del metal en bulto del cual se forman, (Friederici M., 2013). Estas nuevas propiedades dan lugar a nuevas aplicaciones en diversas áreas tecnológicas.

Las nanopartículas metálicas han atraído la atención de los científicos desde la antigüedad debido a sus propiedades ópticas únicas dependientes de la forma y del tamaño de las mismas. Las propiedades ópticas de las nanopartícula metálicas entre ellas de Ag, Au y Cu fueron aprovechadas por los romanos en obras de arte decorativas tan antiguas como la copa de Lycurgus (Barber, 2007) (Figura 1.1). Pero no fue hasta hace aproximadamente 100 años cuando se comenzó con la experimentación de estas nanoestructuras, después de que Faraday realizara el primer experimento en el que sintetizó coloides de oro puro por reducción química de una solución de cloruro de oro, (Freestone, I. et al., 2007).

Desde hace dos décadas aproximadamente, ha ocurrido la imparable miniaturización de los componentes electrónicos como predijo Moore, G. en el año 1965, reportados en el artículo de Mallick E. (2006) y en el libro de Nanociencias: La Revolución Invisible de Joachim C. y Plévert L. (2014). Por lo que sin duda la nanotecnología ha generado cambios notables en ciencia y tecnología a nivel mundial. Takeuchi, N. (2013), reportó sobre los sistemas de baja dimensionalidad y que sus propiedades han atraído la atención de los científicos, debido a que aparecen nuevos fenómenos físicos interesantes, y que tienen aplicaciones en áreas tan diversos como las telecomunicaciones, la computación cuántica y la electrónica.



Figura 1.1. Copa romana de Lycurgus. El color verde es cuando la fuente está dentro de la copa y color rojo cuando se ilumina desde afuera, se debe a la presencia de AuNPs y AgNPs (Barber, 2007).

### **Propiedades de las nanopartículas metálicas.**

Cuando las dimensiones de los materiales se reducen hasta la escala nanométrica, aparecen dos fenómenos importantes, (Bréchnignac, C. et al., 2008):

#### ***Alta relación superficie/volumen***

El número de átomos que contiene la nanopartícula en su superficie es mayor en comparación con el número de átomos en el interior de la misma. Esta propiedad hace que sean mucho más reactivas lo que hace que tiendan a agregarse unas con otras para disminuir su energía superficial. A la hora de trabajar con nanopartículas es importante contar con métodos que disminuyan este efecto como puede ser la funcionalización.

#### ***Confinamiento cuántico.***

Se produce un incremento en el espaciado entre los niveles de energía electrónicos al disminuir el tamaño de la partícula. Al reducirse el espacio para el movimiento de los electrones, sus propiedades electrónicas cambian drásticamente dando lugar a nuevas aplicaciones de gran interés.

De acuerdo con la Teoría de Bandas (El Sayed, M. 2001) en el oro en estado masivo, los electrones que se encuentran en la banda de conducción están altamente deslocalizados (no confinados), debido a que los niveles energéticos están muy próximos entre sí, dotando a estos electrones de la capacidad de absorber radiación electromagnética en multitud de rangos de energía. Sin embargo, esta propiedad cambia cuando se reduce el tamaño de partícula hasta la escala nanométrica, debido a que los electrones superficiales sufren un confinamiento cuántico (Figura 1.2). Este efecto ocurre cuando la longitud de onda asociada a estos electrones es del mismo orden que el tamaño de la partícula (longitud de onda de De Broglie), ya que, en este punto, las partículas se comportan como cajas de potencial cuánticas, donde los electrones quedan atrapados.

El cambio en las propiedades físicas de los materiales al reducir su tamaño se puede explicar mediante el estudio de los niveles electrónicos de una partícula. Por lo tanto, la estructura de bandas que refleja la situación del material masivo, cambia hacia un conjunto de estados discretos al disminuir drásticamente las dimensiones de las partículas, como se ilustra en la Figura 1.2. El hecho de que la estructura de bandas inicial se modifique conlleva a profundas modificaciones en aquellas propiedades físicas que dependen de los electrones, como son las propiedades ópticas, magnéticas o de conducción.

La longitud de onda y la intensidad del plasmón de superficie (SPR, “*Surface Plasmon Resonance*”) dependen del material, forma y tamaño de las NPs, así como de la distancia relativa entre ellas y de las propiedades ópticas del medio que las rodea (Inasawa y Yamaguchi, 2005). Metales como el Au, Ag, Cu y los metales alcalinos, se caracterizan por una SPR en la región visible del espectro electromagnético. Por el contrario, los metales de transición se caracterizan en general por una SPR en el ultravioleta (UV).

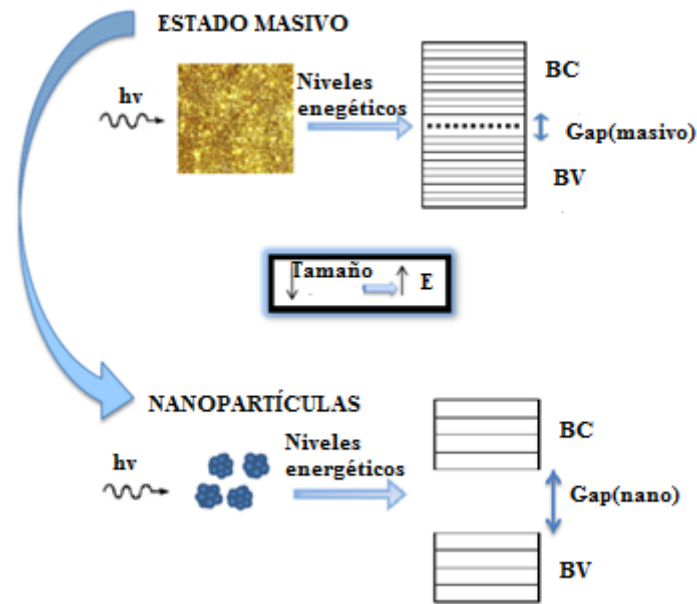


Figura 1.2. Representación esquemática del fenómeno de confinamiento cuántico. (Echevarria, 2015).

La consecuencia directa de la disminución del tamaño de partícula, es un aumento del salto energético “*gap*” entre estados energéticos consecutivos hasta un tamaño crítico, donde los niveles energéticos toman valores discretos. En resumen, cuanto menor es el espacio en el que está permitido el movimiento de los electrones, más grande es la separación energética entre las energías permitidas de los diferentes tipos de movimiento debido al confinamiento cuántico, (Daniel, M. C., Astruc, 2004)

### ***Propiedades ópticas.***

Las nanopartículas de metales nobles, se caracterizan por la SPR, causante de las propiedades ópticas y fototérmicas (Bréchnac, C., 2008). La SPR consiste en una oscilación colectiva de los electrones de conducción dentro de las nanopartículas cuando éstas son excitadas con luz



(radiación electromagnética). La naturaleza de la banda SPR se puede explicar con base en la teoría de Mie, (Mie, G. 1908).

Cuando una nanopartícula metálica es expuesta a la luz, el campo electromagnético alternante de la luz incidente interacciona con la partícula e induce una oscilación colectiva de los electrones libres del metal (electrones de la banda de conducción) lo que se traduce en la absorción de radiación electromagnética por parte de las nanopartículas (Cruz, 2012).

La oscilación de los electrones origina una distribución de carga en las nanopartículas, lo cual ocasiona una fuerza restauradora.

En el caso de nanopartículas esféricas menores a 10 nm, la oscilación dipolar está en resonancia con la radiación incidente a una frecuencia específica que depende del tamaño de las nanopartículas y del medio que las rodea (Figura 1.3). La longitud de onda o color a la que se obtiene dicha resonancia se la conoce como resonancia plasmónica (Cao, 2004).

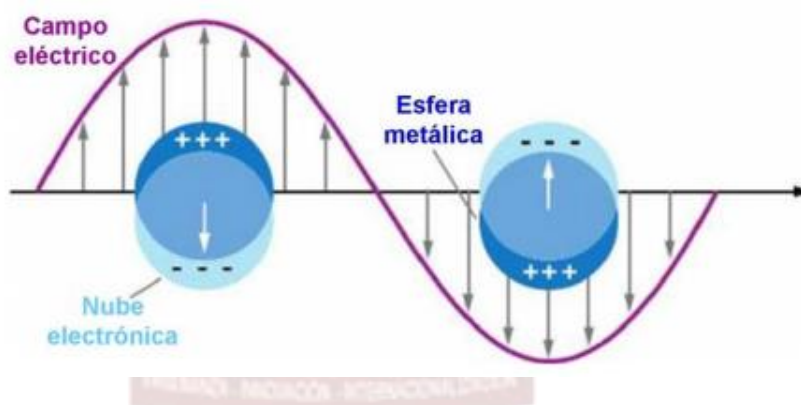


Figura 1.3. Esquema del desplazamiento de carga electrónica en una nanopartícula esférica metálica en respuesta a una onda incidente, con el campo eléctrico polarizado.

Adaptado de Lu X. (2009).

El campo eléctrico de la radiación electromagnética induce la formación de un dipolo en la nanopartícula creándose una fuerza restauradora en la nanopartícula que intenta compensar ese efecto, resultando en fenómeno de resonancia a una longitud de onda que les confiere el color característico a las disoluciones coloidales de nanopartículas de metales nobles, descritos ampliamente por Wang, Y. et al., (2011). Por otro lado, Miramontes, O. y Volke, K. (2013) reportaron que la respuesta óptica de las nanopartículas metálicas se debe al fuerte acoplamiento de la luz con los electrones libres de las mismas a través de los plasmones de superficie, estas resultan del desplazamiento de los electrones libres del metal que oscilan colectivamente y crean una densidad de carga superficial temporal.

Para el caso de NPs metálicas esféricas la resonancia del plasmón superficial localizado (LSPR) origina un máximo de absorbancia en la región visible del espectro de absorción. Así se tiene (para el caso de NPs obtenidas por la técnica PLAL alrededor de 400 nm para las AgNPs reportado por Mafuné F. et al., (2000), alrededor de 520 nm para las AuNPs reportado por Iman et al., (2012) y alrededor de 620 nm para las NPs de cobre según Muniz-Miranda et al., (2013); también se puede obtener información adicional en Amendola, y Meneghetti, (2009-b). Para algunos metales como el cobre, oro o plata, la frecuencia de resonancia del plasmón aparece en el rango visible y ésta es la razón por la que las disoluciones coloidales de estos metales muestran espectaculares e intensos colores. En el caso de las AuNPs estudiadas en esta tesis, éstas muestran una SPR en torno a 521 nm mientras que las AgNPs están ubicadas alrededor de 405 nm, ambas se encuentran en la región visible.

### Síntesis de nanopartículas metálicas

Roucoux, A., et al., (2002) y Zanella, R. (2012), reportaron indistintamente sobre dos métodos generales para sintetizar nanopartículas metálicas, estas son; *top down* (métodos físicos: división mecánica) y *bottom up* (métodos químicos: nucleación y crecimiento de átomos). En la fabricación de nanomateriales se pueden distinguir dos métodos (Figura 1.4):

- Las técnicas *bottom-up* (de abajo a arriba) que consisten en el ensamblaje de átomos y moléculas individuales para dar nanoestructuras de mayor tamaño. Generalmente se refiere a la obtención de nanopartículas por el método químico, una de las técnicas es síntesis química.
- Las técnicas *top-down* (de arriba abajo), consisten en la descomposición de grandes piezas de material para generar a partir de ellas las nanoestructuras requeridas. Este es el caso de la técnica PLAL.

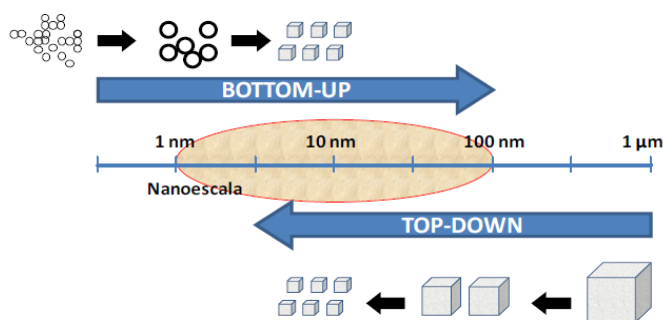


Figura 1.4. Técnicas de síntesis de nanomateriales. Adaptado de Roucoux, A., et al., (2002).

En realidad, la técnica PLAL tiene un poco de *top-down* y *bottom-up*. Pero puede ser controversial ya que depende del autor al que se haga mención. Aquí se propone que tiene de las dos, porque se empezó de un bulto y a veces se extraen partículas grandes como micrométricas, pero también tiene *bottom-up* porque en el plasma que se formó como efecto de la ablación se encuentran átomos e iones. Estos átomos e iones interactúan y se para formar núcleos, la nucleación continua y forma nanopartículas.

Se han desarrollado una gran variedad de métodos para sintetizar nanopartículas metálicas de distintas morfologías, de los cuales los más habituales son los métodos *bottom-up*. Estos métodos, de manera general son el método físico, y el método químico.

### ***Método físico***

La formación de nanopartículas mediante métodos físicos consta de varias etapas: la vaporización por diversas técnicas de un sustrato, la condensación de los átomos para formar el núcleo inicial, el crecimiento del núcleo por la adición de más átomos y la coalescencia. Entre los métodos físicos se encuentran la ablación láser, en nuestro trabajo utilizamos la técnica PLAL, cuya información se detalla en el Capítulo II, del presente trabajo.

### ***Método químico***

Estos comienzan con la reducción de los compuestos metálicos mediante diferentes técnicas (radiación, agentes reductores, termólisis o electro-reducción). Dentro de ellos el más destacado y empleado se basa en la reducción química de sales metálicas en solución. La reducción química de sales de metales de transición en presencia de moléculas estabilizadoras es el método químico más popular para la preparación de nanopartículas metálicas. Para llevarlo a cabo es necesario el empleo de un precursor metálico, un agente reductor y un agente estabilizante. El método de reducción química más extendido es la síntesis coloidal, ésta técnica consiste en la reducción de iones metálicos a átomos cerivalentes que inmediatamente actúan como centros de nucleación para dar lugar a la formación de clusters (aglomeración de átomos metálicos) que continúan creciendo a medida que se siguen agregando más átomos.

Lo que se busca es conseguir un mejor control del tamaño y forma para así obtener un conjunto de partículas monodispersas, con forma o morfologías idénticas, igual composición química, igual estructura cristalina y ausencia de fenómenos de agregación de manera que presenten una propiedad determinada (Monge, M., 2014).

**Nucleación:** En esta etapa dos o más átomos interaccionan y se unen para formar un cúmulo. El núcleo crítico es el tamaño más pequeño del cúmulo que es estable para las condiciones experimentales en que se realiza la síntesis de nanopartículas.

Para Amendola y Meneghetti, (2013), se pueden distinguir tres fases:

- a. Condensación de la nucleación alrededor de las semillas iónicas en el plasma inicial fuertemente acoplado y confinado por el ambiente líquido. Este proceso conduce a la formación de embriones en fase líquida de pocos átomos, el sistema es conocido como "plasma brumoso" (Coppins, 2010).
- b. Crecimiento de la gota mediada por el medio de plasma circundante.
- c. Cristalización de la gota que pasa a través del límite de la burbuja de cavitación.

La nucleación y crecimiento de la nanopartícula se puede describir a través de un enfoque termodinámico (teoría clásica de la nucleación) o por un enfoque cinético (Debenedetti, 1996). El primero supone que los embriones están en equilibrio para calcular los coeficientes de condensación y evaporación y que se comportan como material a granel (Aproximación de la capilaridad), mientras que el segundo enfoque es más riguroso y es basado en los primeros principios.

El tamaño y la forma de las nanopartículas obtenidas depende de las velocidades relativas de cada una de estas etapas, que pueden ser controladas a través de la modificación de los parámetros de reacción (concentración, temperatura, pH, poder reductor, etc.).

La Nanotecnología es un campo en rápida expansión que abarca el desarrollo de materiales hechos por el hombre con tamaños en el rango citado. Esta dimensión sobrepasa ampliamente la de las moléculas orgánicas estándar, pero es de rango más bajo que muchas proteínas y macromoléculas biológicas. Tales construcciones deben tener propiedades y funciones nuevas debido a su pequeño tamaño. Por ejemplo, los nanotubos de carbono y las nanoconchas de oro, dos tipos diferentes de materiales, tienen propiedades físicas diferentes del carbono o del oro a macroescala. Otros ejemplos de nanotecnología incluyen dendrímeros, liposomas y quantum dots semiconductores. Por otro lado, partículas como DNA, bacteriófagos y anticuerpos monoclonales (mAb) pueden tener dimensiones nanométricas pero no deben ser considerados estrictamente ejemplos de nanotecnología.

Actualmente no existe un consenso sobre la definición de nanotecnología, sin embargo, una de las más ampliamente utilizadas es la adoptada por la Royal Society and the Royal Academy of

Engineering (2004), la cual la define como el diseño, caracterización, producción y aplicación de estructuras, dispositivos y sistemas controlando el tamaño y la forma a escala nanométrica.

### **Conceptos básicos de nanotecnología.**

La nanotecnología envuelve la manipulación de material en una escala cercana a lo atómico para producir nuevas estructuras, artefactos, y materiales. Las nanopartículas son partículas con una dimensión en el rango de 1-100 nm (Morose 2010). Por lo tanto las nanopartículas pueden ser transportadas efectivamente por el flujo de agua subterránea (Zhang 2003). Los átomos y los enlaces químicos tienen tamaños en el rango de unas decenas de un nanómetro, las estructuras más pequeñas tienen dimensiones de unos pocos nanómetros (Chaturvedi 2012). Esto es porque tan pronto unos cuantos átomos están cercanos unos a otros, la estructura resultante es de unos pocos nanómetros en tamaño. Existen dos enfoques que se usan en nanotecnología. La construcción (cuesta arriba o “bottom-up”) donde los materiales y artefactos se construyen a partir de componentes moleculares que se ensamblan químicamente por los principios de reconocimiento molecular (germinación, micela reversa, interacción enzima-sustrato y principios biomiméticos). La destrucción (cuesta abajo o “top-down”), los nano-objetos son construidos a partir de entidades más grandes sin control del nivel atómico (nano-litografía, grabado químico, etc.). Las nanopartículas se forman como resultado de sobresaturación de fases solubles cuando ocurre un cambio de solubilidad (Simeonidis et al. 2016). La ciencia de interfases y coloides ha tenido un gran desarrollo, dando lugar al surgimiento de varios materiales los cuales pueden ser usados en nanotecnología, entre los que están nanotubos de carbono y otros fullerenos, varios metales, óxidos metálicos, nanotubos y dendrímeros. Las propiedades de los nanomateriales pueden ser consistentemente diferentes, comparados a las que exhiben en escala macroscópica, debido a la mayor área de superficie, a la proporción de volumen y a los efectos cuánticos. Estos factores pueden cambiar la reactividad, las propiedades catalíticas, la fuerza mecánica y las características eléctricas (Chaturvedi et al. 2012). Por lo tanto, sustancias opacas se convierten en transparentes (cobre); materiales estables se convierten en combustibles (aluminio), sólidos se convierten en líquido a temperatura ambiente, y aumentan su actividad catalítica (oro) y aislantes se convierten en conductores (silicona). Las nuevas propiedades de los nanomateriales prometen proveer nueva tecnología y la nanotecnología, ya está siendo usada en cientos de productos en varias industrias, con un crecimiento bastante rápido expandiendo el mercado (Morose 2010).

## **Nanotecnología una alternativa para el tratamiento de aguas residuales: Avances, Ventajas y Desventajas.**

En los últimos años la nanotecnología emerge como una interesante alternativa para el diseño de sistemas para el tratamiento de aguas. El pequeño tamaño de las nanopartículas y las características de los nanomateriales hacen que el potencial de la nanotecnología en este campo sea enorme. No obstante se deben considerar además las limitantes del uso de esta tecnología, ya que si bien existen estudios toxicológicos el verdadero efecto en humanos, fauna y flora aún no ha sido estudiado a profundidad. El presente artículo de revisión introduce al lector a conocer la importancia de la nanotecnología en el cuidado al medio ambiente, brinda los conceptos básicos de nanociencia, nanotecnología, como las nanopartículas pueden ser usadas efectivamente en el tratamiento de aguas residuales, remarcando su utilidad en sistemas de desalinización. Posteriormente se describen propiedades de los nanomateriales utilizados para desinfección de aguas, en el desarrollo de sistemas de filtración por membrana describiendo las características de las mismas, también se describe el uso de nanopartículas en sistemas de catálisis y nanocatálisis y su uso en procesos oxidativos avanzados. Se brinda un panorama del uso de la nanotecnología en tratamiento de aguas residuales a nivel mundial y cual las ventajas y desventajas de los mismos. Finalmente se revisan brevemente los efectos dañinos de las nanopartículas y nanomateriales en ecosistemas acuáticos.

### **Nanomateriales para desinfección de agua.**

De acuerdo a Li et al. (2008), varios nanomateriales (naturales y fabricados) han mostrado tener fuertes propiedades antimicrobianas incluyendo: quitosano, nanopartículas de plata (nAg), TiO<sub>2</sub> fotocatalítico, fullerol, nanopartículas de fullerenos acuosos (nC60), nanotubos de carbono (CNT). Ya que, estos nanomateriales antimicrobianos no son fuertes oxidantes y son relativamente inertes en agua, no se espera que produzcan una desinfección dañina por sus co-productos. Por lo tanto, tienen el potencial de reemplazar o potenciar los métodos de desinfección convencionales, si son incorporados apropiadamente en los procesos de tratamiento convencional, y en tratamientos descentralizados de puntos de uso y reusó de sistemas. Hay varios mecanismos propuestos, aunque en la mayoría de los casos su acción efectiva está aún investigándose. La acción de las nanopartículas fotocatalíticas usualmente incluye la producción de radicales oxidrilo, mientras que otros materiales parecen provocar daños directos a la membrana celular y/o interferencia con los procesos metabólicos. Las

principales limitaciones identificadas para la aplicación de estos nanomateriales en agua y desinfección de aguas residuales son:

- i) La recuperación del catalizador es difícil
- ii) No existe remanentes de acción antimicrobiana en el agua. Aplicaciones prometedoras de nanomateriales para la desinfección de agua son desarrolladas para soporte del catalizador en filtros, proveyendo de una filtración que se autolimpia que puede ser usada en aplicaciones de punto de uso.



*La investigación, su esencia y arte.*

## MÉTODO FÍSICO PARA PRODUCIR NANOPARTÍCULAS METÁLICAS

### Ablación láser

Se entiende por ablación láser al proceso en que el láser arranca o vaporiza material de la superficie de un objeto sólido al incidir sobre él. Cuando el láser incide sobre un blanco sólido la materia sale de la superficie en forma de un chorro de gas, a menudo incandescente, que se llama pluma de ablación por su forma ovalada, (Figura 1.5).

La ablación puede proceder fototérmicamente, donde la energía del fotón es usada para calentar la superficie. La ablación fototérmica ocurre en la región visible e infrarroja del espectro, mientras que la ablación fotoquímica, la cual solamente ocurre con materiales enlazados covalentemente, es más probable de ocurrir en el ultravioleta, particularmente en el ultravioleta lejano, (Fiorucci, 2015).

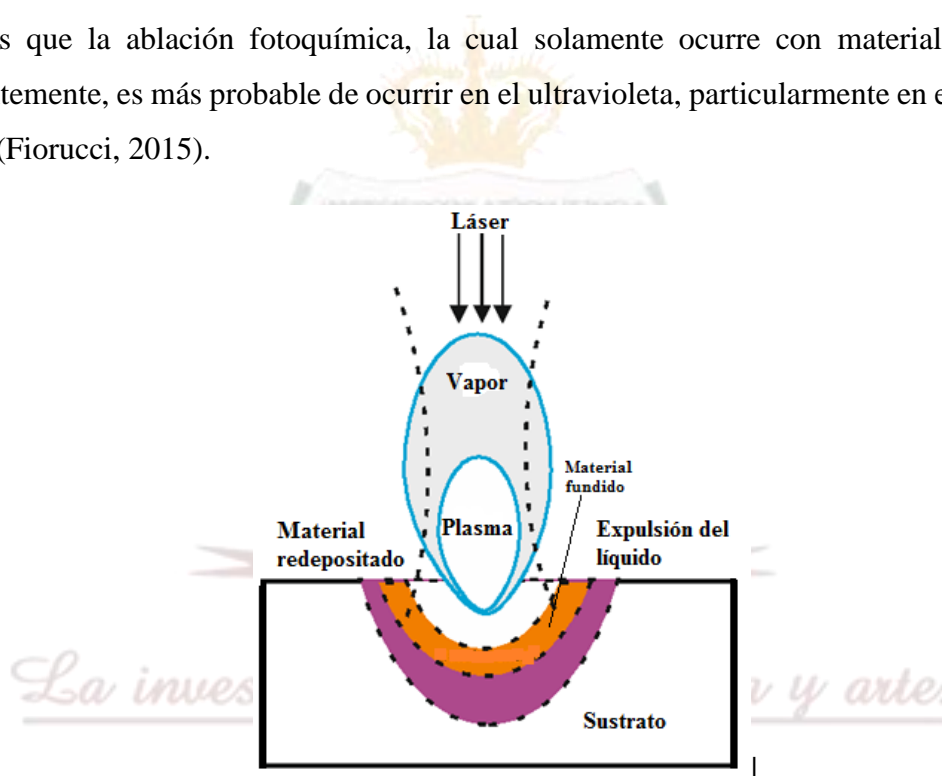


Figura 1.5. Esquema de los mecanismos principales de la ablación fototérmicas.

Adaptado de Fiorucci, (2015).

### Ablación Láser Pulsada en medios Líquidos (PLAL).

La ablación con láser fue descubierta en 1962 cuando Brech F. y Cruz L., observaron que los pulsos láser intensos dañan los componentes ópticos y se evaporan los materiales sólidos (Brech, F. y Cross, L. 1962). Una nueva aplicación para la ablación con láser se descubrió en 1992, cuando Ogale y colaboradores observaron que la ablación de materiales sumergidos en líquidos produce nanopartículas, (Ogale, S., et al., 1992). Desde entonces la investigación en el campo de la PLAL está progresando rápidamente y los mecanismos que afectan a la formación



de nanopartículas se entienden cada vez mejor. El método PLAL ha demostrado ser capaz de producir NPs estables de alta pureza, dando al método una ventaja sobre las partículas producidas químicamente que a menudo contienen pequeñas cantidades de productos químicos de residuos. En parte debido a su pureza, las NPs producidas con PLAL son muy adecuados para funcionalización adicional y se pueden incorporar fácilmente dentro de, por ejemplo, polímeros, (Salminen, T., 2013).

Los primeros reportes del uso de pulsos de radiación láser para remover o “inducir el rompimiento óptico en el material” de un blanco sólido o líquido aparecieron a principios de los 60’s, (Ashfold, *et al.*, 2004). Amendola y Meneghetti, (2009-a), reportaron, que para llevar a cabo la síntesis de las Nps se requiere básicamente pulsos de luz láser, un blanco y un solvente. La radiación láser es enfocada con la finalidad de lograr valores de fluencia (energía por unidad de área) por encima del umbral de ablación, que permitan la extracción del material de un blanco sólido sumergido en un medio líquido. En la técnica de ablación láser en medios líquidos, se consideran dos grupos de parámetros: (a) parámetros de material (blanco y solvente) y (b) parámetros del láser (energía, longitud de onda, tiempo de ablación, razón de repetición, tiempo de duración del pulso y área de ablación). Por lo que la técnica PLAL, está ganando un creciente interés gracias a una serie de ventajas prometedoras, que incluyen: la sostenibilidad ambiental, de fácil montaje experimental (que no requiere condiciones extremas del ambiente de síntesis), nanopartículas estables, que se producen completamente libre de contaminantes no deseados o reactivos de síntesis peligrosas.

Las investigaciones en nanomateriales se han llevado a lo largo de los últimos decenios, pero los investigadores todavía se enfrentan un reto fundamental: cómo controlar el tamaño y la forma de los nanomateriales, al respecto, Liu P. et al., (2010) reportaron la evolución de PLAL para la síntesis y la fabricación de nuevos nanoestructuras con formas y fases meta estables. Tsuji, T. et al., (2012), mencionan que durante la síntesis de nanopartículas por ablación láser en medios líquidos se presentan varios mecanismos: la extracción del material, la formación del plasma, la formación de las ondas de choque y la evolución de la burbuja de cavitación. El estudio de estos procesos físicos ha permitido a los autores antes citados plantear hipótesis relacionadas con la formación de las nanopartículas. Para Dell’Aglia, M. et al., (2015); cuando un blanco metálico es irradiado con un pulso láser con densidad de potencia suficiente puede ocurrir la extracción del material. Esto ocurre para densidades de potencia superiores a  $0.1 \text{ GWcm}^{-2}$ , este proceso se lleva a cabo cuando parte de la energía del pulso del láser es absorbida

por los electrones libres del metal. La energía ganada por los electrones conlleva básicamente a la termalización del subsistema electrónico y a la transferencia de energía hacia la red cristalina, mencionan Chichkov, B. et al., (1996), estos procesos pueden ocurrir en intervalos de tiempo del orden de picosegundos. El tiempo de enfriamiento del subsistema electrónico, el tiempo de calentamiento de la red cristalina y la duración del pulso del láser definen los mecanismos de extracción del material. Chichkov, B. et al., (1996), continúa explicando que para el caso de ablación láser utilizando pulsos de nanosegundos, la duración del pulso del láser es mucho mayor en comparación con el tiempo de calentamiento del subsistema de la red cristalina y del tiempo de enfriamiento del subsistema electrónico; por ello en este tipo de ablación, la energía absorbida por el blanco ocasiona la fundición y posterior evaporación de material. Dell’Aglia, M. et al., (2015), describen entre otros aspectos, la vaporización del material ocasiona una presión de retroceso que favorece la expulsión del material fundido. El material extraído continúa interactuando con el pulso de láser. Específicamente los electrones presentes en este material extraído continúan absorbiendo la radiación incidente debido al *Bremsstrahlung* inverso. Esto provoca elevadas temperaturas, altas presiones y alto grado de ionización del material extraído. Para De Giacomo et al., (2013) estos fenómenos dan lugar a la formación del plasma, el cual se expande a rapidez supersónica. Amendola y Meneghetti, (2013) describen que la expansión supersónica del plasma da lugar a la formación de ondas de choque que se propagan hacia el líquido y hacia el blanco. Las ondas de choque que se propagan en el líquido tienen una rapidez ligeramente mayor a la rapidez del sonido en el líquido. Las velocidades supersónicas de las ondas de choque decaen exponencialmente, según las condiciones experimentales. Yang, G. W. (2007), considera que la onda de choque generada debido a la expansión supersónica del plasma ocasiona un aumento en la presión del mismo. A este incremento de presión se le asigna el nombre de presión inducida por el plasma. Así mismo se menciona que este aumento de presión origina un aumento en la temperatura del plasma, por ello se considera que la onda de choque y el confinamiento del plasma son los “responsables” de que la ablación de blancos sumergidos de lugar a mayores valores de temperatura y presión en comparación con la ablación de blancos no sumergidos. Las temperaturas y presiones que alcanzan este tipo de plasma pueden ser superiores a 1000 K y de 1 - 10 GPa, respectivamente. Estos altos valores de temperatura y presión en la interface blanco-plasma dan lugar a una mayor extracción de material y por tanto otro aspecto a resaltar es la alta densidad de las especies (átomos e iones) (Valverde, 2015).

El material eyectado puede incluir átomos neutros, moléculas, iones positivos y negativos, clusters y electrones. Los plasmas generados pueden alcanzar temperaturas de miles de grados. Siendo un problema multidisciplinario, el mecanismo de ablación láser sigue siendo estudiado y debatido en la actualidad, en la Figura 1.6, se observa los efectos de la absorción cuando un láser de alta potencia interacciona con un blanco metálico.

Yang G. (2012), reportaron la importancia relativa de diversos parámetros experimentales sobre las propiedades de las nanopartículas, estas son: longitud de onda de láser, la tasa de repetición y la duración del pulso. Las nanopartículas son expulsadas desde el objetivo sólido a cada pulso siempre que la energía del láser es suficiente para fundir la misma. Por lo tanto, cuanto mayor es la tasa de repetición de pulsos de láser, mayor es la tasa de generación de nanopartículas.

El proceso de ablación de sólidos es extremadamente complejo; dicho proceso depende de numerosos parámetros que están interrelacionados. Idealmente, cada pulso láser debería arrancar una cantidad reproducible de muestra y la relación entre la profundidad del cráter y el número de pulsos debería ser lineal. Sin embargo, en la práctica, la velocidad de ablación real depende del material y de diversos parámetros críticos, tales como: tipo de láser, irradiación, relación diámetro/profundidad del spot y fenómenos de fraccionamiento, los cuales modifican la morfología del spot.

La ablación láser permite obtener soluciones de nanopartículas coloidales en una gran variedad de disolventes. Las nanopartículas se forman durante la condensación de una estela de plasma producida por la ablación láser de una placa de metal grueso sumergido en una solución líquida. Es una técnica de limpia en comparación con el método de reducción química.

### **Parámetros principales de la técnica PLAL.**

Los parámetros más importantes como la fluencia, longitud de onda del láser, duración del pulso, frecuencia de repetición y el tiempo de exposición, fueron reportados por Alba R. (2013), describiremos brevemente cada uno de ellos.

**Fluencia.** Para que ocurra el fenómeno de la ablación láser el principal parámetro es la fluencia, por lo que hay dos posibilidades para alcanzar ablación láser, depositar energía en un área muy reducido o utilizar una gran cantidad de energía en un área determinada. De lo anterior se puede decir que a mayores energías es mayor la cantidad de material extraído del blanco de ablación, mientras que el tamaño del spot puede influenciar en las distribuciones y tamaños de las nanopartículas sintetizadas, (Pyatenko et al., 2013). Por otro lado, al llevar la fluencia a valores

muy altos puede producir efectos indeseados como la evaporación del disolvente o reacciones químicas no contempladas.

La interacción de la radiación con una superficie sólida es un proceso complejo. Hay muchos efectos causados por la absorción de la radiación láser que dependen de las propiedades físicas y químicas de la superficie así como de los parámetros del láser. Estos efectos se resumen en la Figura 1.6. Todos estos fenómenos se aplican al régimen de densidad de alta potencia.

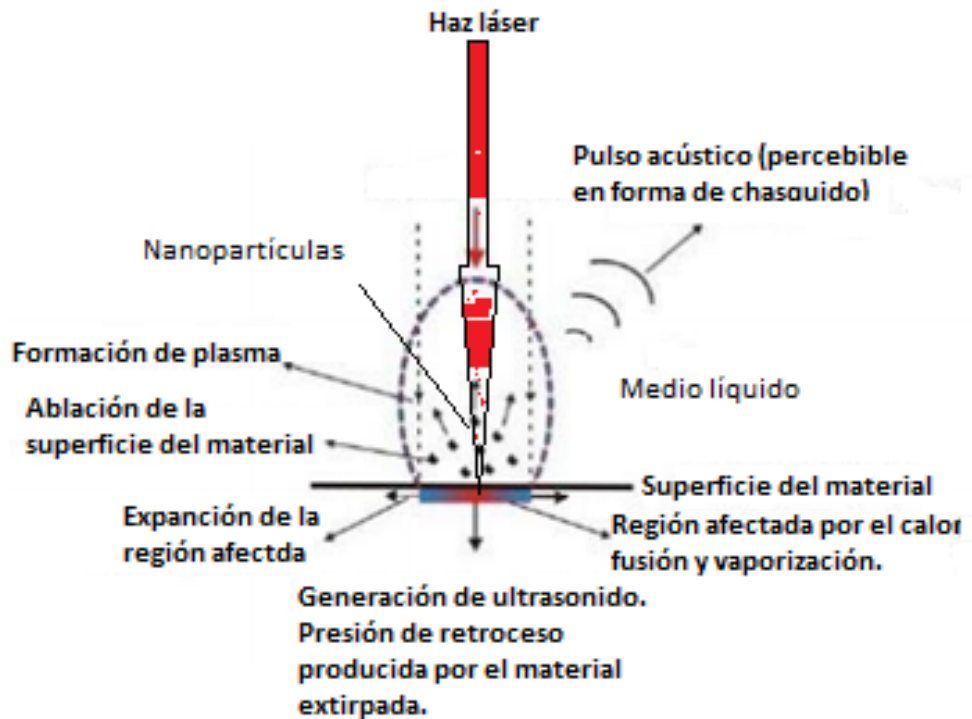


Figura 1.6. Representación esquemática de los efectos de la absorción de un haz láser de alta potencia.

**Longitud de onda del láser.** El siguiente parámetro es la longitud de onda del láser, (lo cual puede ser equivalente a seleccionar materiales con coeficiente de absorción particular). El hecho de que el material absorba eficientemente la energía pueda facilitar bastante el proceso de ablación láser, siendo posible ablacionar a bajas fluencias y con tiempos de exposición cortos.

**Duración del pulso.** También es de importancia la duración del pulso, este parámetro controla el confinamiento térmico en la muestra expuesta a la radiación, entre más corto sea el pulso, el calor tendrá menor oportunidad de fluir desde la zona expuesta a sus inmediaciones.

**Frecuencia de repetición del láser y el tiempo de exposición.** El proceso de ablación láser no ocurre indefinidamente, conforme pasa el tiempo la ablación ocurre de manera menos eficiente; esto es debido a que la muestra se vuelve cada vez más turbia (se refiere a la sustancia que presenta absorción y esparcimiento de forma simultáneo), aunque por otro lado, dependiendo del material, la sobre-exposición a la radiación láser logra homogenizar la distribución de tamaños de las nanopartículas generadas, algunos casos deforma las partículas o modifica químicamente el material (en el caso de moléculas orgánicas).

### **Ventajas y desventajas de la técnica PLAL.**

La técnica PLAL, es una técnica utilizada por muchos investigadores, aunque los esquemas experimentales utilizados no fueron los mismos, entre ellos podemos nombrar a; Amendola, y Meneghetti, (2009-a), Semaltianos, N. (2010), Barcikowski, S., y Compagnini, G. (2013), Lam, J. *et al.*, (2014), Dell'Aglio, *et al.*, (2015).

#### **a. Principales ventajas:**

- Amigable con el medio ambiente,
- Sistemas experimentales básicos y fáciles de implementar,
- Nanopartículas relativamente estables,
- No es indispensable el uso de reactivos químicos,
- Se puede utilizar blancos de diferentes materiales sumergidos en diferentes líquidos,
- Las nanopartículas quedan contenidas completamente en la solución, la cual es fácil de manipular y se evita su emisión al medio ambiente,
- El tamaño promedio, la distribución de tamaño y la concentración de material extraído pueden depender de los parámetros de la ablación láser en medios líquidos.

#### **b. Las principales desventajas son:**

- Baja productividad de nanopartículas en comparación con otros métodos de síntesis,
- Bajo nivel de control de tamaño y forma de las nanopartículas.
- Se requiere alta energía por unidad de materia para la producción de nanopartículas.
- Es complicado el control de la tasa de crecimiento de las nanopartículas.

Considerando que la ablación láser conlleva a la nucleación de átomos, generación y crecimientos de las nanopartículas durante el tiempo de existencia del plasma, el rápido tiempo de enfriamiento de los plasmas generados en líquidos puede limitar el tamaño y el crecimiento de las nanopartículas. Esto sugiere que el tamaño de las nanopartículas sintetizadas por PLAL puede ser de escala nanométrica cuando el tiempo de enfriamiento del plasma se encuentra en la escala de nanosegundos, lo cual hasta ahora (según los artículos publicados) se verifica. Cientos de nanosegundos después del momento de la incidencia del pulso del láser, el plasma se extingue. Para Amendola y Meneghetti, (2013), esto conllevó a inferir que el plasma se enfría capa por capa empezando por la interface plasma-líquido. Durante este enfriamiento el número de especies (átomos e iones) en el plasma disminuye significativamente ya que se produce la agregación de átomos y la formación de nanopartículas, lo cual ocasiona la disminución de la intensidad del plasma. Este resultado sugiere que la formación de las nanopartículas se origina decenas de nanosegundos después de la interacción láser-blanco. Durante la expansión del plasma se presenta una transferencia de energía hacia el líquido circundante. Dell'Aglio, M., (2015) indican que esta transferencia ocasiona la evaporación del líquido en contacto con el plasma, lo cual genera una capa de vapor. Esta capa se encuentra a alta temperatura y presión, razón por la cual se expande en todas direcciones. El vapor se expande hacia el líquido formando la burbuja de cavitación y hacia el blanco ocasionando el confinamiento del plasma. Mientras la burbuja se forma en el frente del plasma, el material producido es tragado dentro del volumen de cavitación durante la expansión de la burbuja, para luego difundirse dentro de la burbuja. La rapidez inicial de expansión de la burbuja es mucho mayor que la rapidez de difusión de las nanopartículas, por lo que la mayoría del material está contenido dentro de la burbuja. La capa de vapor se encuentra restringida en una dirección debido a la presencia del blanco, por ello la evolución de la burbuja de cavitación es aproximadamente semicircular. Chen, Y. (2012), ha reportado que la burbuja de cavitación se expande y comprime aproximadamente en el mismo intervalo de tiempo y este mecanismo se puede repetir varias veces, disminuyendo progresivamente en cada ciclo el volumen máximo de la burbuja y cuando la presión en el interior de la burbuja iguala a la presión de saturación del líquido, la burbuja alcanza su volumen máximo y persiste en este estado de máxima expansión durante un intervalo de tiempo mayor en comparación con las etapas de expansión y compresión (Valverde, 2015). Dell'Aglio, M., (2015) describen que hay estudios detallados de los cambios en temperatura y presión de la burbuja de cavitación han demostrado que estas variables termodinámicas

cambian drásticamente durante las etapas de expansión y compresión sin embargo no se aprecia cambios significativos durante el intervalo en que se alcanzó la expansión máxima. Cuando se ha alcanzado la expansión máxima, las nanopartículas pueden difundirse dentro del volumen máximo de la burbuja de cavitación y por tanto la concentración de las mismas es mínima. Durante la compresión, las nanopartículas son “arrastradas” por la burbuja de cavitación. Se puede asumir que estas nanopartículas actúan como una nube parcialmente cargadas, de mayor densidad en comparación con la capa de vapor. La evolución de la burbuja de cavitación depende de varios parámetros, como, por ejemplo: la energía incidente, la temperatura del líquido, la presión a la cual es sometida el líquido, de los solutos presentes en la solución y del espesor del blanco. Durante el colapso de la burbuja de cavitación, la temperatura y presión son elevadas favoreciendo la cristalización de las nanopartículas y la formación de nuevas burbujas de cavitación, (Valverde, 2015).

Varios autores han coincidieron que la eficiencia de la ablación (entendida como la cantidad de material extraído por un pulso de láser) no es constante durante la obtención de coloides por la PLAL. Tsuji et al., (2007) sustentaron que durante la síntesis de las NPs se presentan básicamente dos procesos que afectan al proceso de ablación:

El proceso de autoabsorción de la energía del pulso de láser, donde el material extraído durante la primera parte del pulso de láser interactúa con el resto del pulso y absorbe parte de su energía,

El proceso de absorción entre pulsos, donde las nanopartículas formadas por un pulso pueden absorber y esparcir la energía de los siguientes pulsos de láser.

Tsuji et al., (2007) plantearon que estos procesos son los que originan cambios en la eficiencia de la ablación durante la obtención de los coloides. Resano-García et al., (2015) reportaron que durante la ablación una densa capa de nanopartículas se forma en la cercanía del blanco, ocasionando una significativa reducción de la energía incidente en la superficie del blanco, afectando así la eficiencia de la ablación. Un trabajo extenso fue desarrollado por Amendola y Meneghetti (2013) quienes estudiaron la evolución temporal de los fenómenos físicos y químicos del proceso de ablación láser en medios líquidos de muestras metálicas, desde la penetración del pulso láser en el medio líquido hasta un tiempo posterior  $t > 10^{-4}$  s, donde se da el lento crecimiento y estado de aglomeración de las nanopartículas.

Como resultado de los avances en las nanotecnologías durante de las últimas dos décadas la aplicación de los nanosistemas se encuentra en muchas áreas; catálisis (Mallick, K. et al., 2006), almacenamiento de información; (Corbierre, M. et al., 2006), etc., las aplicaciones múltiples de las Nps, son las estructuras fundamentales en la nanotecnología, se basa en sus propiedades únicas, que difieren considerablemente de las de materiales en volumen.

### Posterior Irradiación Láser (PLI).

La Posterior Irradiación Láser (PLI), consiste en irradiar en forma directa a los coloides en ausencia del blanco (placa metálica de oro o plata), puede ser focalizada o no (Tsuji, et al. 2012)

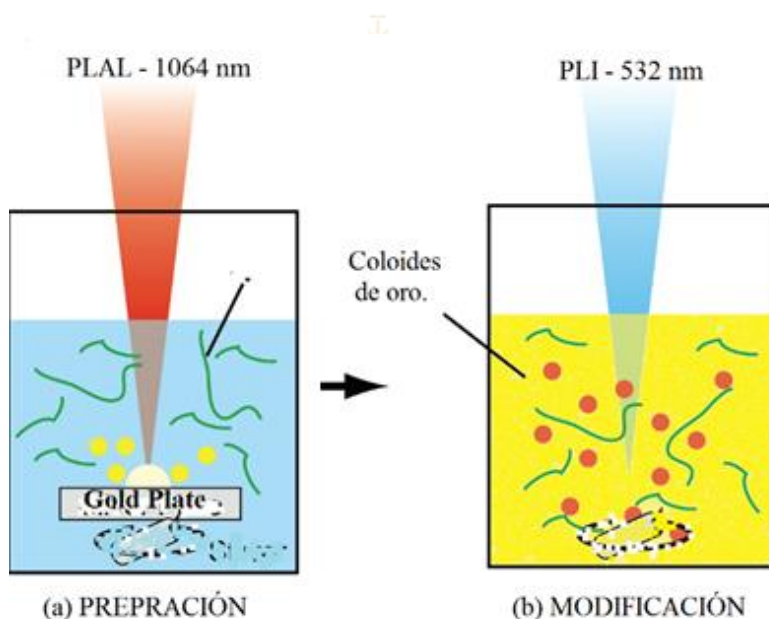


Figura 1.7. (a) Esquema experimental de la producción de coloides de AuNPs por la técnica PLAL. (b) Modificación de las nanopartículas debido a la posterior irradiación posterior del coloide, técnica denominada PLI, (Tsuji, et al., 2012).

Las nanopartículas metálicas y semiconductores se utilizan en diferentes campos, incluyendo catalizadores y materiales no lineales debido a que exhiben diferentes propiedades electrónicas y/o ópticas de los homólogos a granel debido a su tamaño del orden nanométrica (Kreibig, U. - Vollmer, M., 2013). Es, por lo tanto, muy importante controlar su distribución de tamaños. Sin embargo, una vez que se forman las nanopartículas, es muy difícil cambiar su tamaño con las tecnologías actuales. Una alternativa es la reducción de tamaño inducida por láser, puede proporcionar una nueva manera de alterar y posiblemente controlar el tamaño de las partículas. Se demostró por primera vez que la posterior irradiación de los coloides con un láser pulsado



puede cambiar el tamaño de las nanopartículas de plata y oro (Takami, A, et al., 1999) y (Kurita, H. et al., 1998). Para aplicar la reducción de tamaño inducida por láser, para el control del tamaño de las partículas, para la investigación todavía se requiere la interacción entre las partículas y la luz láser.

La interacción entre la luz láser pulsada y las partículas de metal noble también fue investigada por Takami et al., (1999) y se encontró que la reducción de tamaño inducida por láser de partículas de plata y de oro de tamaño nanométrico en solución acuosa se produce por la irradiación de un láser pulsado de Nd: YAG con longitud de onda correspondiente a la región de absorción de plasmón (Takami, A, et al., 1999) y (Kurita, H. et al., 1998). Hay algunas observaciones similares relacionadas con la interacción entre la luz pulsada de láser y partículas de metales nobles, y varios mecanismos plausibles fueron estudiados por ejemplo, Kamat et al. (1998), ha observado recientemente la fragmentación de partículas de plata en solución acuosa por irradiación de un láser pulsado, ellos afirmaron que la acumulación de electrones cerca de la superficie de la partícula de plata causó la desintegración de las partículas padres en partículas más pequeñas debido a la carga. La reducción de tamaño inducida por láser es un nuevo fenómeno causado por la interacción entre la luz láser pulsado y las partículas de plata y de oro, su mecanismo no se explora completamente todavía, aunque se sugirió que el efecto de calentamiento es la causa en el caso de AuNPs.

### ***Métodos químicos***

Estos comienzan con la reducción de los compuestos metálicos mediante diferentes técnicas (radiación, agentes reductores, termólisis o electro-reducción). Dentro de ellos el más destacado y empleado se basa en la reducción química de sales metálicas en solución. La reducción química de sales de metales de transición en presencia de moléculas estabilizadoras es el método químico más popular para la preparación de nanopartículas metálicas. Para llevarlo a cabo es necesario el empleo de un precursor metálico, un agente reductor y un agente estabilizante. El método de reducción química más extendido es la síntesis coloidal, ésta técnica consiste en la reducción de iones metálicos a átomos cerovalente que inmediatamente actúan como centros de nucleación para dar lugar a la formación de clusters (aglomeración de átomos metálicos) que continúan creciendo a medida que se siguen agregando más átomos.

Lo que se busca es conseguir un mejor control del tamaño y forma para así obtener un conjunto de partículas monodispersas, con forma o morfologías idénticas, igual composición química,

igual estructura cristalina y ausencia de fenómenos de agregación de manera que presenten una propiedad determinada (Monge, M., 2014).

**Nucleación:** En esta etapa dos o más átomos interaccionan y se unen para formar un cúmulo. El núcleo crítico es el tamaño más pequeño del cúmulo que es estable para las condiciones experimentales en que se realiza la síntesis de nanopartículas.

Para Amendola y Meneghetti, (2013), se pueden distinguir tres fases:

- a. Condensación de la nucleación alrededor de las semillas iónicas en el plasma inicial fuertemente acoplado y confinado por el ambiente líquido. Este proceso conduce a la formación de embriones en fase líquida de pocos átomos, el sistema es conocido como "plasma brumoso" (Coppins, 2010).
- b. Crecimiento de la gota mediada por el medio de plasma circundante.
- c. Cristalización de la gota que pasa a través del límite de la burbuja de cavitación.

La nucleación y crecimiento de la nanopartícula se puede describir a través de un enfoque termodinámico (teoría clásica de la nucleación) o por un enfoque cinético (Debenedetti, 1996). El primero supone que los embriones están en equilibrio para calcular los coeficientes de condensación y evaporación y que se comportan como material a granel (Aproximación de la capilaridad), mientras que el segundo enfoque es más riguroso y es basado en los primeros principios.

Desde un punto de vista químico, la síntesis de nanopartículas de oro y en general, la síntesis de nanopartículas en disolución (disolución coloidal) requiere del empleo de métodos que permitan obtener un control preciso sobre el tamaño y la forma de las nanopartículas para así obtener un conjunto de partículas monodispersas que presenten una propiedad determinada. En general, la síntesis de nanopartículas metálicas en disolución se lleva a cabo mediante el empleo de los siguientes componentes:

- Precursor metálico;
- Agente reductor;
- Agente estabilizante.

El mecanismo de formación de las disoluciones coloidales a partir de la reducción de iones de oro consta de dos etapas diferentes: nucleación y crecimiento. El proceso de nucleación requiere una alta energía de activación mientras que el proceso de crecimiento requiere una baja energía de activación. El tamaño y la forma de las nanopartículas dependerá de las velocidades relativas

de estos procesos que pueden ser controladas a través de la modificación de los parámetros de reacción (concentración, temperatura, pH, poder reductor, etc.) (Figura 1.8).

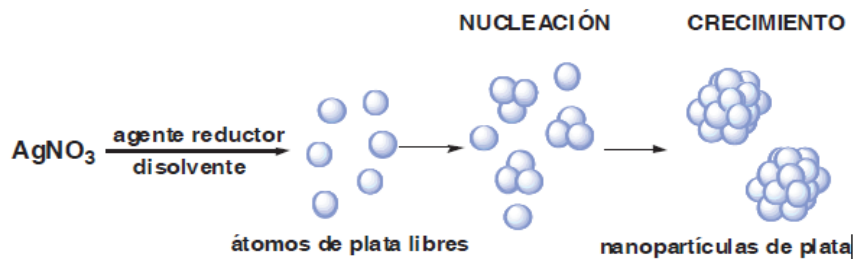


Figura 1.8. Mecanismo de formación de nanopartículas de plata a partir de la reducción química en disolución de la sal  $\text{AgNO}_3$  (Monge, 2014).

El método Creighton consiste en la reducción de  $\text{AgNO}_3$  con el agente reductor  $\text{NaBH}_4$ . Este método es el más popular en la actualidad y da lugar a la obtención de nanopartículas de plata de aproximadamente 10 nm y con una distribución estrecha de tamaños (monodispersas). Los métodos en los que las nanopartículas se sintetizan mediante el concurso de la sal metálica y un agente reductor químico son los que más variaciones presentan. De entre ellos destacamos la formación de nanopartículas de plata a partir de  $\text{AgNO}_3$  empleando como agentes reductores ácido ascórbico, o monosacáridos. Se puede utilizar  $\text{AgNO}_3$  como precursor y  $\text{NaBH}_4$  como reductor para obtener las AgNPs, (Monge, 2014).

El tamaño y la forma de las nanopartículas obtenidas depende de las velocidades relativas de cada una de estas etapas, que pueden ser controladas a través de la modificación de los parámetros de reacción (concentración, temperatura, pH, poder reductor, etc.).

La esencia de la ciencia química encuentra su expresión más plena en las palabras de Leonardo da Vinci: “Donde la naturaleza termina de producir sus propias especies, los hombres comienzan, usando cosas naturales y con la ayuda de esta naturaleza, a crear una infinidad de nuevas especies”. El laureado con el premio nobel Jean-Marie Lehn, utilizó estas palabras para ofrecer su punto de vista sobre el futuro y las perspectivas de la química supramolecular. La química supramolecular investiga los principios de la naturaleza para producir extraordinarios complejos y uniones moleculares funcionales y potencialmente útiles como sensores, catalizadores, medios de transporte y otras aplicaciones en medicina e ingeniería. Otro ejemplo de los modernos logros técnicos se refiere al desarrollo de materiales avanzados,

funcionalizados e incluso *de diseño* para aplicaciones en dispositivos mecánicos, ópticos o electrónicos altamente integrados, sensores o catalizadores. Comenzando con el descubrimiento de la estructura de doble hélice del ADN la Biología ha crecido, pasando de ser una disciplina puramente descriptiva y fenomenológica a una ciencia molecular. Todos estos desarrollos revolucionarios han llevado a fusionar la Biotecnología con la Ciencia de los Materiales, como podemos apreciar en la Figura 1.9.

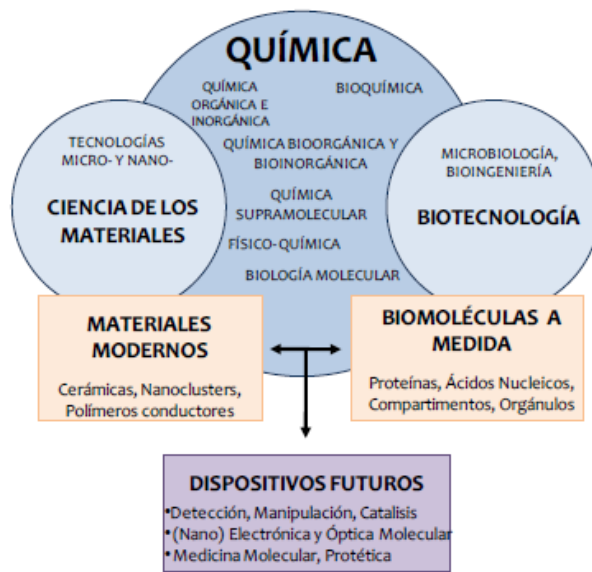


Figura 1.9. La Química como Ciencia central para el desarrollo de disciplinas como la investigación en materiales y la Biotecnología. La Ciencia de los Materiales, que está basada en campos de investigación de la Química Clásica y en tecnologías de ingeniería, ha conducido a enormes avances en la fabricación de avanzados materiales modernos hechos a medida.

*La investigación, su esencia y arte.*

La unión de estas disciplinas nos da la indudable ventaja de utilizar componentes biológicos en evolución para generar nuevos materiales de diseño y, a la inversa, aplicar estos materiales avanzados y nuevas técnicas fisicoquímicas a resolver problemas biológicos. Ambas, Biotecnología y Ciencia de los Materiales, pueden verse en la misma escala de longitud (Figura 1.10). Por una parte, los componentes biomoleculares tienen dimensiones en el rango de 5 a 200 nm. Por otra parte, los requerimientos comerciales para producir dispositivos microelectrónicos cada vez más miniaturizados motivan fuertemente la elaboración de sistemas a nanoescala, con partes significativamente más pequeñas que los 100 nm.

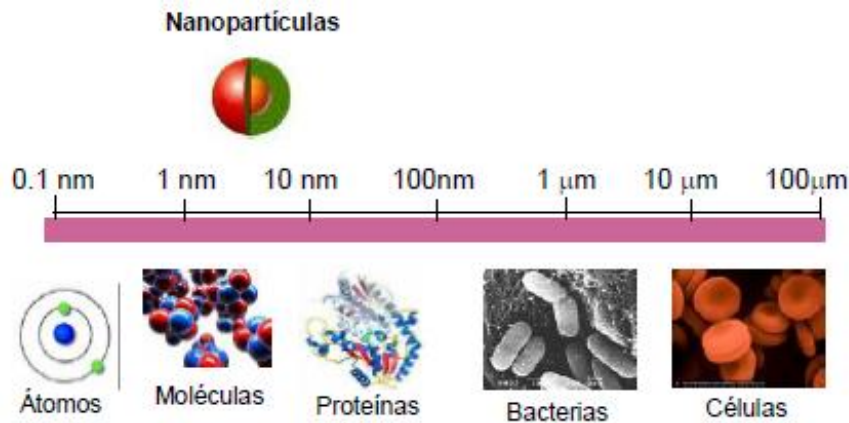


Figura 1.10. Tamaño de nanopartículas en relación con otros objetos biológicos

Para explotar y utilizar todos los conceptos implicados en los sistemas naturales a escala nanométrica es crucial el desarrollo de la Nanociencia y de la Nanoquímica. Podemos definir la Nanociencia como la Ciencia que se ocupa del análisis y de la manipulación de materiales a nivel atómico o molecular, donde las características o propiedades físicas o químicas se diferencian significativamente de las presentadas a una escala mayor (*Phantoms Foundation*). En este sentido se define un Nanomaterial como un material consistente en una sustancia o estructura que tiene una dimensión al menos menor que 100 nm. Estas estructuras tienen, debido a su tamaño, nuevas propiedades y un comportamiento diferente al exhibido por el grueso de la materia de la misma composición. Son los objetos llamados de dimensión cero, que exhiben importantes propiedades tamaño-dependientes. Los más importantes podemos verlos representados esquemáticamente en la Figura 1.11.

*La investigación, su esencia y arte.*

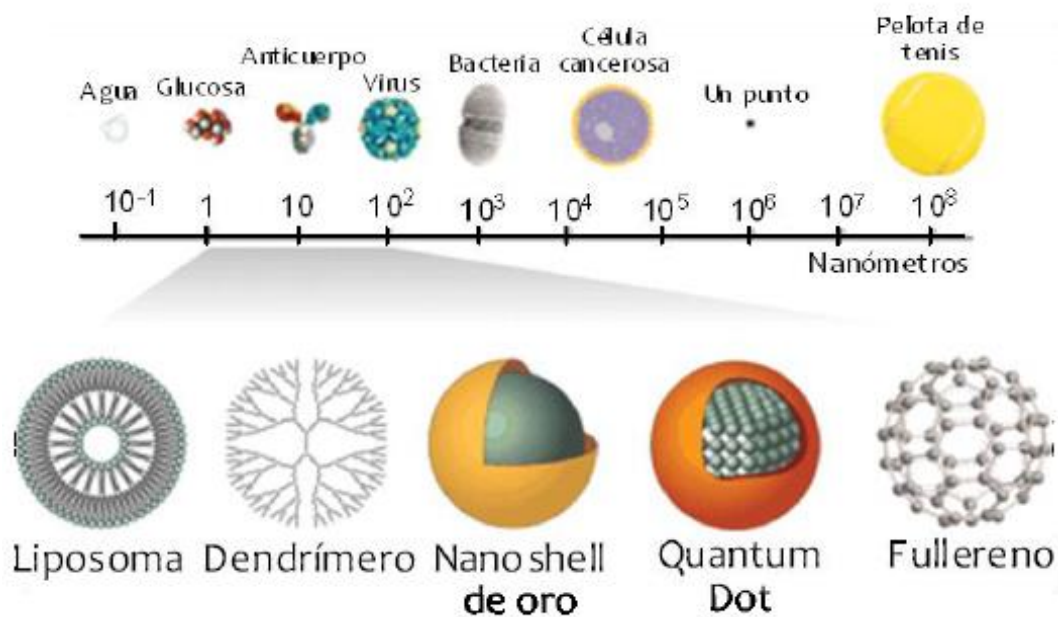


Figura 1.11. Tipos y tamaños relativos de nanopartículas en comparación con elementos familiares.

### Coloides metálicos

La preparación de sistemas coloidales con diferentes aplicaciones es de suma importancia. El control de los parámetros de síntesis permite modificar la forma y el tamaño de las nanopartículas obtenidas, ya que las propiedades optoelectrónicas que de ellas se derivan dependen íntimamente de las características de las nanopartículas. Usualmente las partículas coloidales en suspensión tienen el problema de su inestabilidad. Son sistemas inestables que tienden a coagular con el tiempo. (Sánchez-Cortes, 2004).

El **efecto Tyndall** es un fenómeno físico estudiado por el científico irlandés **John Tyndall** en 1869 que explica cómo las partículas coloidales en una disolución o en un gas son visibles porque reflejan o refractan la luz.

A primera vista, estas partículas no son visibles. Así pues, el hecho de que puedan dispersar o absorber la luz de manera distinta al medio, permite distinguirlas a simple vista si la suspensión es atravesada transversalmente al plano visual del observador por un haz intenso de luz. Los coloides en general poseen unas propiedades ópticas derivadas del tamaño de las partículas en suspensión, como es la propiedad de dispersar la luz incidente por sucesivas reflexiones y refracciones, efecto que se conoce como efecto Tyndall<sup>2</sup>.

<sup>2</sup>El efecto Tyndall es el fenómeno físico que hace que las partículas coloidales en una disolución o un gas sean visibles al dispersar la luz.

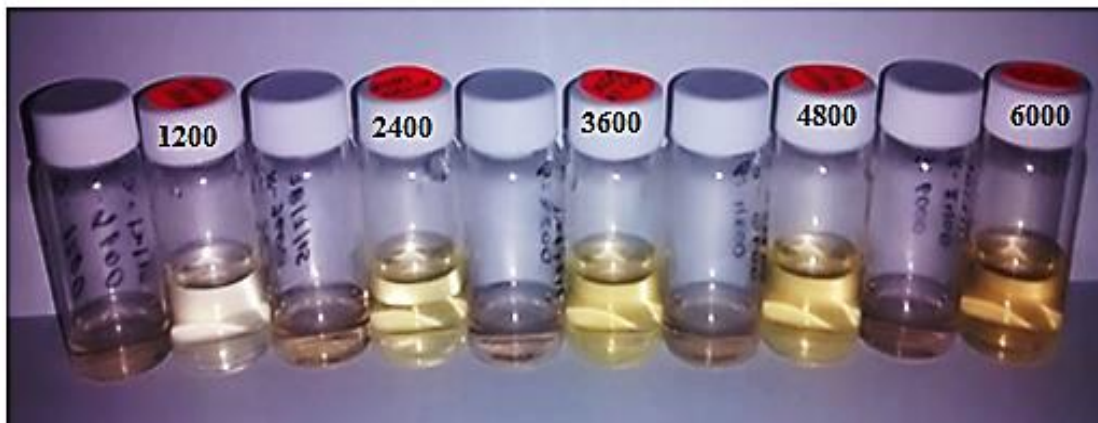


Figura 1.12. Nanopartículas de plata en estado coloidal, obtenidas por la técnica de reducción química. Laboratorio de CCADET-UNAM.

En la Figura 1.12, se presentan coloides producidas con pulsos de 1200, 2400, 3600, 4800 y 6000, a la izquierda de cada uno de ellas se puede observar coloides de color diferente que están relacionadas con la SPR.

Las AgNPs en estado coloidal varían en color según la concentración y tamaño de las AgNPs presentes. Si las AgNPs presentan un diámetro promedio cercano a 5 nm, el coloide muestra un color amarillo, mientras que, si el diámetro promedio se aproxima a 100 nm, el color es gris rojo.

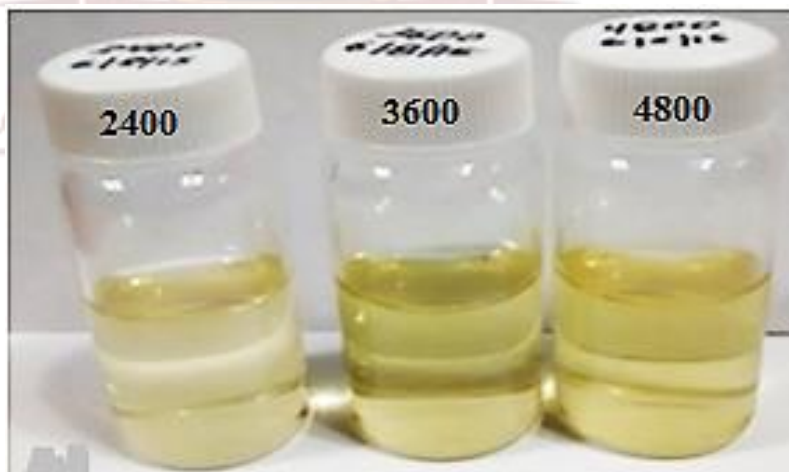


Figura 1.13. Imagen de los coloides con AgNPs obtenidas por la técnica PLAL, a 2400, 3600 y 4800 pulsos.

### Para la plata como semilla

Se estudió el cambio morfológico de las AgNPs esféricas inducido por la agregación de semillas de nanopartículas de plata triangulares. Para su caracterización se usaron las técnicas de: Espectroscopia UV- Visible y por STEM (*Scanning Transmission Electron Microscopy*).

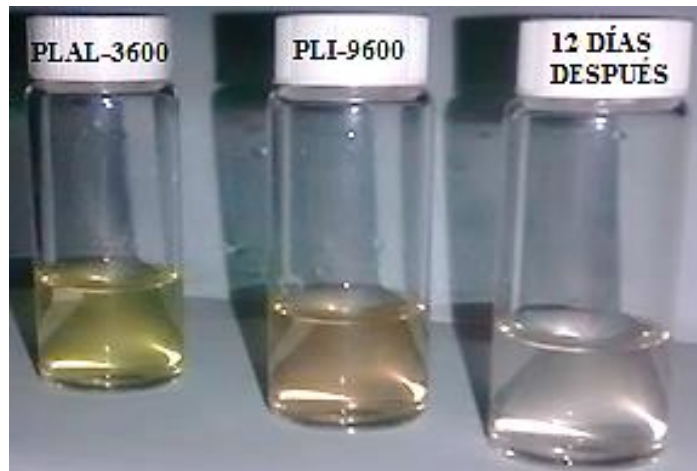


Figura 1.14. Imagen de las AgNPs generadas a 3600 pulsos (color amarillo), coloide con PLIa 9600 pulsos (color melón). Después de doce días se observa el color blanco, es probable la existencia de micropartículas de plata.



Figura 1.15. Nanopartículas azules obtenidas por el método de síntesis química.

La plata coloidal debe cumplir con ciertas características. La primera es que las AgNPs estén en el rango entre 5-100 nm. La segunda que las AgNPs tengan carga eléctrica igual para repelerse y mantenerse suspendidas en su medio. La plata coloidal varía en color según la concentración y tamaño de las nanopartículas de plata presentes. Si las nanopartículas de plata



se encuentran más cerca del límite coloidal de 5 nm el coloide muestra un color amarillo mientras que si se encuentran cerca de 100 nm el color es gris rojo.



Figuras 1.16. Coloides con AgNPs, obtenidas a 4800 pulsos, que fueron expuestas a luz blanca.

Efecto de la posterior irradiación con pulsos láser de longitud de onda de 532 nm en los coloides con Nanopartículas de oro (AuNPs).



Figura 1.17. Nanopartículas de oro en estado coloidal, obtenidas por la técnica de Ablación Láser Pulsada en Agua. Laboratorio de Óptica y Láseres de la Universidad Nacional de Trujillo – Perú. CCADET-UNAM.

## CAPITULO II

### TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

#### **Técnica fotoacústica pulsada**

Este efecto fue descubierto, por Alexander Graham Bell en 1880, pero fue olvidada durante varias décadas, debido a la falta de fuentes de luz suficientemente intensas y a detectores adecuados para esto. Kim, et al., (1998) describieron la generación de la señal fotoacústica como el resultado de efectos debidos a la absorción de la radiación. El calentamiento transitorio por un pulso de láser induce la expansión térmica del volumen absorbente de líquido, que empuja inicialmente el medio líquido circundante. Este impulso suministra el medio circundante y la formación de una zona con rarefacción dentro del volumen calentado son responsables de la compresión y esfuerzos de tracción en el medio, respectivamente. Según Marín, (2008), el efecto fotoacústico consiste en la generación de una onda mecánica por un objeto que ha absorbido energía electromagnética. Para Valverde, et al., (2015), la interacción de un pulso de láser dentro de un líquido que absorbe débilmente y que contiene nanopartículas en suspensión es fuertemente absorbentes y da lugar a una conversión fotoacústica dentro del volumen irradiado. Los pulsos acústicos en un lugar determinado en el medio pueden ser o bien la compresión o tracción, dependiendo del instante de llegada de la onda de tensión generada en la zona de absorción. Entonces la absorción de luz por parte de las nanopartículas puede ser aprovechada para estudiar las características de los coloides con AuNPs utilizando la fotoacústica pulsada en el régimen termoelástico, debido a que al incidir un haz láser sobre los coloides de NPs se induce ondas de presión, estas ondas se pueden detectar como ondas acústicas utilizando un transductor adecuado, por ejemplo, un transductor piezoeléctrico. La señal fotoacústica en el régimen termoelástico se obtiene con fluencias por debajo del umbral de ablación láser de la muestra en estudio, asegurando que su principal mecanismo de producción sea la expansión termoelástica, la cual no modifica ni daña las fuentes de donde proviene la señal fotoacústica, Alba R. (2013) reportó que la señal fotoacústica de los coloides en el régimen termoelástico depende de la concentración y de su morfología.

Un sensor piezoeléctrico en contacto directo con la muestra en estudio es capaz de detectar las ondas ultrasónicas producidas por un pulso o pulsos láser que inciden sobre la muestra. Estas pequeñísimas vibraciones son convertidas por el PZT en señales eléctricas que varían con el tiempo y pueden ser visualizadas y almacenadas en un osciloscopio apropiado.

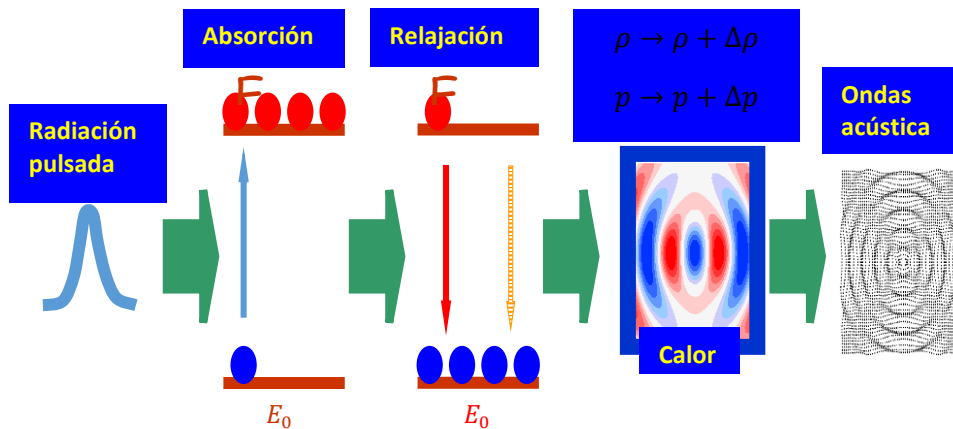


Figura 2.1. Esquema simplificado del efecto fotoacústico<sup>3</sup>.

En la Fig. 2.1, se muestra una típica señal fotoacústica, estas se pueden caracterizar mediante varios parámetros tales como: el tiempo de arribo, el nivel del primer máximo o del primer mínimo, el ancho de los picos, la amplitud pico-pico, y las posibles combinaciones de ellos. Los resultados, se refieren tanto al primer pico de la señal, como la variación de la señal RMS, la señal presentadas, son el promedio de 16 señales, función que realiza el propio osciloscopio.

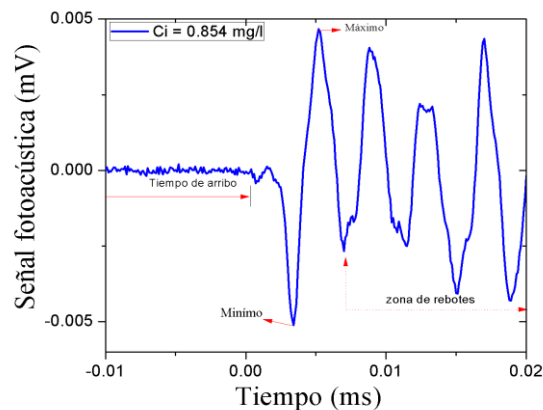


Figura 2.2. Señal fotoacústica de una muestra con una concentración de 0.854 mg/l de AuNPs, se observa el tiempo de arribo, el primer máximo y el primer mínimo, a partir del cual se puede obtener el voltaje pico-pico (Vpp).

<sup>3</sup> Tomado del "I Foro Internacional de Nanotecnología. Huancayo Perú, diciembre del 2016".

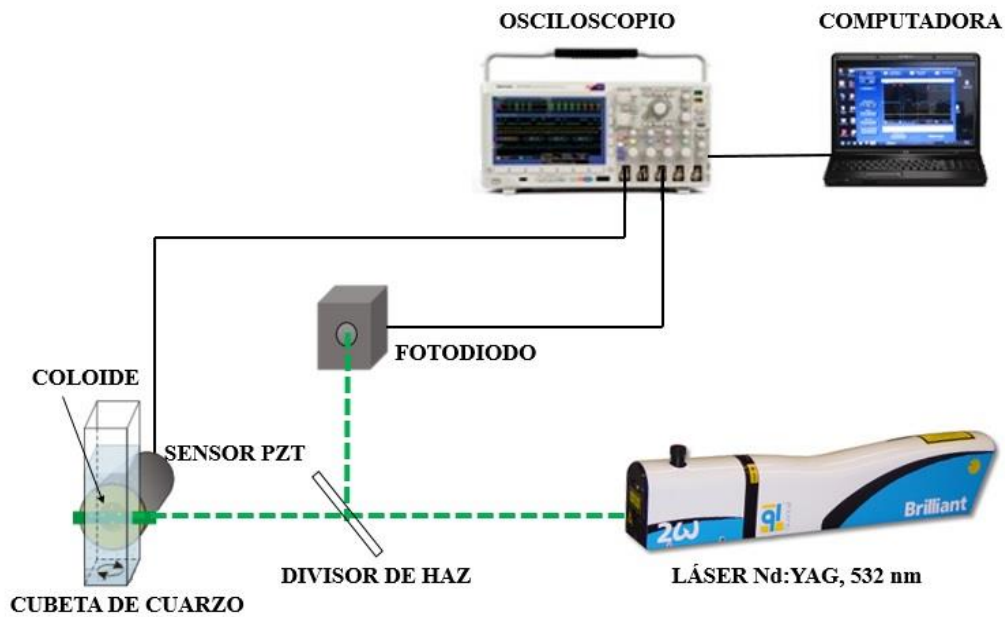


Figura 2.3. Diseño del montaje experimental utilizado para la detección de las señales fotoacústicas de los coloides con AuNPs.

### Caracterización por espectroscopia de absorción atómica.

Las concentraciones de oro presentes en los coloides con AuNPs, fueron caracterizados al utilizar el equipo Perkin Elmer, *Atomic Absorption Spectrometer* PinAAcle900F, del Laboratorio de Química Instrumental de la Universidad Nacional de Trujillo.



Figura 2.4. Equipo de absorción atómica del Laboratorio de Química Instrumental, de la Universidad Nacional de Trujillo.

### **Caracterización por Espectroscopia Ultravioleta-Visible (UV-Vis).**

Es una técnica espectroscópica basada en las transiciones electrónicas en la región UV (380 - 780 nm) del espectro electromagnético. En el caso de las AuNPs los espectros de UV-Vis nos sirven para monitorear el desplazamiento del SPR, que está asociado al tamaño y forma de las AuNPs y proveen información de la unión de las moléculas a la superficie de las AuNPs, además de evaluar la estabilidad de las suspensiones coloidales.

La técnica UV-Vis nos permite evidenciar el plasmón superficial de las AuNPs, el cual refleja la oscilación colectiva de los electrones de conducción de las nanopartículas, debido a las interacciones de los mismos con la luz incidente. La interacción ocasiona una polarización temporal y por ello la formación de un dipolo oscilante. El dipolo oscila a la frecuencia de la luz incidente. Existe una frecuencia de resonancia para la cual la interacción entre la nanopartícula y la luz origina un máximo de absorción. Este máximo depende de la forma y tamaño de la nanopartícula y el medio circundante.

Como consecuencia de la fuerte interacción entre los electrones y la luz incidente, se produce una oscilación coherente de los electrones confinados en la superficie de las nanopartículas metálicas, en la interfaz metal-dieléctrico; la excitación electromagnética se llama polaritón del plasmón de superficie; el polaritón es una cuasi-partícula híbrida resultante del fuerte acoplamiento entre la luz y los electrones libres de una nanopartícula. Para determinadas frecuencias de la energía incidente, se produce un acoplamiento entre las frecuencias de la onda incidente y de la oscilación del polaritón, este fenómeno es la SPR (Wang Y. 2011), (Mock, J. et al., 2002).

### **Caracterización por Dispersión Dinámica de la luz (DLS).**

La espectroscopia de correlación de fotones (PCS) también se denomina dispersión dinámica de luz (DLS), (Pecora, R. 2000), se utiliza para medir el tamaño de una partícula en el rango submicrométrico utilizando el movimiento browniano en medios acuosos. Las partículas pequeñas se difunden más rápidamente y conducen a una mayor fluctuación de la intensidad de la luz dispersada en comparación para partículas más grandes.

Los resultados se pueden dar en modo: *Intensity Weighting*, *Volume Weighting*, o *Number Weighting*, es decir ponderando la intensidad de las nanopartículas, ponderando el volumen de

las nanopartículas o ponderando el número de las nanopartículas, respectivamente, (nosotros damos los resultados ponderando el número de las nanopartículas).

### **Para la plata**

Los experimentos fueron realizados en el Laboratorio de Fotónica de Microondas del Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico (CCADET) de la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), los coloides con AgNPs fueron ablacionados con un láser 1064 nm a 10 Hz para su caracterización se usó la espectroscopia UV-Vis, y las técnicas de microscopia SEM y STEM.

### **Síntesis de los coloides con AgNPs por la técnica PLAL**

Los coloides con AgNPs, fueron producidos por la técnica PLAL de un disco de plata de 99.9 % de pureza (kurth lesker), sumergida en 12 ml de agua. El disco fue irradiado por pulsos de un láser Nd: YAG con 1064 nm de longitud de onda; para dirigir y enfocar el haz láser sobre el disco se utilizaron un espejo de alta reflectancia y una lente convergente de 50 mm de distancia focal. Además, se empleó un mecanismo de traslación para evitar la ablación del disco en una única zona. Considerando la energía del láser de 15.7 mJ/p y una frecuencia de repetición de 10 Hz se prepararon coloides a diferentes pulsos, siendo el número de pulsos una variable de estudio.

Se generaron coloides por PLAL a 1200, 2400, 3600, 4800 y 6000 pulsos respectivamente, cada una de estas fueron irradiadas a diferentes números de pulsos, luego fueron analizadas por la espectroscopia óptica UV-Vis así mismo, se construyó tablas con los datos relevantes como son su densidad óptica, su ancho de banda (FWMH) y su máxima absorbancia para cada una de las muestras.

Luego de la generación de las AgNPs se irradió (8.3 mJ/p) con el mismo láser e igual longitud de onda que se usó para generarlas. Así las muestras irradiadas fueron 4 min. (2400 pulsos), 6 min. (3600 pulsos), 8 min. (4800 pulsos), 10 min. (6000 pulsos) 12 min. (7200 pulsos), 14 min. (8400 pulsos) 16 min. (9600 pulsos) y 18 min. (10800 pulsos), respectivamente.

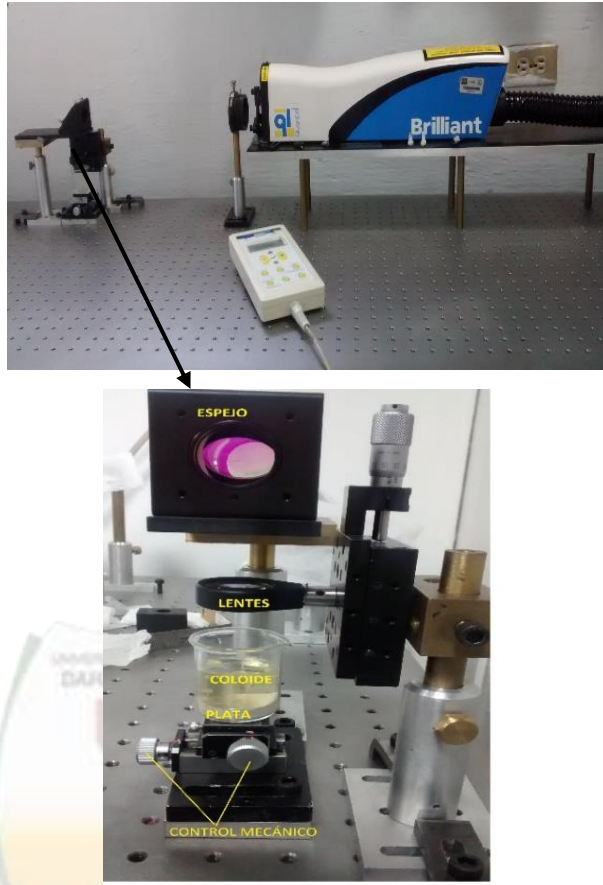


Figura 2.5. Fotografía de la disposición del equipo láser con la consola de control y la ubicación de la muestra, para generar AgNPs en agua desionizada. Equipo completo.

La Figura 2.5, muestra la disposición de la cubeta portando la muestra, para generar AgNPs en agua desionizada, se muestran (micrómetros superior e inferior), para el control mecánico y el desplazamiento lineal de la muestra respecto al haz láser.



Figura 2.6. Espectrómetro UV-Vis-NIR Cary 5000 del Laboratorio Universitario de Caracterización espectroscópica (LUCE). Centro de Ciencias y Desarrollo Tecnológico (CCADET) de la UNAM.

El Cary 5000 es un espectrofotómetro UV-Vis-NIR con magnífico desempeño en el rango de 175-3300 nm. Usando un detector Pb Smart, el Cary 5000 amplía su rango de NIR a 3300 nm lo que lo convierte en una herramienta de gran alcance para ciencias en investigación de materiales. Es controlado por el software CaryWinUV, un software modular basado en Windows, el cual hace que sea fácil realizar análisis de gran alcance y controlar una serie de accesorios opcionales.

### Caracterización por TEM

Preparación de las muestras:

Colocación de parlodian (polímero) soporte para el coloide, sobre rejilla de cobre, luego colocación de capa fina de carbón amorfo (24 horas expuestas al vacío) con la finalidad de que quede totalmente seca el parlodian y que tenga resistencia adecuada.

Semi secado del coloide por 5 minutos, para tener buena dispersión de los coloides AgNPs.

Colocación de gotas de la solución sobre la rejilla, esperar a que se evapore.

Después de que se haya secado la solución, se sigue con limpieza y secado en el equipo limpiador de plasma (Plasma cleaner) la limpieza dura 90 segundos y se realiza a una presión de 40 mTorr.

Este último paso, permite que la muestra no se contamine el análisis por TEM. La fotografía del equipo se muestra en la Figura 2.7.



Figura 2.7. STEM (*Scanning Transmission Electron Microscopy*), marca JEOL modelo JEM 2010F, 200 KV de voltaje de aceleración.



## CAPITULO III

### RESULTADOS

#### Para el oro

De una solución de 40 ml de un coloide con AuNPs producidas por la técnica PLAL se obtuvieron cinco muestras por disolución. Estas muestras fueron caracterizadas por las técnicas UV-Vis y fotoacústica pulsada, los nuevos coloides obtenidos por disolución fueron modificados por la técnica PLI (con el propósito de obtener cambios en su tamaño promedio), para lo cual se utilizó el láser pulsado Nd: YAG (532 nm, durante 6 minutos, energía de 25.8 mJ/p) y una lente convergente para focalizar el haz del láser. Los tamaños de la AuNPs fueron determinados al utilizar la técnica de dispersión dinámica de luz.

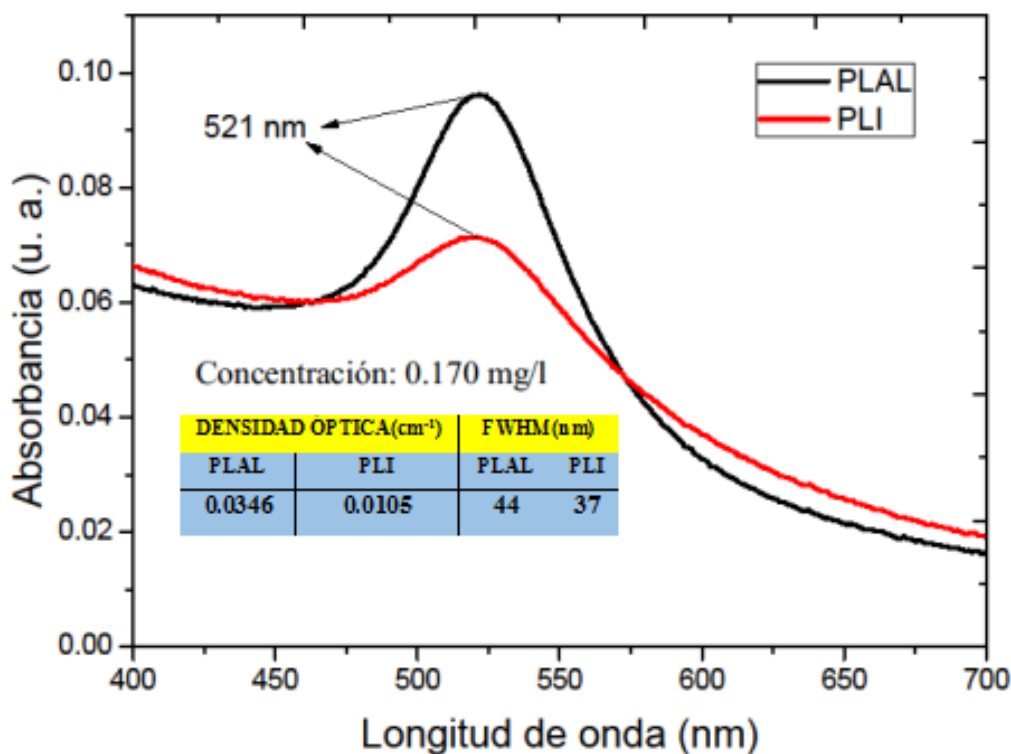
En los siguientes numerales se detalla los resultados experimentales y las discusiones correspondientes a las AuNPs y los análisis de los mismos.

#### Síntesis de coloides con AuNPs, por el método de PLAL

Se obtuvo espectros de absorción de cada muestra, observándose un único máximo de absorción en el intervalo visible del espectro electromagnético, lo cual es característico de AuNPs esféricas. Al comparar los diferentes espectros no se evidenció corrimientos significativos en la posición del máximo relacionado con el plasmón de superficie. La concentración de NpsAu en los coloides se obtuvo al utilizar la técnica de Espectroscopia de Absorción Atómica (AAS: *Atomic Absorption Spectrometer*). Las concentraciones de oro fueron: 0.170 mg/l, 0.346 mg/l, 0.512 mg/l, 0.683 mg/l y 0.854 mg/l.

#### Efecto de la irradiación (PLI) en las características de las NpsAu. Análisis de los espectros UV-Vis.

Considerando la posición del máximo, el ancho de banda, la intensidad de las transiciones interbanda y el área de la curva, se puede realizar una estimación sobre el tamaño de las nanopartículas. Este análisis resulta especialmente interesante para estudiar los cambios producidos por los tratamientos térmicos sobre la curva de absorción del material, ya que la tendencia a variar los citados parámetros es más fácilmente identificable, (García G. T., 2003).



**Figura 3.1.** Efecto de la irradiación láser. Un coloide (concentración de 0.17 mg/l) sintetizado por PLAL, con radiación 1064 nm (-), es modificado por PLI (-), con longitud de 532 nm. Se indica la densidad óptica y el ancho de banda a media altura del pico (FWHM) relacionado con el plasmón de superficie.

En la Figura 3.1, se muestran los espectros de absorción de los coloides con AuNPs con una concentración de 0.170 mg/l. Se puede observar un único máximo de absorción en la región visible del espectro electromagnético, relacionado con la resonancia del plasmón de superficie (SPR, *Surface Plasmon Resonance*); este resultado sugiere que las AuNPs presentes en los coloides presentan forma esférica y tienen tamaño de algunas decenas de nanómetros. La comparación de los espectros de absorción permite inferir que un efecto de la irradiación es modificar la altura del máximo de absorción relacionado con el plasmón de superficie, lo cual sugiere cambios en características de las AuNPs. El máximo de absorción relacionado con el plasmón es proporcional a la concentración de las nanopartículas de oro con tamaños en el intervalo de 5-50 nm, Mafuné, F. *et al.*, (2002). Con respecto al ancho de banda, los coloides irradiados presentan menor ancho de banda (37 nm) por lo que se predice mayor homogeneidad,

tal como lo describen Tarasenko, N. et al., (2006). El máximo de absorción se presenta a 521 nm para los dos coloides.

Además del tamaño de las nanopartículas existen otra serie de parámetros que tienen influencia en las propiedades de absorción del material; como son el índice de refracción de la matriz, el tipo de distribución, la geometría de las partículas y la homogeneidad en su distribución. El espectro de absorción del material es el resultado final de diversos parámetros por lo que no es conveniente determinar el tamaño de las nanopartículas al considerar sólo los espectros de absorción.

Lo que se puede concluir para el coloide con concentración de 0.170 mg/l es que el efecto de la irradiación láser fue modificar las propiedades ópticas de los coloides sintetizados por la técnica PLAL. Se evidenció una disminución significativa tanto de la altura y del ancho a media altura del pico de absorbancia relacionado con el plasmón de superficie.

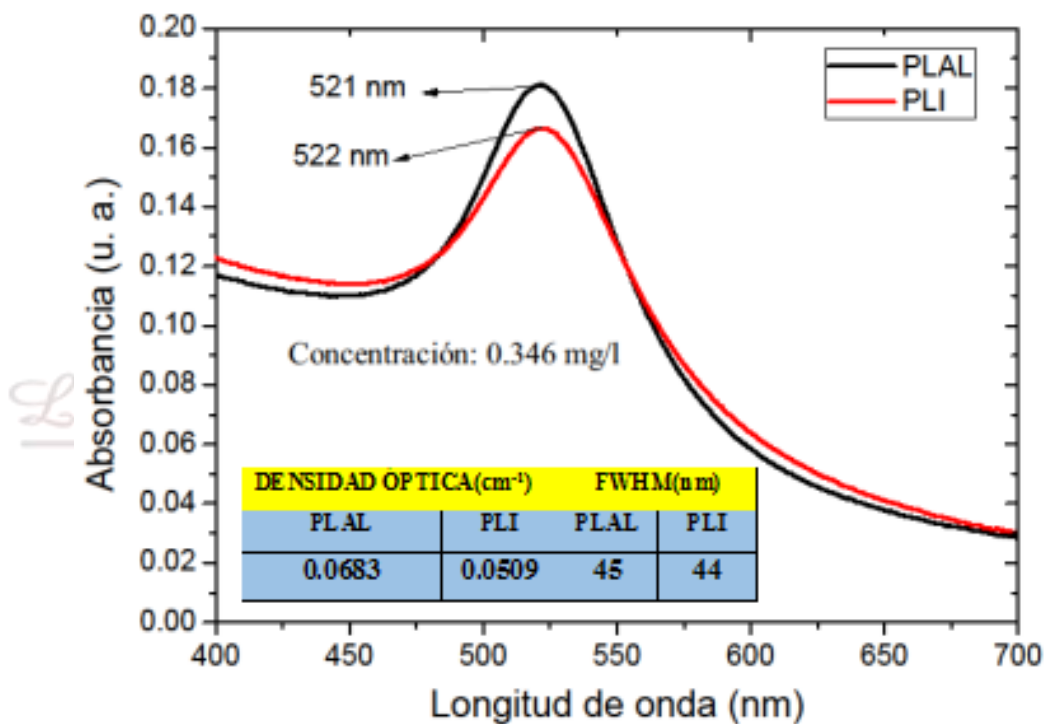


Figura 3. 2. Efecto de la irradiación láser. Un coloide (concentración de 0.346 mg/l) sintetizado por PLAL, con radiación 1064 nm (-), es modificado por PLI (-), con longitud de 532 nm. Se indica la densidad óptica y el ancho de banda a media altura del pico (FWHM) relacionado con el plasmón de superficie.

Figura 3.2, espectros de absorción de los coloides con AuNPs con concentración de 0.346 mg/l. Se observa un único máximo de absorción.

Podemos mencionar que existe el efecto de PLI en la altura, ancho a media altura y posición del pico relacionado con el plasmón de superficie. Esto es consistente con los resultados de la dispersión de luz dinámica, que reporta el efecto de la irradiación en la disminución del tamaño

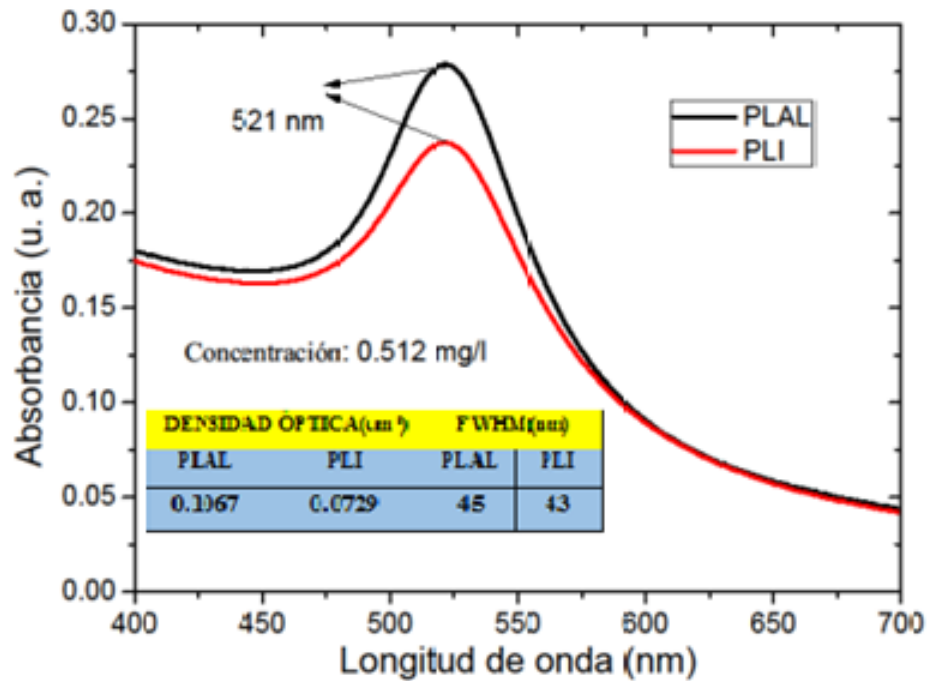


Figura 3.3. Efecto de la irradiación láser. Un coloide (concentración de 0.512 mg/l) sintetizado por PLAL, con radiación 1064 nm (-), es modificado por PLI (-), con longitud de 532 nm. Se indica la densidad óptica y el ancho de banda a media altura del pico relacionado con el plasmón de superficie (FWHM).

En la Figura 3.3, se muestran los espectros de absorción de los coloides con AuNPs con concentración de 0.512 mg/l. Se observa un único máximo de absorción en la región visible del espectro electromagnético. Al comparar los espectros podemos observar que la variación en el ancho de la banda relacionada con el plasmón es de 2 nm. Respecto a la intensidad del espectro de absorción se observa que los coloides irradiados (PLI) presentan menor intensidad.

Nuevamente observamos el efecto de la irradiación láser en el coloide con concentración de 0.512 mg/l que es modificar las propiedades ópticas de los coloides sintetizados por la técnica PLAL. Como en el caso anterior, se evidenció una disminución significativa tanto de la altura y del ancho a media altura del pico de absorbancia relacionado con el plasmón de superficie.

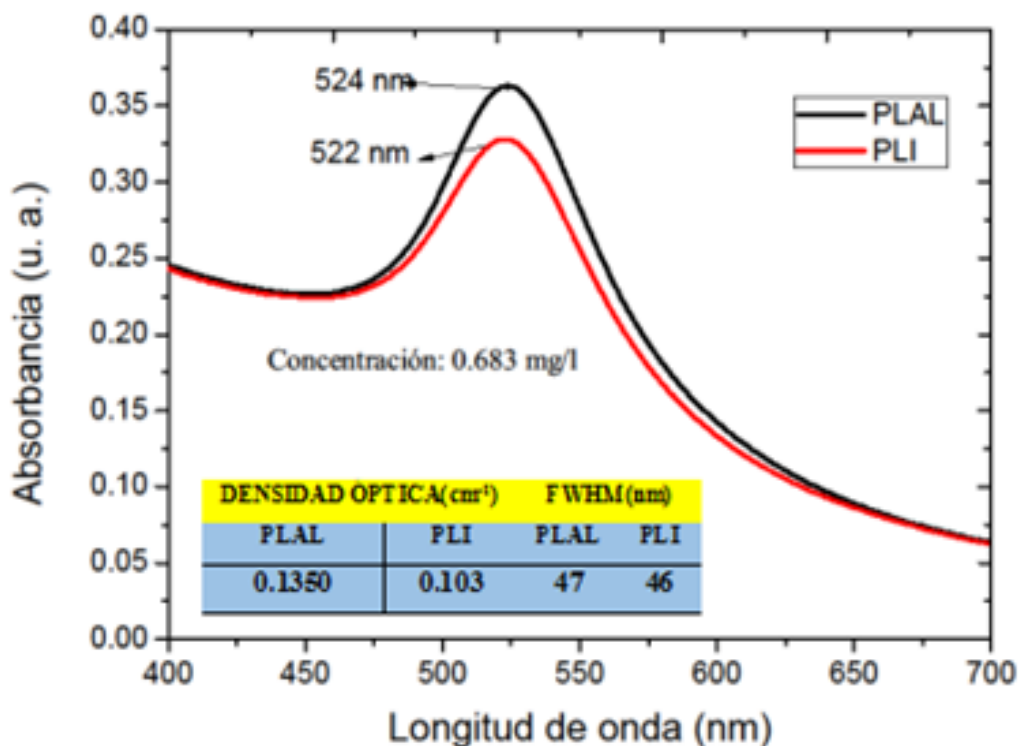


Figura 3.4. Efecto de la irradiación láser. Un coloide (concentración de 0.683 mg/l) sintetizado por PLAL, con radiación 1064 nm (-), es modificado por PLI (-), con longitud de 532 nm. Se indica la densidad óptica y el ancho de banda a media altura del pico relacionado con el plasmón de superficie (FWHM).

En la Figura 3.4, se muestran los espectros de absorción de los coloides con AuNPs con concentración de 0.683 mg/l. Se observa un único máximo de absorción en la región visible del espectro electromagnético, relacionado con la PSR. Al comparar los espectros podemos observar las variaciones en el ancho de banda de 1 nm.

Por lo que se puede concluir para el coloide con concentración de 0.683 mg/l es que el efecto de la irradiación láser fue modificar las propiedades ópticas de los coloides sintetizados por la técnica PLAL. Se evidenció una disminución de la altura y del ancho a media altura del pico de absorbancia relacionado con el plasmón de superficie.

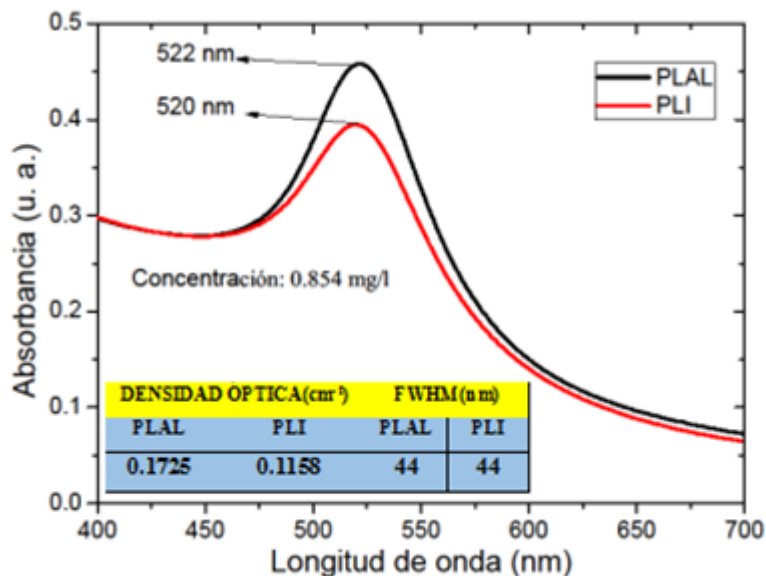


Figura 3.5. Efecto de la irradiación láser. Un coloide (concentración de 0.854 mg/l) sintetizado por PLAL, con radiación 1064 nm (-), es modificado por PLI (-), con longitud de 532 nm. Se indica la densidad óptica y el ancho de banda a media altura del pico relacionado con el plasmón de superficie (FWHM).

En la Figura 3.5, se muestran los espectros de absorción de los coloides con AuNPs para una concentración de 0.854 mg/l. Se observa un único máximo de absorción en la región visible del espectro electromagnético, relacionado con la PSR. Al comparar los espectros no se observa las variaciones en el ancho de banda, esto es consistente con la homogeneidad de las AuNPs en el coloide.

De las figuras anteriores, podemos inferir que los espectros de absorción de los coloides con AuNPs para diferentes concentraciones, presentan un único máximo de absorción en la región visible del espectro electromagnético, relacionado con la resonancia del plasmón de superficie (PSR); este resultado sugiere que las AuNPs presentes en los coloides presentan en promedio forma esférica y tienen tamaño de algunas decenas de nanómetros, la forma del espectro permite inferir que la forma y tamaño de las nanopartículas en promedio permanecen sin cambio apreciables, tal como lo describen Jain et al., (2006).

Al comparar los espectros de absorción de los coloides con AuNPs con diferentes concentraciones, se puede observar que cada muestra irradiadas presenta una disminución en la intensidad del su máximo de absorción en comparación con su similar en valor de concentración. Este último sugiere cambios en las distribuciones de tamaño. Takami, A. et al., (1996), describen que, después de la irradiación de los coloides con AuNPs, puede ocurrir un

cambio de forma y reducción de tamaño de las AuNPs. Uno de los mecanismos que pueden ocurrir como consecuencia de la irradiación de las soluciones coloidales es la fusión y vaporización de las AuNPs, las cuales se deben a las altas temperaturas en el interior de las nanopartículas. La alta temperatura es causada por la gran absorción de la energía del láser y la baja transferencia de calor al agua circundante.

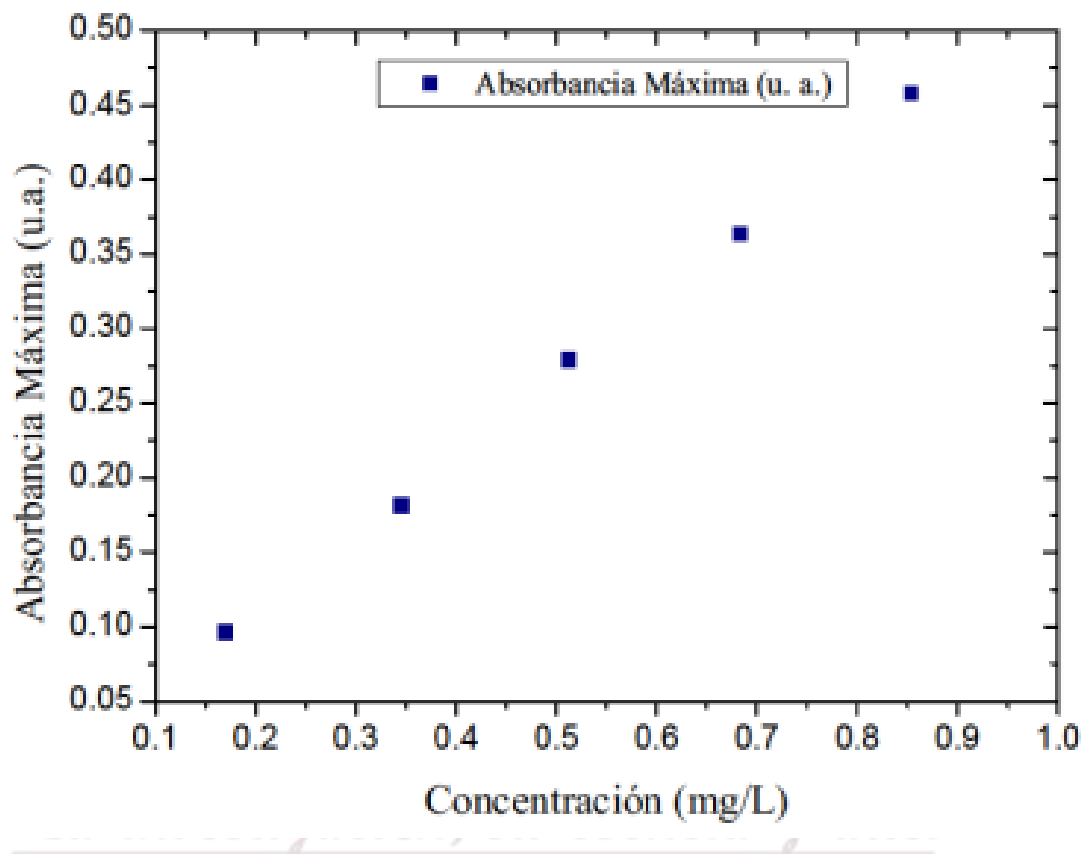


Figura 3. 6. Absorbancia máxima de los coloides con AuNPs con irradiación (PLI), en función de su concentración, la tendencia es lineal, con un coeficiente de Pearson de 0.9964.

En la Figura 3.6, se presenta la relación de la absorbancia máxima en función de la concentración, obteniéndose una relación lineal, lo cual nos indica que a mayor concentración de AuNPs en el coloide se obtiene mayor absorbancia.

### Respuesta de la señal fotoacústica de las AuNPs.

En la Figura 3.7, se muestra una típica señal fotoacústica de un coloide con AuNPs, tal como fue obtenida con el osciloscopio (Osciloscopio digital Tektronix DPO 3054 500 MHz, 2.5 GS/s de cuatro canales). Se visualiza como una curva de voltaje vs tiempo.

En la literatura se reporta únicamente el análisis de las variaciones del primer pico de la señal fotoacústica, sin embargo, se pueden realizar otros tipos de análisis, por ejemplo, la variación de la señal pico-pico entre el primer máximo y el primer mínimo, o bien una cantidad que es el promedio temporal de toda la señal registrada, análogo al análisis RMS (raíz cuadrática media), como lo explican, Castañeda, et al., (1999). Los resultados presentados aquí se refieren a la variación del primer pico de la señal.

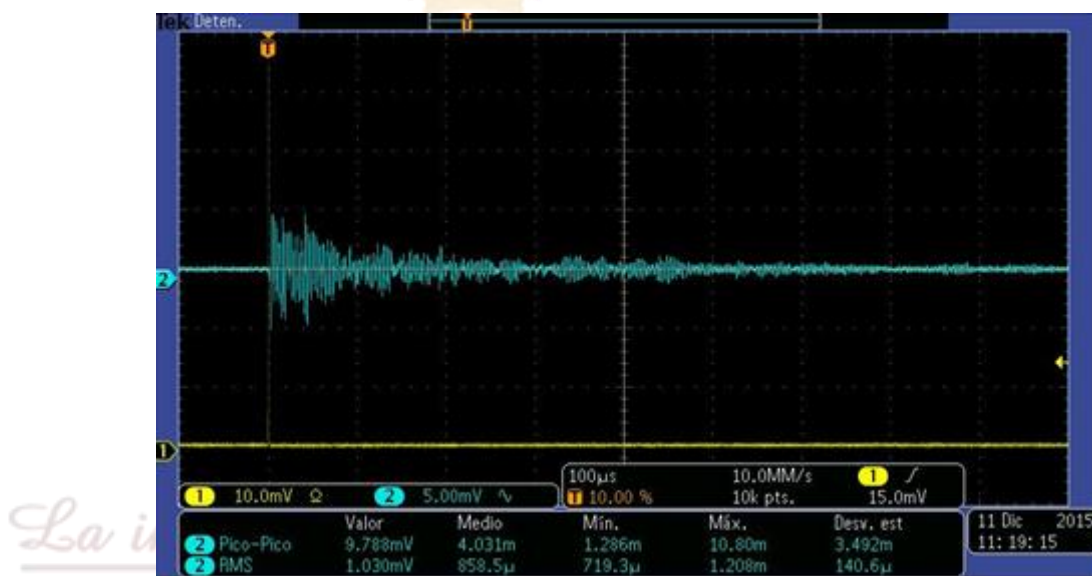


Figura 3.7. Respuesta del osciloscopio digital Tektronix DPO 3054 500 MHz, de la señal fotoacústica de AuNPs. Las mediciones presentadas, son el promedio de 16 señales.

Alba, R. (2013) reporta que es importante reconocer las diferentes partes que conforman las señales adquiridas, por lo que bastará con reconocer dos secciones; la primera se debe a la luz esparcida por la muestra y es captada por el PZT, el cual absorbe la luz y produce una señal PA, referido a la posición de la señal de disparo (trigger). Sin embargo, podemos aclarar que el PZT, no es ópticamente activo, no absorbe directamente, lo hace mediante el mecanismo fotónico vibra el medio y esa energía es la que capta el PZT. La amplitud de esta parte de la señal es una medida indirecta de la absorción que tiene la muestra, es decir, entre más luz



esparza la muestra, mayor será esta parte de la señal PA. La segunda parte de la señal a considerar se deberá directamente a las fuentes PA suspendidas en la muestra, los rebotes de las ondas acústicas que ocurran dentro de la celda. Se debe señalar que la celda PA, como tal, también produce una señal, pero es muy pequeña comparada con las otras señales estudiadas. Sin embargo, la primera componente no fue visible en la señal acústica que se estudió. Esto posiblemente se deba al tipo de sensor que se utilizó. Por lo general esta componente se observa con sensores que detectan frecuencias del orden de MHz.

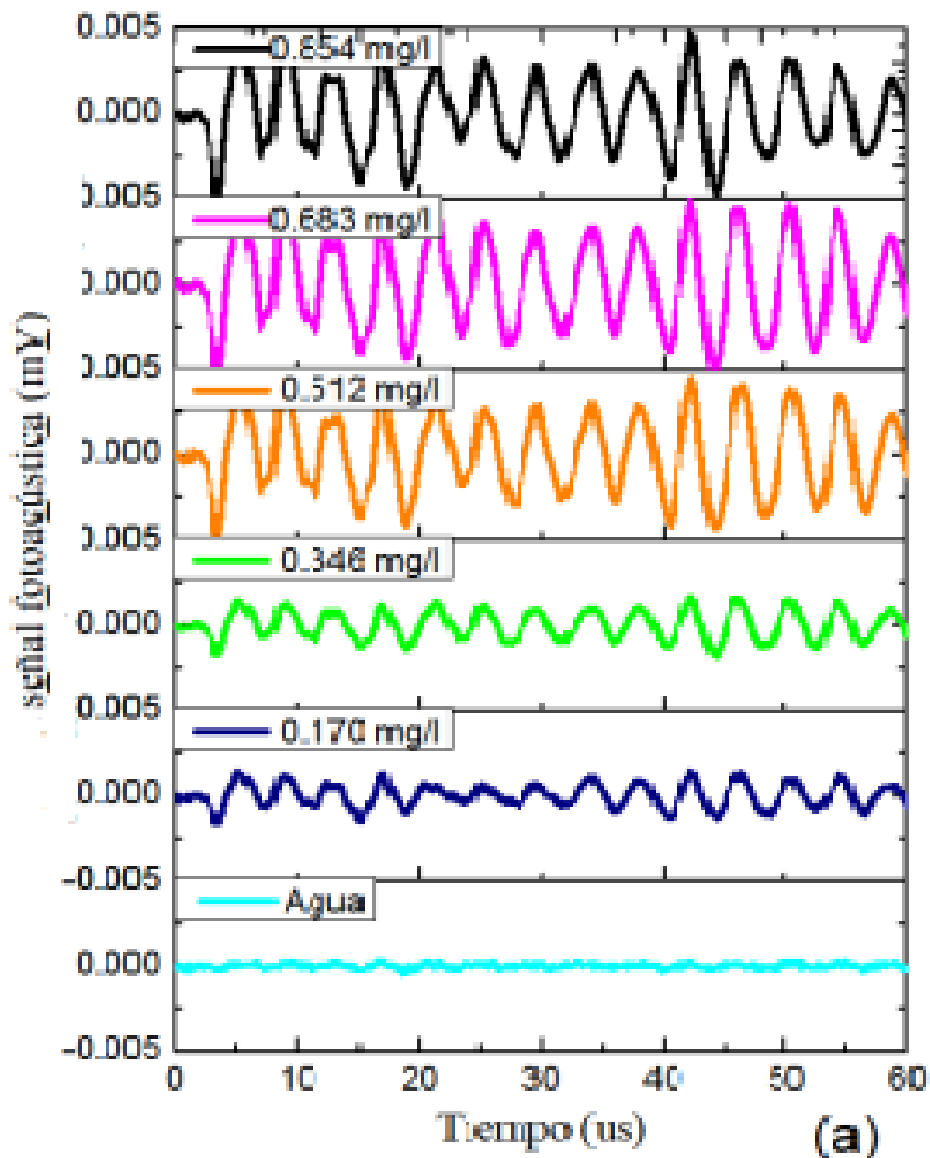


Figura 3. 8. Espectros comparativos de la respuesta fotoacústica de los coloides con AuNPs en función del tiempo para cinco muestras con concentraciones diferentes: (a) Muestras producidas por la técnica PLAL.

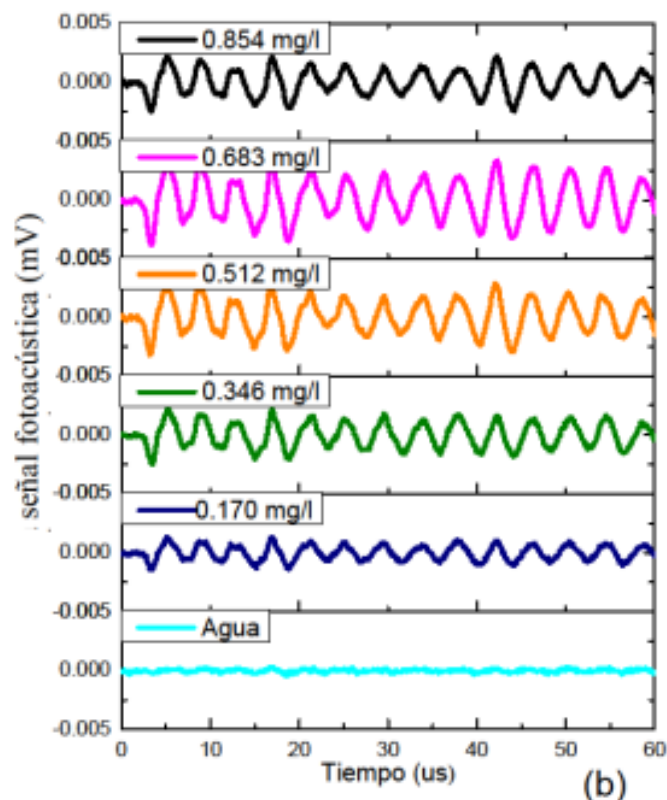


Figura 3.9. Espectros comparativos de la respuesta fotoacústica de los coloides con AuNPs n función del tiempo para cinco muestras con concentraciones diferentes: (b) muestras con PLI ( $\lambda = 532$  nm, 25,8 mJ/p). El sistema experimental se muestra en la Figura. 3.10, del presente texto.

La evolución temporal de las señales PA, que se muestran en la Fig. 4.8, fueron detectadas por el sensor PZT de respuesta rápida de 254 KHz. Corresponden a la respuesta fotoacústica de los coloides producidos por la técnica PLAL y las muestras coloidales que fueron modificados por post irradiación láser con energía de 25.8 mJ/p. Así mismo, se puede observar que la intensidad de la amplitud fotoacústica disminuye cuando los coloides son post irradiados.

Se puede observar que las señales aumentan en amplitud gradualmente en relación con las diferentes concentraciones. Así puede decirse que la técnica PA es capaz de detectar los cambios mínimos en la variación de la concentración de las AuNPs en el coloide. Para mejorar la relación señal a ruido como menciona Barreiro et al., (2008), debido a ruido exterior, acústico y eléctrico, se promedia la señal, nosotros promediamos sobre 16 pulsos del láser. Por otro lado, la señal PA, se puede visualizar como una curva de voltaje vs tiempo, medida a una escala temporal de 5 ns y a una escala de milivoltios sin necesidad de amplificar.

El análisis de la señal PA generada por nanopartículas metálicas es complejo debido a la dependencia de las propiedades físicas, tanto de las nanopartículas y los alrededores del ambiente.

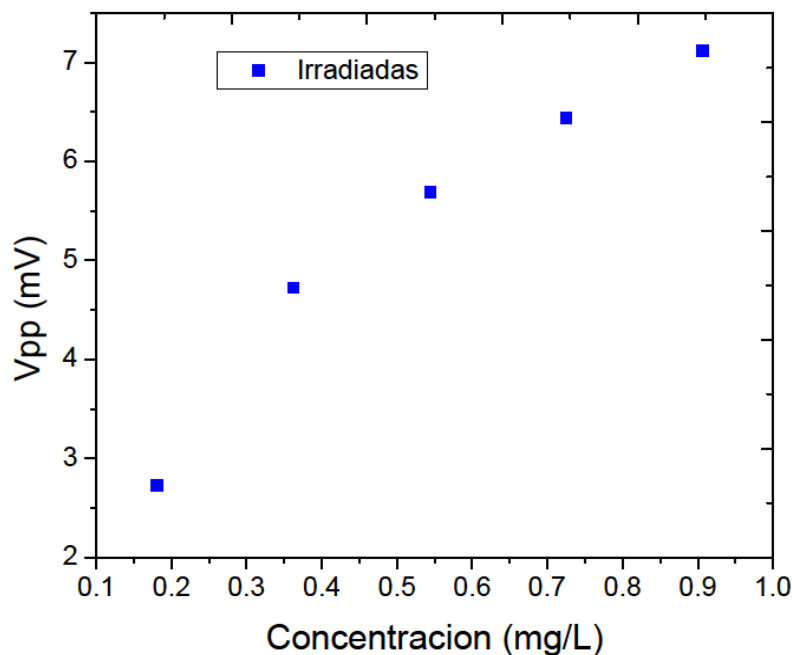


Figura 3.10. Voltaje pico-pico de la señal PA en función de la concentración de muestras con PLI.

En la Figura 3.10, muestra voltaje pico-pico de la señal fotoacústica en función de la concentración, cuya relación es ascendente conforme se aumenta la concentración. Por lo tanto, se comprueba que a mayor concentración de AuNPs la señal PA se incrementa.

Uno de los objetivos de la presente tesis consistió en obtener la respuesta PA de los coloides con AuNPs; obtenidos por la técnica PLAL. Como se indicó nosotros obtuvimos las AuNPs en agua ultrapura, la máxima absorbancia vista a la longitud de onda obtenida fue alrededor de 521 nm y está relacionada con la PSR. Amendola y Meneghetti (2009-b) reporta un máximo de plasmón para el oro a 520 nm, utilizando agua, nosotros obtuvimos el pico máximo de absorción alrededor de 521 nm, que es concordante con nuestro resultado y existe una relación directa y proporcional de la cantidad de AuNPs, con el incremento del primer pico de la señal PA. Elsayed K. et al., (2013) observó un cambio significativo en la distribución del tamaño de las

AuNPs durante la variación de las condiciones de focalización que se centran en la interfaz agua-oro.

### **Caracterización por DLS**

Este método tiene varias ventajas, no se requiere preparar la muestra, solo se requiere poca cantidad de coloide (ml), la duración de la prueba es corta de manera que las mediciones de rutina no son extensas.

A continuación, reportamos los resultados:

- a. Resultado por espectroscopia de la luz dinámica LDS de los coloides (PLAL). Las AuNPs, presentan un diámetro promedio de 22.6 nm, (Ver Anexo B5, Fig. B5.1 de la presente tesis).
- b. Resultado por espectroscopia de la luz dinámica LDS, de los coloides irradiados (PLI). Las AuNPs, presentan un diámetro promedio de 21.0 nm, (Ver Anexo B5, Fig. B5.2 de la presente tesis).

### **Para la Plata**

#### **Síntesis y Caracterización de coloides con AgNPs. Modificación debida a la irradiación con láser de las AgNPs coloidales.**

Antes de mostrar los resultados es conveniente recalcar que en esta tesis se hace mención a dos “tipos” de coloides: Los coloides producidas por la técnica PLAL y los coloides modificados debidos a la irradiación con láser (posterior) de los mismos. La irradiación láser es una técnica (PLI) útil para modificar la distribución por tamaño de AgNPs dispersas en una solución de agua (Tsuji, T. et al, 2012).

Los nuevos coloides fueron modificados por la técnica PLI (con el propósito de obtener cambios en su morfología), para lo cual se utilizó el láser pulsado Nd: YAG (1064 nm, con pulsos desde 1200 hasta 6000, energía de 8.7 mJ/pulso) y una lente convergente para focalizar el haz del láser. El sistema experimental se puede observar en la Figura 2.5, Capítulo II.

Para producir los coloides con AgNPs por la técnica PLAL se utilizó una cubeta de 12 ml de agua. Para estudiar el PLI de los coloides a diferentes pulsos, se utilizó el mismo montaje experimental (Figura 2.5, Capítulo II.), sin embargo, se cambió la cubeta y se depositó 3 ml de

coloide para ser irradiado (PLI) con pulsos diferentes. Obviamente al cambiar la cubeta de 12 ml a 3 ml la distancia focal también cambio.



Figura 3.11. (a) Depósito de 3 ml de volumen, utilizado para irradiar (PLI).

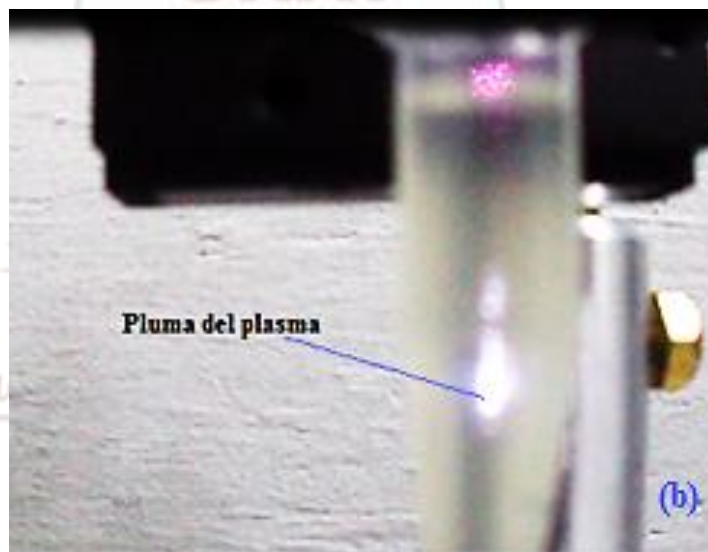


Figura 3.11. (b). Interacción láser - coloide, se observa la pluma del plasma.

### **Síntesis de las AgNPs coloidales por la técnica PLAL.**

Se obtuvieron **AgNPs** por medio de la técnica PLAL, usando como blanco un disco de plata de alta pureza (Agilent Kurth lesker al 99.9 %). El blanco fue ablacionado con radiación láser pulsada (Nd: YAG, 1064 nm, 10 ns, 15.7 mJ) y enfocada en la superficie del mismo, tal como se indicó en la sección de Figura 2.5, Capítulo II.

Las síntesis de las AgNPs se realizaron al considerar: 1200, 2400, 3600, 4800 y 6000 pulsos láser, obteniéndose grupos de muestras de baja, mediana y alta concentración de AgNPs. La técnica PLI de los coloides se realizó con el mismo láser focalizado, pero cambiando la energía (la energía de irradiación de los coloides fue de 8.7 mJ/p) y variando el número de pulsos desde 1200 hasta 23400, con un incremento de 1200 pulsos.

La técnica PLI consiste en la irradiación con láser pulsada en forma directa de los coloides con Nps en ausencia del blanco, el montaje experimental se muestra en la Figura 3.8 del Capítulo III de esta tesis. (Parte del montaje experimental se observa en la Figura 3.10).

En adelante se utilizará PLAL para referirnos a la técnica de Ablación con Láser Pulsada en Líquidos y PLI a posterior irradiación del coloide con láser pulsado focalizada, en ausencia de la muestra sólida.

### **Caracterización por espectroscopia UV-Vis de los coloides preparados al considerar 1200, 2400, 3600, 4800 y 6000 pulsos láser.**

El espectro UV-Vis puede entenderse como una “suma” de los espectros asociados a los diferentes grupos monodispersos de nanopartículas. Se sabe que la resonancia asociada a las Nps más pequeñas y por tanto esféricas, se desplazada hacia menores longitudes de onda con respecto al máximo del espectro de absorción. De la misma forma, el espectro asociado a las Nps más alargadas se desplazan hacia mayores longitudes de onda (Resta V., 2007).

En la Figura 3.10, se presentan los espectros de absorción de los coloides con AgNPs preparados al considerar 1200, 2400, 3600, 4800 y 6000 pulsos. Los espectros nos dan información valiosa acerca de la naturaleza de los coloides. La absorción en el pico de la banda correspondiente al plasmón de superficie usualmente se relaciona con la concentración (mayor intensidad del mismo, mayor cantidad de partículas). El ancho de banda del plasmón (FWHM) se relaciona con la homogeneidad de las partículas y la posición en longitud de onda del máximo de absorbancia de la banda del plasmón se relaciona con el tamaño de las partículas.

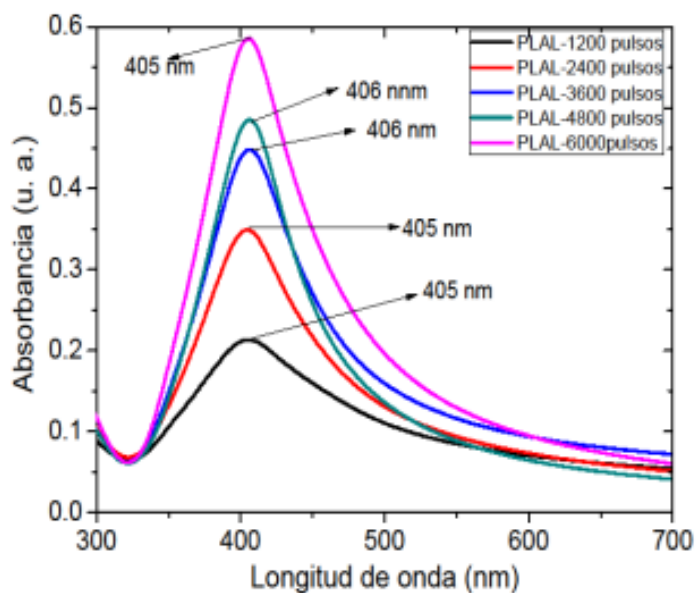


Figura 3.12. Efecto del número de pulsos en el espectro de absorción de los coloides con AgNPs. Se sintetizaron coloides al considerar; 1200, 2400, 3600, 4800 y 6000 pulsos.

En los espectros se evidencian un único máximo de absorción ubicado en la región visible del espectro electromagnético lo cual es característico de las nanopartículas esféricas de plata. Esto es consistente con la existencia de las nanopartículas, como lo mencionan Cruz, D. et al., (2012).

En la Tabla No. 3.1, podemos observar que la densidad óptica aumenta conforme aumenta el número de pulsos utilizado para la síntesis, esto es especialmente relevante debido a que la absorbancia está relacionada con la cantidad de partículas que absorbieron la energía, entonces a mayor número de pulsos con láser se espera mayor cantidad de partículas. Con respecto al ancho de banda (FWHM), el coloide generado a 1200 pulsos presenta la banda más ancha 103 nm. La columna relacionada con FWHM, sugiere que el ancho de la distribución de tamaño de las nanopartículas disminuye conforme aumenta (hasta un determinado valor) el número de pulsos. No se evidencio un cambio significativo en la posición del plasmón. Según la literatura, es de esperar que conforme aumenta el número de pulsos con láser también aumenten las probabilidades de fragmentación de las nanopartículas ya formadas (Brause R. et al., 2002).

Tabla No. 3.1. Densidad óptica, ancho de banda (FWHM) y máxima absorbancia de los espectros de los coloides con AgNPs, corresponde a la Figura 3.11.

Número de Pulsos	Densidad óptica ( $\text{cm}^{-1}$ )	FWHM (nm)	Absorbancia Máxima (nm)
PLAL- 1200	0.1488	103	405
PLAL- 2400	0.2797	85	405
PLAL- 3600	0.3865	85	406
PLAL- 4800	0.4245	74	406
PLAL- 6000	0.5234	87	405

El objetivo de esta sección fue estudiar el efecto de la irradiación láser (con diferentes números de pulsos) de los coloides obtenidos por la técnica PLAL. Entre los resultados encontrados para cada coloide irradiado, se resalta que este estudio permitió determinar el número de pulsos adecuado para obtener la mayor absorbancia y el menor ancho de pico relacionado con el plasmón de superficie. Estas dos características son por lo general lo que se busca para sistemas coloidales; no obstante, en otras situaciones es deseable una banda ancha para el plasmón de superficie.

### **Efecto de la irradiación láser (PLI) en las propiedades ópticas de coloides obtenidos con 600 pulsos láser (PLA).**

Los coloides con AgNPs producidas por la técnica PLAL, son irradiados con el mismo láser, cambiando el número de pulsos y con una energía de 8.7 mJ/p (se eligió esta energía, debido al diseño experimental). Al respecto, Resta V., (2007) describe que el control de las características morfológicas y ópticas de la NPs metálicas no siempre se puede conseguir a través de una selección apropiada de los parámetros del proceso de producción. Por ello, nosotros utilizamos la técnica PLI como método alternativo para modificar la morfología de las NPs y en consecuencia su respuesta óptica.



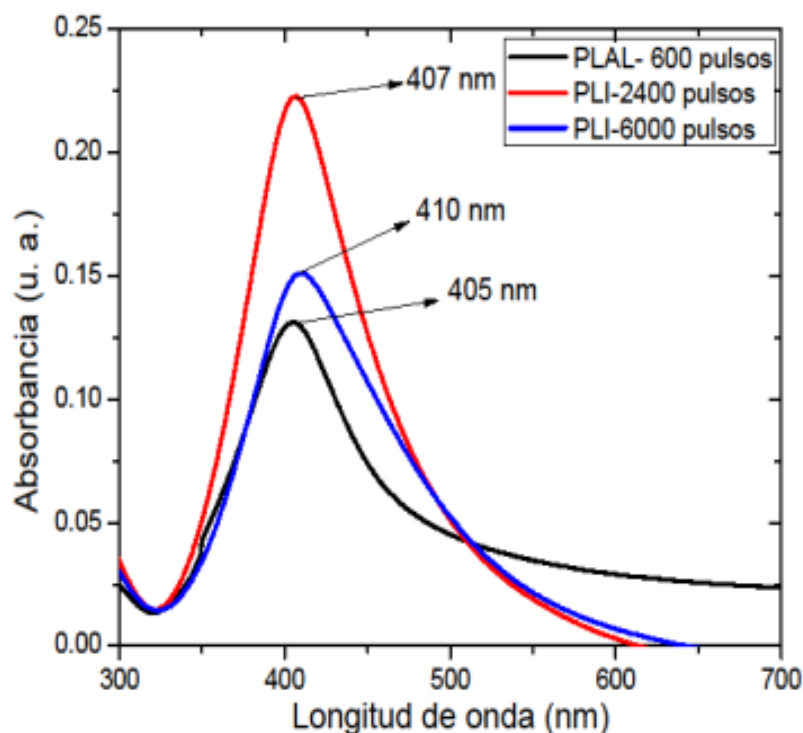


Figura 3.13. Efecto de la irradiación láser (PLI). (-) coloide referencia obtenido al 600 pulso láser (PLAL), (-) coloide obtenido después de la irradiación láser (PLI) al considerar 2400 y (-) 6000 pulsos láser.

En la Figura 3.13, se presentan los espectros de absorción correspondientes al coloide producido por la técnica PLAL (al considerar 600 pulsos del láser) y a la modificación del mismo debido a la posterior irradiación láser (PLI), con 1200 y 6000 pulsos. La PLI se realizó con la finalidad de estudiar, los efectos de la misma en las propiedades ópticas de los coloides.

En la Tabla No. 4.2, se observa que la densidad óptica aumentó cuando se aplicó PLI a 2400 pulsos, pero que esta disminuye cuando la PLI es de 6000 pulsos, respecto al espectro generado por PLAL a 600 pulsos. Entonces los coloides con AgNPs preparados con 600 pulsos por la técnica PLAL y aplicado la irradiación a 2400 pulsos con láser, se obtiene menor ancho para la distribución de tamaños de las nanopartículas.

Tabla No. 3.2. Densidad óptica, ancho de banda del plasmón (FWHM) y máxima absorbancia, de los espectros de absorción correspondientes al coloide producido por la técnica PLAL (al considerar 600 pulsos del láser) y a la modificación del mismo debido a la irradiación láser (PLI), con 1200 pulsos y 6000 pulsos.

Coloides - pulsos	Densidad óptica (cm <sup>-1</sup> )	FWHM (nm)	Pico de Máxima Absorbancia (nm)
PLAL-600	0.1178	82	405
PLI-2400	0.2080	82	407
PLI-6000	0.1369	96	410

Efecto de la posterior irradiación láser (PLI) en las propiedades ópticas de coloides obtenidos con 1200 pulsos láser (PLA).

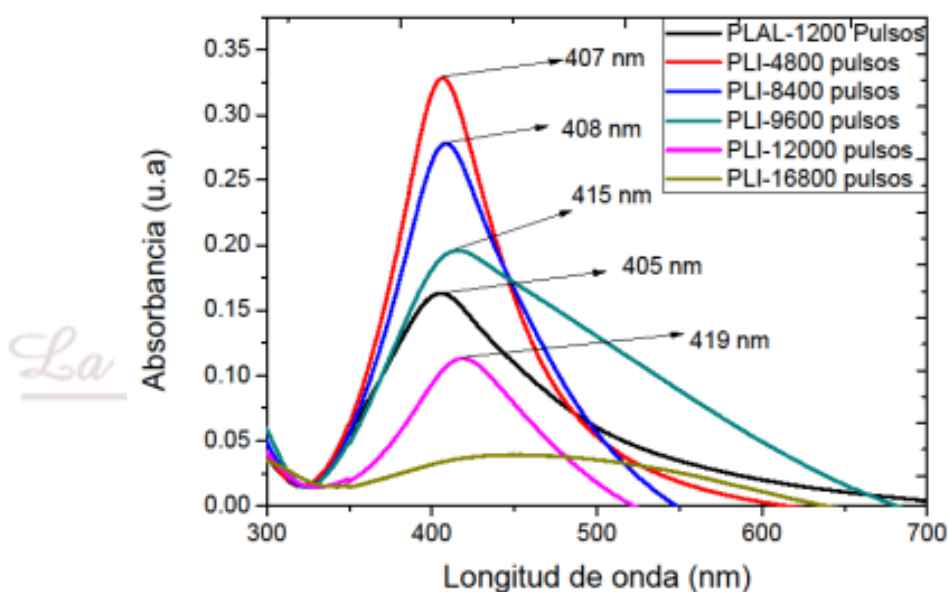


Figura 3.14. Efecto de la posterior irradiación láser (PLI). (-) coloide referencial obtenido al considerar 1200 pulso láser (PLAL). Se indica el número de pulsos considerados para la técnica PLI.

Los resultados obtenidos sugieren como los cambios en los espectros de absorción de los coloides con nanopartículas van acompañados por los cambios en la morfología.

Tabla No. 3.3. Densidad óptica, ancho de banda del plasmón (FWHM) y máxima absorbancia, de los espectros de absorción obtenidos al considerar 1200 pulsos para la síntesis (PLA) y posterior irradiación a 4800, 8400, 9600, 12000 y 16800 pulsos para la irradiación del coloide (PLI).

Número de pulsos	Densidad óptica (cm <sup>-1</sup> )	Ancho de banda FWHM (nm)	Pico de máxima absorción (nm)
PLAL-1200	0.1488	103	405
PLI - 4800	0.312	73	406
PLI - 8400	0.263	87	408
PLI-9600	0.181	151	415
PLI- 12000	0.098	73	419
PLI -16800	0.021	-	-

De este estudio se comprobó que existe un número de pulsos determinado para obtener la mayor altura y el menor ancho para la banda correspondiente al plasmón de superficie, sin modificar significativamente la posición central (en longitud de onda) del mismo. Así mismo, se demostró que al utilizar la técnica PLI, es posible modificar significativamente las propiedades ópticas de los coloides.

**Efecto de la irradiación láser (PLI) en las propiedades ópticas de los coloides obtenidos con 2400 pulsos láser (PLA).**

*La investigación, su esencia y arte.*

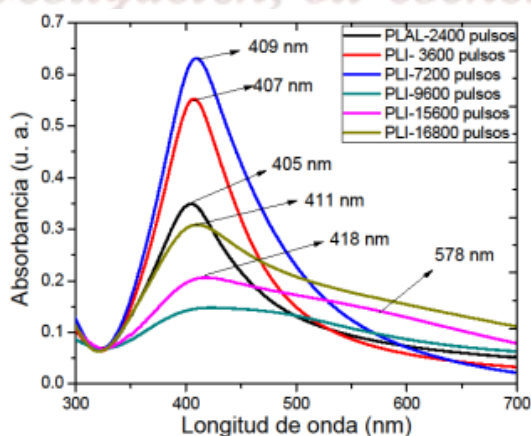


Fig. N° 3.15. Efecto de la irradiación láser (PLI). (-) coloide referencia obtenido al considerar 2400 pulsos láser (PLAL). Se indica el número de pulsos considerados para la técnica PLI.

Al referiremos a la **Figura 3.14**, observamos que cuando se irradió a 3600 pulsos y 7200 pulsos, la intensidad del máximo de absorción del espectro aumento notablemente, sin embargo, lo más notable de los espectros es lo relacionado al que se obtuvo cuando se irradió con 15600 pulsos con láser, en general los espectros de absorción muestran que la respuesta del plasmón cambia en función del número de pulsos; primero ensanchándose y luego evidenciando la presencia de otro plasmón a 578 nm. Las Nps con plasmón en esta región son probablemente triangulares (Lu X. *et al.*, 2009).

Cuando se irradió a 15 600 pulsos con láser, se obtiene un espectro con un ensanchamiento del plasmón y la tendencia de formar un nuevo pico alrededor de 578 nm, sin embargo, cuando se irradió a 9 800 se logra obtener un espectro con una intensidad de pico menor a la anterior. Cuando se irradió con 16 800 pulsos con láser, nuevamente se pudo identificar un único máximo de absorción.

De la Tabla 3.4. La densidad óptica de las 3 primeras muestras coloidales aumenta progresivamente. Pero la muestra coloidal post irradiada a 9 600 pulsos merece ser explicada, primero presenta muy poca densidad óptica (0.079), el ancho de banda es grande y el pico de máximo de absorción se desplazó hacia mayores longitudes de onda.

Tabla 4.4. Densidad óptica, ancho de banda del plasmón (FWHM) y máxima absorbancia, de los espectros de absorción obtenidos al considerar 2 400 pulsos para PLAL y 3 600, 7 200, 9 600, 15 600 y 16 800 pulsos láser para PLI.

Número de pulsos	Densidad óptica (cm <sup>-1</sup> )	Ancho de banda FWHM (nm)	Pico máximo de absorción (nm)
PLAL- 2400	0.2797	85	405
PLI -3600	0.489	81	407
PLI-7200	0.564	97	409
PLI -9600	0.079	255	423
PLI -15600	0.138	213	417
PLI-16800	0.246	240	409

De este estudio se comprobó nuevamente que es posible modificar la altura, ancho y posición (en longitud de onda) del plasmón de superficie. Según la aplicación y al utilizar PLI, es posible

obtener nanopartículas con ciertos valores de absorbancia para determinadas longitudes de onda, según la conveniencia.

Efecto de la irradiación láser (PLI) en las características ópticas y morfológicas de las nanopartículas obtenidos con 3600 pulsos láser (PLAL).

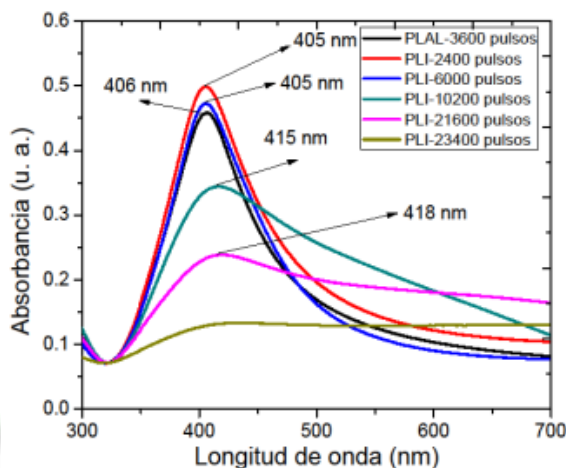


Figura 3.16. Efecto de la irradiación láser (PLI). (-) coloide referencia obtenido al considerar 3600 pulsos láser (PLAL). Se indica el número de pulsos considerados para la técnica PLI.

De este estudio se comprobó que existe un número de pulsos determinado para obtener la mayor altura (2400 y 6000 pulsos), sin modificar significativamente la posición central (en longitud de onda) del mismo. Así mismo, se demostró que al utilizar la técnica PLI, es posible modificar significativamente las propiedades ópticas de los coloides, así para 10200 y 21600 pulsos, se obtienen corrimientos significativos en la posición central y mayor ancho para la banda correspondiente al plasmón de superficie.

Tabla 3.5 Densidad óptica, ancho de banda del plasmón (FWHM) y la máxima absorbancia, de los espectros de absorción de los coloides obtenidos al considerar 3600 pulsos para PLAL y 2400, 6000, 10200, 21600 y 23000 pulso para PLI.

Número de pulsos	Densidad óptica (cm <sup>-1</sup> )	(FWHM) (nm)	Pico de máxima absorbancia (nm)
PLAL- 3600	0.3865	85	405
PLI -2400	0.4276	87	405
PLI - 6000	0.401	87	405

PLI -10200	0.272	140	415
PLI-21600	0.167	380	418
PLI-23400	-	-	-

Consideremos un espectro adicional referido a los coloides producidos por PLAL a 3600 pulsos láser y modificados por PLI con 10800 pulsos láser. Se observa que el espectro se ensancha y se evidencia la presencia de otro modo de resonancia centrado en 650 nm.

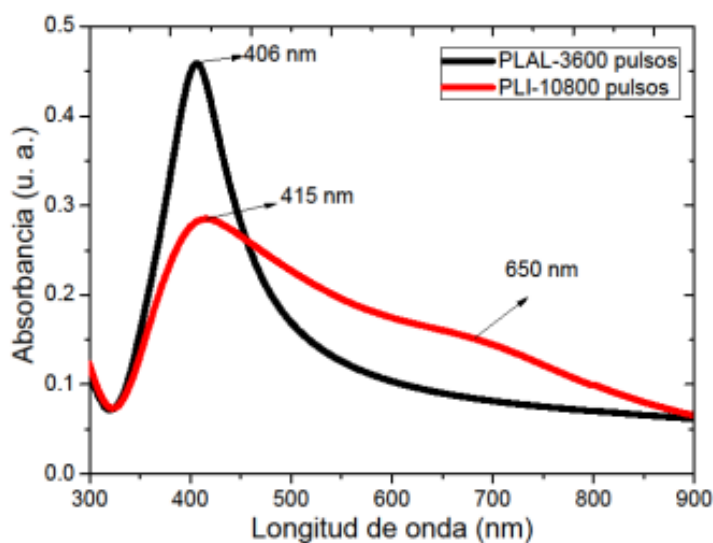


Figura 3.17. Efecto de la irradiación láser (PLI). (-) coloide referencia obtenido al considerar 3600 pulsos láser (PLAL), (-) coloide irradiado a 10800 pulsos por la técnica PLI.

La Figura 3.17 muestra la posición central de la SPR. El valor relativo del espectro obtenido por PLAL (línea negra) está ubicado en 406 nm, mientras que el espectro de los coloides obtenido por PLI a 10800 pulsos con láser produce un desplazamiento hacia mayores longitudes de onda de la SPR, se observa un ensanchamiento del espectro de absorción.

Como se sabe, la concentración se relaciona con la absorbancia en el máximo de absorción, la homogeneidad de tamaño con el ancho del pico (FWHM) y el tamaño con la posición del pico, desplazándose hacia longitudes de onda menores cuando el tamaño de la partícula decrece. Bajo estas condiciones; se observa corrimiento del pico máximo hacia mayores longitudes de onda, por lo tanto, se intuye que aparecen partículas de mayores tamaños, por la banda que presentan,

podemos suponer que ahora son dos modos de oscilación que presentan los electrones libres de la nanopartícula (línea de color rojo).

**Efecto de la irradiación láser posterior a la síntesis (PLI) en el tamaño y forma de las nanopartículas de plata obtenidas con 3600 pulsos láser (PLAL).**

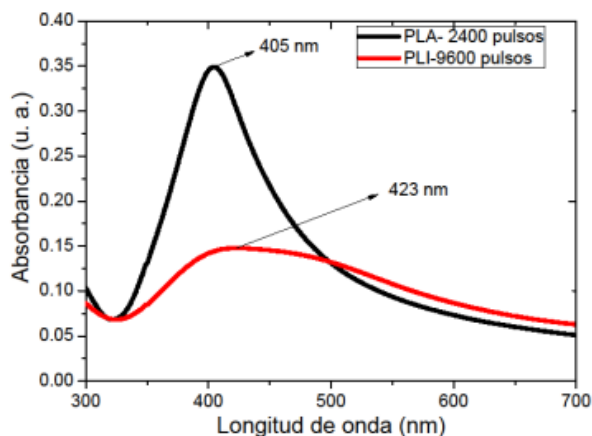


Figura 3.18. Efecto de la irradiación láser (PLI). (-) coloide referencia obtenido al considerar 2400 pulsos láser (PLAL), (-) coloide irradiado a 9600 pulsos por la técnica PLI.

La micrografía que presentamos a continuación corresponde a los coloides cuyo espectro de absorción se muestra en la Figura 3.18, estos coloides fueron producidos por PLAL a 3600 pulsos láser y modificados con PLI a 9600 pulsos láser.

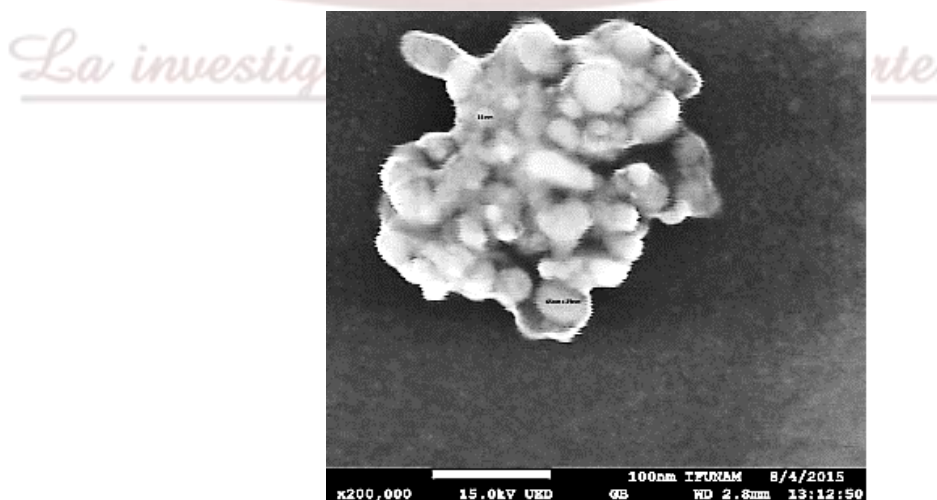


Figura 3.19. Las micrografías corresponden a una muestra única obtenido al considerar 3600 pulsos láser (PLAL) y 9600 pulsos PLI.

Figura 3.19. Elipsoides con razón (RA) de: 1.3, 1.6, 2.9, y nanoesferas con diámetros de, 20 nm, 23 nm, 25 nm, 31nm y 38 nm respectivamente. Se observa racimos y coalescencia de las partículas con morfologías esféricas y ovoides con tendencia a formar triángulos con esquinas cortadas. b. Cúmulos de nanoesferas de 20 nm – 30 nm y elipsoides con RA = 1.3 y 1.2.

Para medir el tamaño promedio de las nanopartículas se utilizó el Screen calliper serie 8260-0319-9748, las micrografías por SEM fueron procesadas por Netopsystems FEAD Recomposter versión 1.3.9.0.

Efecto de la irradiación láser (PLI) en las características ópticas y morfológicas de las nanopartículas obtenidas con 4800 pulsos láser (PLAL).

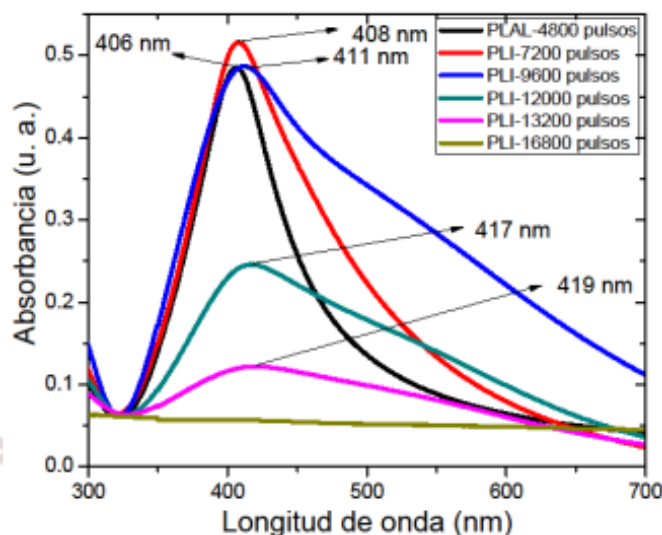


Figura 3.20. Efecto de la irradiación láser (PLI). (-) coloide referencia obtenido al considerar 4800 pulsos láser (PLAL). Se indica el número de pulsos considerados para la técnica PLI.

De este estudio se comprobó que existe un número de pulsos determinado para obtener la mayor altura (7200 pulsos), sin modificar significativamente la posición central (en longitud de onda) del mismo. Se demostró que al utilizar la técnica PLI, es posible modificar significativamente las propiedades ópticas de los coloides, así para 9600 pulso, se observa mayor ancho de banda, mientras que para 12000 y 13200 pulsos, se obtienen corrimientos significativos en la posición central y mayor ancho para la banda correspondiente al plasmón de superficie, hasta que para una irradiación (PLI) de 16800 pulsos, no se observa el ancho de banda y no presenta el máximo en su plasmón (por lo tanto se intuye que no existen nanopartículas).



Tabla 3.6. Espectros de absorción de los coloides con AgNPs producida con 4800 pulsos y luego post irradiada a 7200, 9600, 12000, 13200 y 16800 pulsos con láser.

Número de pulsos	Densidad óptica ( $\text{cm}^{-1}$ )	(FWHM) (nm)	Pico máximo de absorción (nm)
PLAL- 4800	0.4245	74	406
<b>PLI -7200</b>	<b>0.452</b>	<b>100</b>	<b>408</b>
PLI -9600	0.425	221	411
PLI -12000	0.186	159	417
PLI -13200	0.058	145	419
PLI -16800	-	-	-

La máxima densidad óptica y menor ancho de banda se logra cuando irradiamos (PLI) 7200 pulsos, mientras que el mayor desplazamiento del máximo de absorción relacionado con el plasmón se presenta cuando la muestra fue irradiada (PLI) 13200 pulso.

#### Caracterización por microscopía electrónica de barrido (TEM)

Las propiedades físicas y químicas de los nanomateriales dependen de sus estructuras cristalinas y superficiales. La microscopía electrónica de transmisión (TEM) es una técnica poderosa y única para la caracterización de la estructura. La aplicación más importante de TEM es el espacio real de imágenes de resolución atómica de nanopartículas. Mediante la formación de una sonda de electrones de tamaño nanométrico, TEM es muy importante en la identificación y la cuantificación de la estructura electrónica de nanocristales individuales y químicas.

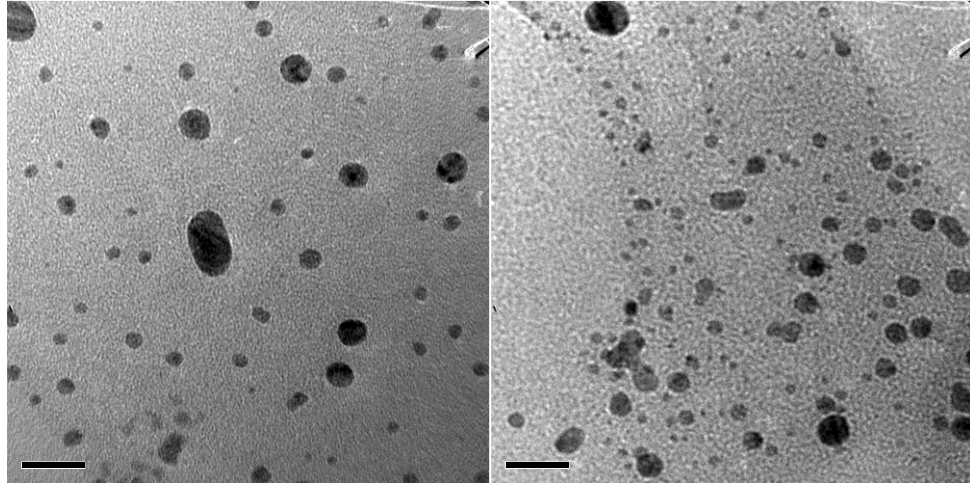


Figura 3.21. Micrografía del coloide producida por PLAL a 4800 pulsos y con PLI a 9600 pulsos: (a) Se observan un elipsoide con razón de aspecto igual a 1.6 y esferas con diámetros de 4, 5 y 9 nm aproximadamente. (b). Esferas de diámetro 4, 5 y 9 nm aproximadamente (barra igual 20 nm).

La micrografía corresponde a la muestra producida por la técnica PLAL a 4800 pulsos e irradiadas a 9600 pulsos, obtenido por SEM permite observar en primer plano un elipsoide con razón de aspecto (RA) igual a 1.6, con múltiples facetas; dos partículas con RA igual 1.2 y otras tres con RA igual a 1.1, además presentan nanopartículas esféricas con diámetro promedio de 4, 5, 6, 9, 8, y 10 nm. En realidad las Nps esféricas aparecen como facetadas. Además otras Nps con diámetros menores a 4 nm, presumimos que estas son como consecuencia de la irradiación. En la Figura 3.18 (b) se observan elipsoides múltiplemente facetadas con RA de 1.3 y 1.2, esferas múltiplemente facetadas no se observa coalescencia, pero parece que hay apilamiento.

Efecto de la irradiación láser (PLI) en las propiedades ópticas de coloides obtenidos con 6000 pulsos láser (PLAL).

En la figura siguiente observamos que la densidad óptica disminuye conforme aumenta el número de pulsos, un caso especial es la generada a 6000 pulsos e irradiada a 6000 pulsos, el ancho de banda es 185 nm, se evidencia nanopartículas grandes.

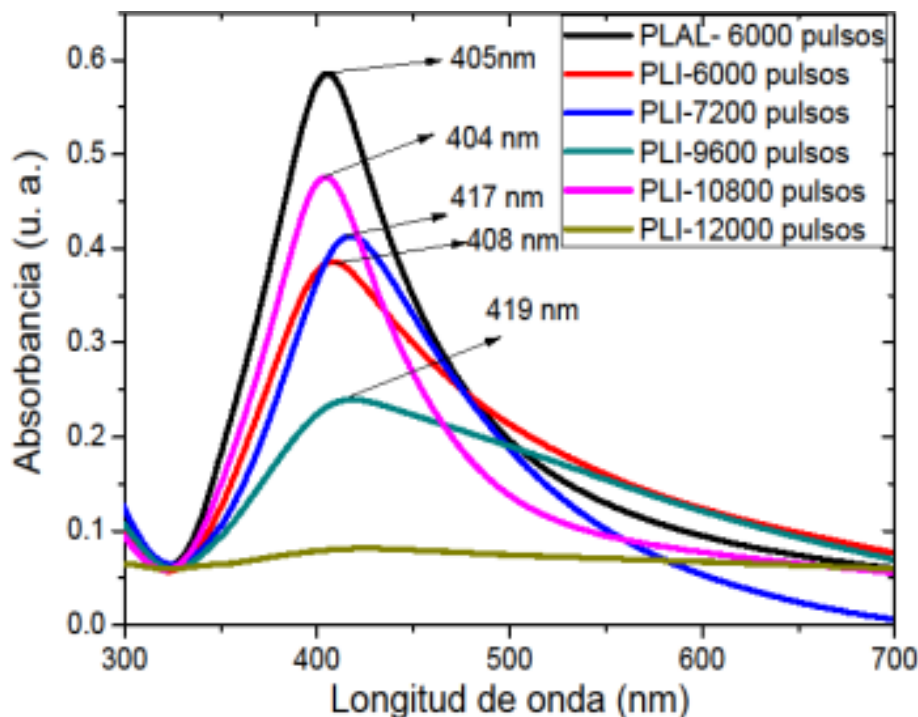


Figura 3.22. Efecto de la irradiación láser (PLI). (-) coloide referencia obtenido al considerar 6000 pulsos láser (PLAL). Se indica el número de pulso considerados para la técnica PLI.

Los espectros que presentamos a continuación requiere mucha atención, a mi parecer se diferencia de los anteriores estudiados, primero todos los espectros tienen menor intensidad de absorción que la producidas a 6000 pulsos, en el espectro irradiado a 12000 pulsos prácticamente no hay nanopartículas hay un umbral de número de pulsos de irradiación, posterior a este valor es posible que se convierten en plata metálica (micropartículas).

En esta parte se demuestra que hay una determinada concentración de coloide obtenido por PLAL (en función del número de pulsos) para la cual irradiar con PLI no implica necesariamente aumentar la altura del plasmón, disminuir el ancho de la distribución. Es más, puede ocasionar que ya no existan nanopartículas.

El ensanchamiento de las bandas de plasmones indica el cambio morfológico de los coloides, tales como la distribución de partículas, en forma de las partículas, se puede comparar la morfología de las partículas observadas y la forma de las bandas de plasmones en los espectros de absorción.

Tabla 3.7. Densidad óptica, ancho de banda del plasmón (FWHM) y máxima absorbancia, de los espectros de absorción del coloide obtenido con 6000 pulsos para PLAL y 6000, 7200, 9600, 10200 y 12000 pulsos láser para PLI.

Número de pulsos	Densidad óptica (cm <sup>-1</sup> )	(FWHM) (nm)	Pico máximo de absorbancia (nm)
PLAL - 6000	0.5234	87	405
PLI - 6000	0.329	126	408
PLI - 7200	0.348	98	417
<b>PLI - 9600</b>	<b>0.179</b>	<b>185</b>	<b>419</b>
PLI - 10800	0.416	82	404
PLI - 12000	-	-	-

En la exposición de las figuras, se ha observado que las bandas de absorción presentan ensanchamiento hacia mayores longitudes de onda, esta significaría que las partículas son más grandes. En contraste, la anchura de las bandas de plasmones disminuye a medida que el tamaño de las nanopartículas se vuelve homogéneo. Por lo tanto, la ampliación de la banda de plasmones debe ser debido al estado de agregación de las partículas. Es decir: mayor ancho de banda significa partículas más grandes. Sin embargo, debe quedar claro, que el tamaño de la partícula depende de la energía del láser, así como la longitud de onda del láser; y que no puede ser completamente explicada sobre la base de los espectros de absorción de coloides de plata, en un punto de vista cuantitativo.

Finalmente, el efecto de la irradiación láser (PLI) sobre los coloides obtenido al considerar 600, 1200, 2400, 3600, 4800 y 6000 pulsos láser (PLAL) cuyos espectros de absorción analizados podemos concluir que la respuesta del plasmón cambia en función del número de pulsos; primero ensanchándose y luego evidenciando la presencia de otro plasmón a 600 nm, como es el caso de los coloides con 3600 pulsos (PLAL) y 10800 pulsos (PLI). Los espectros de absorción y las imágenes de SEM muestran que hay una co-existencia de las AgNPs; esféricas y de nuevas geometrías obtenidas por ablación láser, concordante con en el artículo de Resano-García, (2015).

De los análisis se puede observar que las AgNPs al ser sometidas a la radiación láser focalizada pueden cambiar su forma y tamaño, (Callegari, A. et al. 2003), es decir de esféricas de

aproximadamente 10 a 15 nm de diámetro a triangulares con esquinas redondeadas de aproximadamente 48 nm de lado, que han sido observados por microscopia electrónica de barrido (SEM). Adicionalmente, las AgNPs esféricas crecen entre 20 – 50 nm diámetro, en estas dimensiones tienden a formar ovoides, que en este caso en particular se van consolidando para formar triángulos con esquinas redondeadas, cuya tendencia final es formar triángulos bien definidos.

Observando los espectros podemos decir que existe un umbral del número de pulsos de irradiación, posterior a este valor las nanopartículas de plata se convierten en plata metálica y se precipitan.

### **Para la plata con semilla**

En esta sección se estudia el cambio morfológico de las AgNPs esféricas inducido por la agregación de semillas de nanopartículas de plata triangulares. Para su caracterización se utilizaron las técnicas de caracterización por espectroscopia UV- Visible y STEM.

### **Cambio de morfología de AgNPs inducida por sembrado de semillas.**

Las nanopartículas generadas por ablación láser en un medio líquido son predominantemente esféricas. En esta sección reportamos su cambio de morfología de los coloides producidos por la técnica PLAL mediante el sembrado de semillas de AgNPs triangulares planas de 20 nm de lado provenientes del método de fotorreducción. El cambio de la morfología de las AgNPs esféricas se induce cuando se toma una proporción de tres a uno, es decir, una parte de AgNPs triangulares y tres partes de AgNPs esféricas.

Esta solución es evaluada en el tiempo, y se observa la transición y la evolución de AgNPs esféricas a AgNPs con forma piramidal y bipirámide de aproximadamente 40 nm de lado. Adicionalmente, se observa más formas prismáticas como pentágonas y hexágonos, estas nuevas configuraciones son mostradas por las imágenes de STEM. Los espectros de absorción revelan la presencia de estas nuevas morfologías mediante la resonancia del plasmón con respuesta en longitud de onda máximos de 550 y 650 nm.

### **Producción de AgNPs por la técnica PLAL.**

Las AgNPs fueron producidos por la técnica PLAL de un disco de plata de 99.99 % de pureza (LesKer), sumergida en 12 ml de agua. El disco fue irradiada por pulsos de un láser Nd:YAG operando con su armónico principal (1064 nm); para dirigir y enfocar el haz láser sobre la placa se utilizaron un espejo de alta refractancia y una lente convergente de 50 mm de distancia focal. Además, se empleó un mecanismo de traslación para evitar la ablación del disco en una única zona. Considerando la energía del láser de 18 mJ/p y una frecuencia de repetición de 10 Hz se prepararon coloides a 2400, 3600 y 4800 pulsos láser.

### **Producción de AgNPs por síntesis química.**

Nosotros hemos usado; nitrato de plata,  $\text{AgNO}_3$  (10 mM), citrato de sodio,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{Na}_3$  (100 mM) y borohidruro de sodio,  $\text{NaBH}_4$  (100 mM) como soluciones madre todas a temperatura ambiente.

La ruta de síntesis fue realizada de la siguiente manera, en 20 mL de agua desionizada hemos agregado diferentes volúmenes de las disoluciones madre con el propósito de modular la concentración final, tanto del precursor en  $10^{-4}$  M y de los reductores en  $10^{-4}$  o  $10^{-5}$  M.

Los reactivos fueron agregados en el siguiente orden: primero el citrato de sodio, luego el borohidruro de sodio y finalmente, el nitrato de plata. Se mezclaron y luego colocados bajo luz blanca de 400 a 715 nm (02 lámparas de 15 W, con luz fría de 6500 K y 690 lúmenes de salida) expuestas por 24 horas. (La descripción de la preparación de las muestras se puede ver en el Anexo A6, de la presente tesis). Aquí el precursor fue el nitrato de plata, mientras que el borohidruro fue el reductor.

### **Caracterización por espectroscopia UV-Vis**

Se presenta la evolución de los espectros de absorción de los coloides con AgNPs, en función del número de pulsos los análisis en los párrafos signados con (a), (b), (c) y (d), es concordante con el artículo de Mock J. et al., (2002) quienes presentan un estudio sistemático del efecto de tamaño y la forma de la respuesta espectral de las nanopartículas de plata individuales, ellos encontraran que diferentes formas geométricas dan respuestas espectrales distintas.

Realizadas las mezclas las nuevas muestras estuvieron en reposo por 6 semanas bajo efecto de radiación luminosa 300 a 600 nm, la cual favorece la formación de nuevas estructuras.

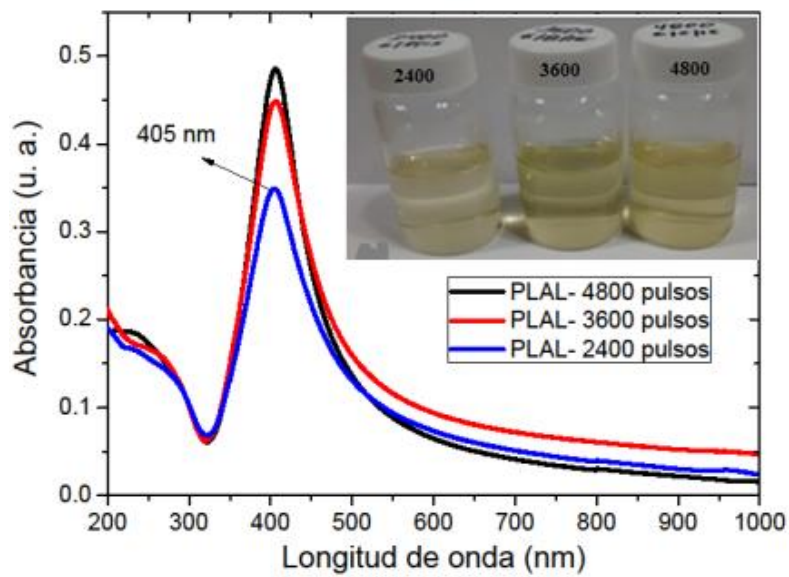


Figura 3.23. Espectro de absorción de coloides con AgNPs preparado por la técnica PLAL con pulsos láser de 2400, 3600 y 4800. En la parte superior derecha se muestran los coloides con AgNPs.

En la Figura 3.23, se muestran los espectros de absorción de tres coloides con AgNPs, se puede observar que presentan un solo máximo de absorción en aproximadamente 405 nm, que representa la resonancia del plasmón de superficie (SPR) para nanopartículas esféricas, (Amendola, y Meneghetti, 2009-a).

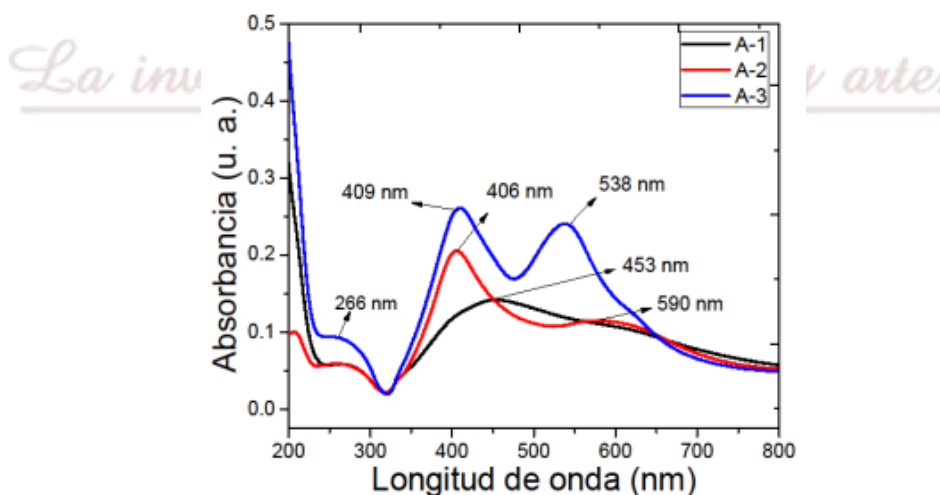


Figura 3.24. Espectro de absorción de los coloides con AgNPs, correspondientes a las coloides preparadas de acuerdo a lo descrito en el ítem 1, y generados a 2400, 3600 y 4800 pulsos con láser.

**a. Estudio comparativo de los espectros de la Figura 3.23 y Figura 3.24.**

Nuestro propósito fue estudiar el cambio de morfología de las AgNPs esféricas inducidos por la agregación de semillas de nanopartículas de plata triangulares. La Figura 3.25, muestra los espectros de absorción de coloides con AgNPs preparadas por la técnica PLAL con pulsos láser de 2400, 3600 y 4800. Estas presentan un solo máximo de absorción por lo que trata de Nps-Ag predominantemente esféricas, en contraste la Figura N° 3 donde muestran espectros muy diferentes así; A-1 (-) presenta un ensanchamiento hacia mayores longitudes de onda y menor intensidad de absorción, A-2 (-) presenta un pico máximo de absorción alrededor de 409 nm, y un ensanchamiento hacia mayores longitudes de onda con un abultamiento en 600 nm aproximadamente, A-3 (-) presenta dos máximos de absorción, el primer máximo esta alrededor de 400 nm, y el segundo máximo está aproximadamente en 538 nm.

Lo que se puede observar del estudio espectroscópico del grupo A, es que coexisten nanopartículas de diferente geometría, esto fue a consecuencia de la transformación de las AgNPs esféricas a otras morfologías. Esto posiblemente ha contribuido el haber mantenido la solución (3NAE +NATP) por 700 horas bajo la luz blanca.

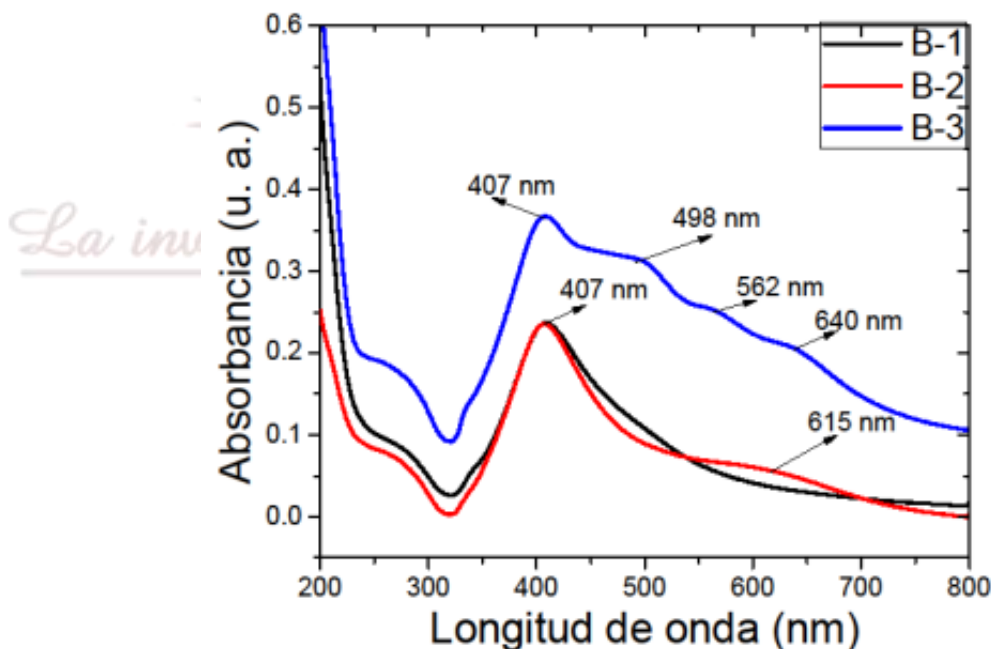


Figura 3.25. Espectro de absorción de los coloides con AgNPs, correspondientes a las coloides preparadas de acuerdo a lo descrito en el ítem 2, generados a 2400, 3600 y 4800 pulsos con láser.



**b. Estudio comparativo entre las Figura 4.22 y la Figura 4.24.**

La curva correspondiente a B-1 (-), presenta un solo máximo de absorción alrededor de 407 nm; la curva correspondiente a B-2, (-) presenta un solo máximo de absorción alrededor de 407 nm, pero además presenta un ensanchamiento hacia mayores longitudes de onda con una banda ancha en 615 nm aproximadamente. La curva correspondiente a B-3, (-) presenta varios máximos de absorción, con uno principal alrededor de 407 nm, además presentan multibandas alrededor de 498 nm, 538 nm y 640 nm, en contraste con los espectros presentados en la Figura N° 2, en el cual todas presentan un solo máximo de absorción. Los procesos de reablación en estas soluciones han contribuido a formar nuevas geometrías que presentan resonancia de plasmón de superficie en múltiples bandas. Este efecto se ve fuertemente relacionado con la cantidad de nanopartículas en solución. Así se puede observar que a mayor AgNPs, se incrementa el número de bandas de SPR, las cuales indicarían diversidad de morfologías.

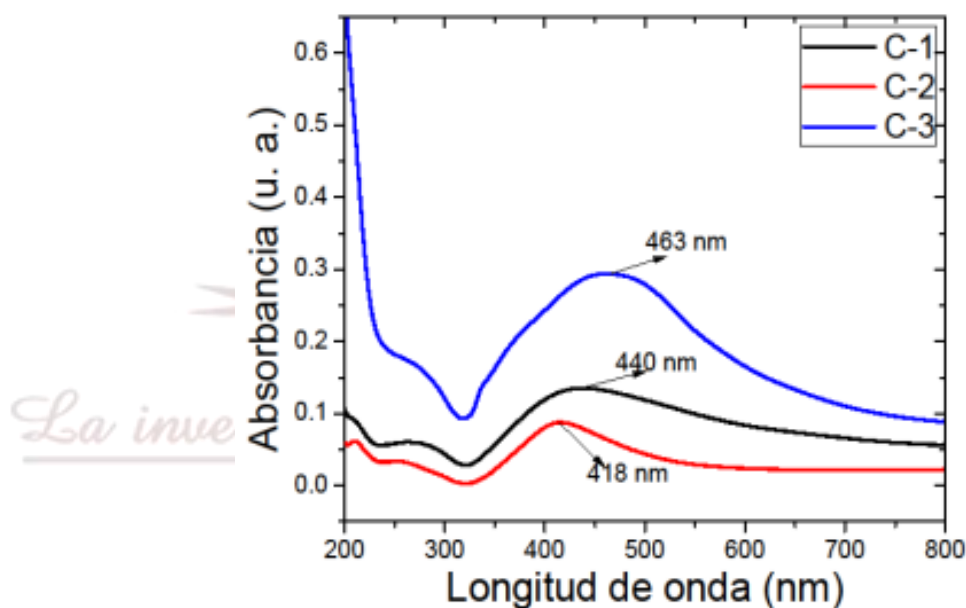


Figura 3.26. Espectro de absorción de los coloides con AgNPs, correspondientes a los coloides preparados de acuerdo a lo descrito en el ítem 3, y generados a 2400, 3600 y 4800 pulsos con láser.

**c. Estudio comparativo entre las Figura 4.22 y la Figura 4.25.**

La curva correspondiente a C-1 (-), presenta un solo máximo de absorción alrededor de 440 nm y presenta además un ensanchamiento; la curva correspondiente a C-2, (-) presenta un solo

máximo de absorción alrededor de 418 nm, y un ensanchamiento de su espectro. Luego la curva correspondiente a **C-3**, (-) presenta un máximo de absorción alrededor de 463 nm.

En contraste con los espectros presentados en la Figura 3.22, en el cual todas presentan un solo máximo de absorción sin ensanchamiento en su banda, pero las muestras del grupo C, que recibieron 16 minutos de reablación presenta ensanchamiento en sus bandas, de SPR.

Esto podría indicar que 16 minutos de reablación no favorece la formación de nuevas geometrías, sino al contrario rompe las AgNPs esféricas, y la agregación que se produce posteriormente lo hace sin formas definidas, debido a ello, se presenta una banda muy ancha que se ha intensificado (C3) por la presencia de mayor cantidad de AgNPs; esto es concordante con los artículos de [Tsuji, T. et al. 2007](#) y [Takami, A. et al., 1999](#).

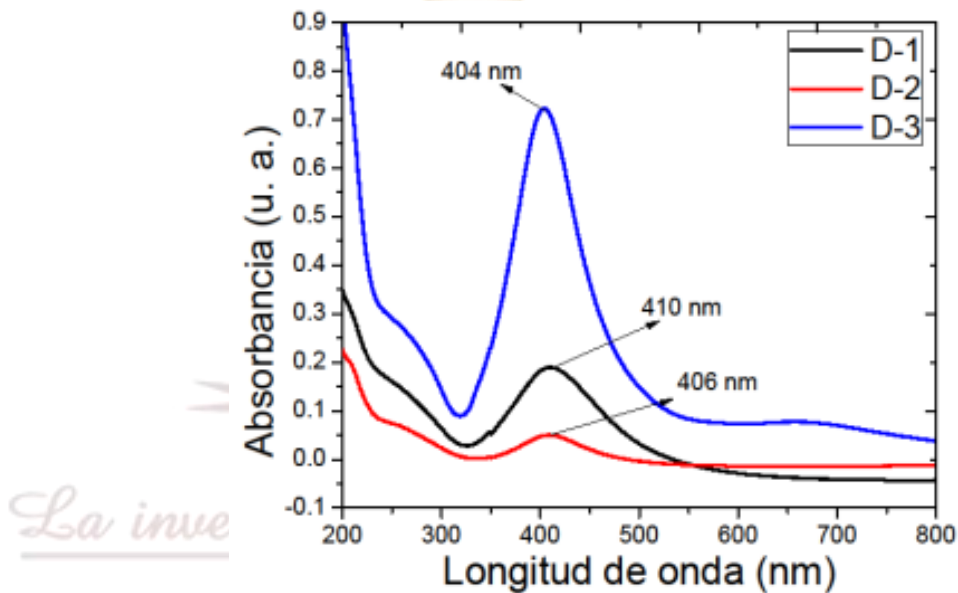


Figura 3.27. Espectro de absorción de los coloides con AgNPs, correspondientes a las coloides preparadas de acuerdo a lo descrito en el ítem 4, y generados a 2400, 3600 y 4800 pulsos con láser.

**c. Estudio comparativo entre las Figura 3.22 y la Figura 3.26.**

La curva correspondiente a **D-1**(-), presenta un solo máximo de absorción alrededor de 410 nm; la curva correspondiente a **D-2**, (-) presenta un solo máximo de absorción alrededor de 406 nm, y un ensanchamiento de su espectro, mientras que la curva correspondiente a **D-3**, (-) presenta un máximo de absorción alrededor de 404 nm, el espectro esta es concordante con las nanopartículas esféricas.

Este resultado inesperado, nos indicaría, que el efecto de la reablación no ha tenido mayor influencia, puesto que no ha modificado la respuesta plasmónica de la solución.

Como mencionamos anteriormente, nuestro propósito fue estudiar el cambio de morfología de las AgNPs esféricas inducidos por la agregación de semillas de nanopartículas de plata triangulares. De nuestro análisis, podemos mencionar que al comparar los espectros presentados en la Figura 3.22 con las Figuras 3.23, Figuras 3.24, Figuras 3.25 y Figura 3.26, existe cambios significativos en el ancho de banda, relacionada con la homogeneidad de las nanopartículas; en la intensidad del máximo de absorción, relacionada con la concentración de nanopartículas y la posición del máximo de absorción, relacionada con el tamaño y forma de las nanopartículas.

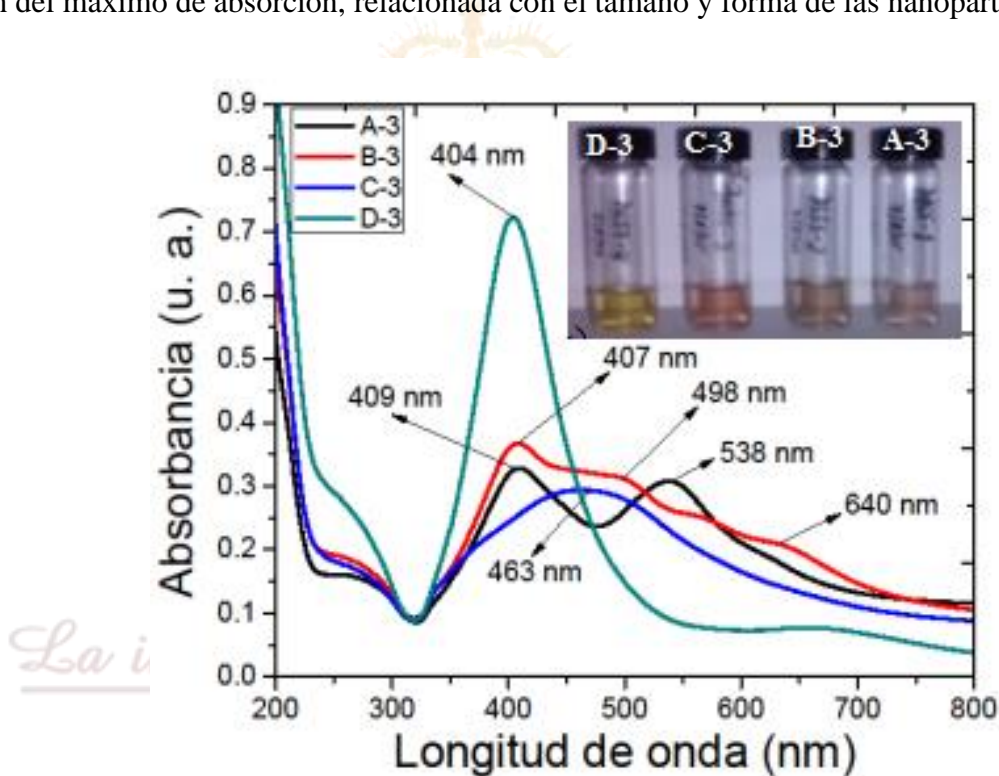


Figura 3.28. Espectro de absorción de los coloides con AgNPs, preparado por la técnica PLAL con 4800 pulsos láser, (Tabla N° 1, 4ta. Columna). En la parte superior derecha se observan los coloides y que presentan diferentes colores.

En La Figura 3.27, se puede observar los espectros de absorción para las cuatro muestras A-3, B-3, C-3 y D-3, lo que describimos a continuación:

A-3. Curva de color negro, presenta dos máximos de absorción.

B-3. Curva de color azul, un solo máximo de absorción y un ensanchamiento de su espectro.

C-3. Curva de color rojo, presenta varios máximos de absorción y ensanchamiento hacia mayores longitudes de onda.

D-3. Curva de color turquesa, presenta un solo máximo de absorción.

Los colores de los coloides, como se sabe estas están relacionadas con el tamaño y la forma de las nanopartículas en el coloide (Wang, Y., et al., 2011) y (Rycenga, M. et al., 2011), sin embargo, para conocer la morfología es necesario hacer otras técnicas de microscopia como el análisis por microscopia electrónica.

### **Caracterización por STEM**

Las micrografías electrónicas fueron obtenidas en un microscopio STEM, marca JEOL modelo JEM 2010F, 200 KV de voltaje de aceleración.

En las figuras se puede apreciar que fueron obtenidas en el modo de Campo Claro (Bright Field), esto es contraste por difracción usando el haz transmitido y a ampliificaciones relativamente bajas.

Las imágenes que se presentan corresponden a la muestra A-3, como podemos observar coexisten nanopartículas de diferentes formas. Esto también fue evidenciado en la Fig. 4.27, donde el espectro de absorción presenta por lo menos tres picos de resonancia del plasmón superficial, que correspondería a diferentes configuraciones geométricas de las nanopartículas.

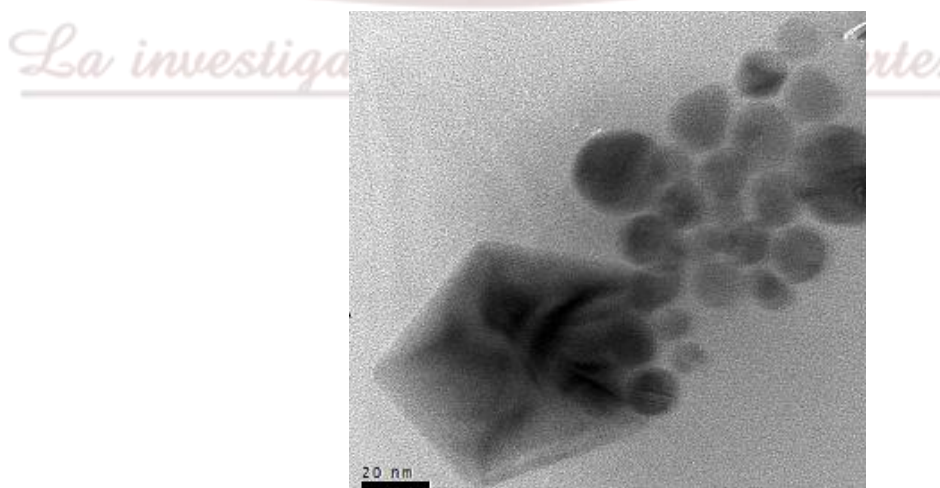


Figura 3.29. Micrografía STEM, para muestra generada con 4800 pulsos láser, semillas de AgNPs triangulares, sembradas en AgNPs esféricas.

La partícula grande facetada y de perfil pentagonal que eventualmente pudiera ser un decaedro y nanopartículas esféricas más pequeñas y algunas presentando detalles de coalescencia. En la mayoría de estas partículas se alcanza a distinguir características de facetamiento.

En esta muestra solo se combinó las AgNPs triangulares con las esféricas, no se aplicó ningún tratamiento de reablación. La evolución en el tiempo de las AgNPs esféricas a otras geometrías fue por inducción de las AgNPs triangulares.

La respuesta plasmónica de la Figura 3.27 y la imagen de la Figura 3.28 muestra que conviene al menos dos tipos de nanopartículas; la partícula grande más la AgNPs triangulares.

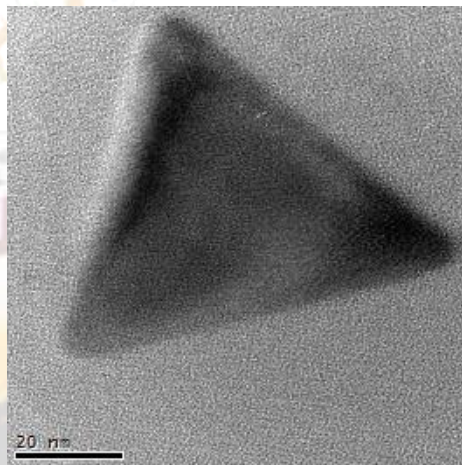


Figura 3.30. Micrografía STEM de nanopartículas A3, observada en la misma muestra con perfil triangular aproximadamente 62 nm de lado.

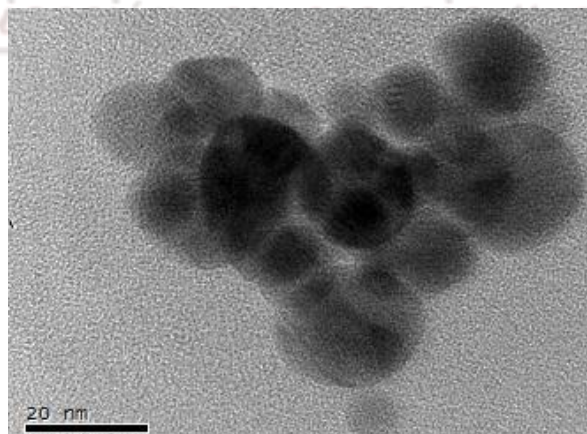


Figura 3.31. Micrografía STEM. Se observa un cúmulo de nanopartículas, aparentemente esféricas, pero se aprecia detalles de facetamiento en varias de ellas.

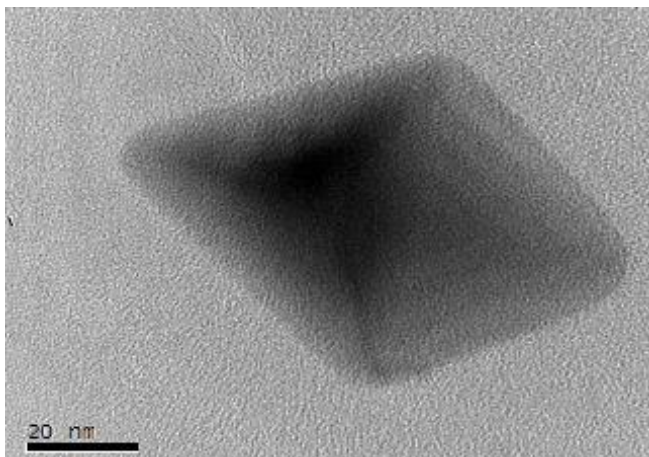


Figura 3.32. La micrografía STEM, muestra una nanopartícula tipo bipirámide, con aproximadamente 60 nm de lado.

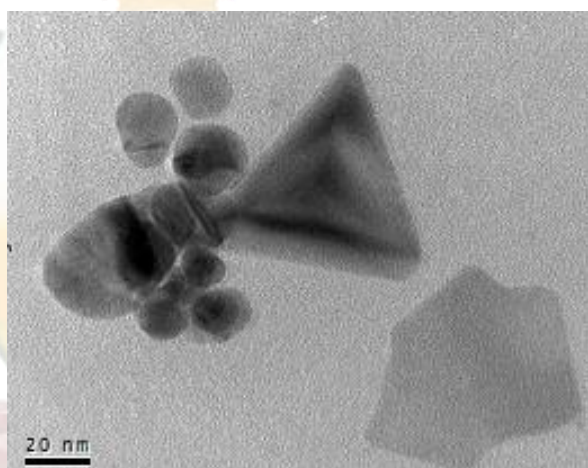


Figura 3.33. Micrografía STEM, muestra AgNPs coexistiendo diferentes geometrías.

Una nanopartícula con mayor cantidad de aristas nos proporcionará mayor presencia de campo eléctrico. Por ello resulta interesante que en este proceso se ha obtenido nanopartícula de plata bipiramidales, como la que se muestra en la Figura 3.31. La coalescencia para formar nuevas geometrías es mostrada en la Figura 3.33, como se puede observar las nanopartículas pequeñas se unen con las nanopartículas grandes.

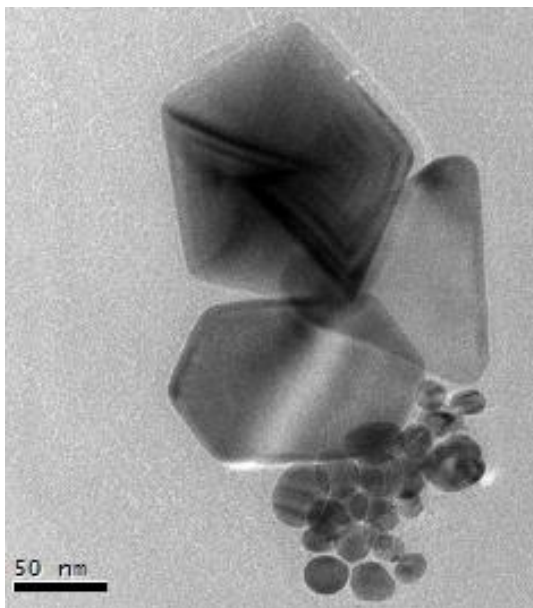


Figura 3.34-a. Micrografía de AgNPs en proceso de coalescencia, nanopartículas con lados rectos.

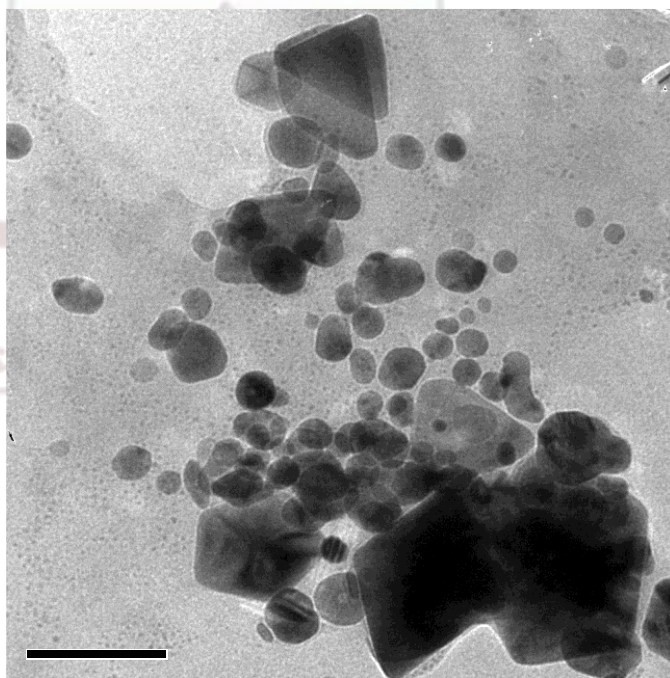


Figura 3.34-b. Micrografía de AgNPs en proceso de coalescencia, nanopartículas esféricas.

En esta sección, el objetivo principal fue el estudio y análisis de los espectros de absorción y de las micrografías de los coloides con AgNPs. Así, el incremento en el ancho de la banda de

absorción está relacionada con la disminución del tamaño de la partícula. Puede observarse que el ancho de la banda de absorción es el parámetro al que más afecta el tamaño.

La disminución en el radio de las NPs produce un ensanchamiento en el espectro, esto es debido a que en nanopartículas 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. Por otro lado, si el máximo del plasmón se desplaza hacia menores longitudes de onda, el tamaño de las NPs disminuye (De la Venta Granda, 2009).



*La investigación, su esencia y arte.*



## REFERENCIAS

- Alba Rosales Jorge Enrique. (2013). Estudio de la Ablación Láser mediante la Fotoacústica Pulsada: Síntesis de Nanopartículas. Tesis de Maestría en la Universidad de Guanajuato, México. 1-74.
- Amendola, V., & Meneghetti, M. (2009-b). Laser ablation synthesis in solution and size manipulation of noble metal nanoparticles. *Physical chemistry chemical physics*, 11(20), 3805-3821.
- Amendola, V., & Meneghetti, M. (2013). What controls the composition and the structure of nanomaterials generated by laser ablation in liquid solution?. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 15(9), 3027-3046.
- Ashfold, M. N., Claeysens, F., Fuge, G. M., & Henley, S. J. (2004). Pulsed laser ablation and deposition of thin films. *Chemical Society Reviews*, 33(1), 23-31.
- Barber, D. J., & Freestone, I. C. (2007). An investigation of the origin of the colour of the Lycurgus Cup by analytical transmission electron microscopy. *Archaeometry*, 32(1), 33-45.
- Barcikowski, S., & Compagnini, G. (2013). Advanced nanoparticle generation and excitation by lasers in liquids. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 15(9), 3022-3026.
- Bellucci, S. (2008). *Nanoparticles and Nanodevices in Biological Applications: The INFN Lectures (Vol. 4)*. Springer Science & Business Media.
- Brause, R., Moeltgen, H., & Kleinermanns, K. (2002). Characterization of laser-ablated and chemically reduced silver colloids in aqueous solution by UV/VIS spectroscopy and STM/SEM microscopy. *Applied Physics B*, 75(6-7), 711-716.
- Brech, F., & Cross, L. (1962). Optical microemission stimulated by a ruby laser. *Appl. Spectrosc*, 16(2), 59.
- Bréchnac, C., Houdy, P., & Lahmani, M. (2008). *Nanomaterials and nanochemistry*. Springer Science & Business Media.
- Cao, G. (2004). *Nanostructures and Nanomaterials*. Imperials. College Press.
- Chen, Y. S., Frey, W., Aglyamov, S., & Emelianov, S. (2012). Environment-Dependent Generation of Photoacoustic Waves from Plasmonic Nanoparticles. *Small*, 8(1), 47-52.
- Chichkov, B. N., Momma, C., Nolte, S., Von Alvensleben, F., & Tünnermann, A. (1996). Femtosecond, picosecond and nanosecond laser ablation of solids. *Applied Physics A*, 63(2), 109-115.

- Corbierre, M. K., Beerens, J., Beauvais, J., & Lennox, R. B. (2006). Uniform one-dimensional arrays of tunable gold nanoparticles with tunable interparticle distances. *Chemistry of materials*, 18(11), 2628-2631.
- Cruz, D. A., & Rodríguez, M. C. (2012). Nanopartículas metálicas y plasmones de superficie: Una relación profunda. *Avances en Ciencias e Ingeniería*, 3(2), 67-78.
- Daniel L. & Astruc, D. (2004). Gold nanoparticles: assembly, supramolecular chemistry, quantum-size-related properties, and applications toward biology, catalysis, and nanotechnology. *Chemical reviews*, 104(1), 293-346.
- De la Venta Grande José. (2009). Propiedades magnéticas de nanopartículas de oro. Tesis Doctoral. Universidad Complutense de Madrid. España.
- Debenedetti, (1996). *Metastable Liquids. Concepts and Principles*. Princeton University Press.
- Dell'Aglio, M., Gaudioso, R., De Pascale, O., & De Giacomo, A. (2015). Mechanisms and processes of pulsed laser ablation in liquids during nanoparticle production. *Applied Surface Science*.
- Echevarria García, N. (2016). Síntesis y caracterización de nanopartículas de oro. Trabajo de fin de grado en Química. Universidad del País del Vasco.
- Elsayed, K. A., H. Iman, M. A. Ahmed, and R. Ramadam. (2013). Effect of focusing conditions and laser parameters on the fabrication of gold nanoparticles via laser ablation in liquid, *Optics and Laser Technology*, vol. 45, issue 1, pp. 495 – 502.
- El-Sayed, M. A. (2001). Some interesting properties of metals confined in time and nanometer space of different shapes. *Accounts of chemical research*, 34(4), 257-264.
- Fiorucci, M. P. (2015). Aplicación de la ablación mediante láser pulsado de nanosegundo a la limpieza y texturizado de materiales.
- Freestone, I., Meeks, N., Sax, M., & Higgitt, C. (2007). The Lycurgus cup a roman nanotechnology. *Gold Bulletin*, 40(4), 270-277.
- Friederici Muñoz, Mario German. (2013). Nanopartículas de Au y Pd: Síntesis, funcionalización y aplicaciones catalíticas. Tesis doctoral. Universidad de Barcelona. España.
- G. M. Uribe, J. L. Rodríguez-López, La nanociencia y la nanotecnología: Una revolución en curso, *Perfiles latinoamericanos: revista de la Facultad Latinoamericana de Ciencias Sociales, Sede México* (2007) 161-186.

- Hishan Iman, Khaled, Mohamed A. Ahmed, Rania Ramdam. (2012). Effect of Experimental Parameters on the Fabrication of Gold Nanoparticles via Laser Ablation. *Optics and Photonics Journal*, 273-84. Giza Egypt.
- Inasawa, S., Sugiyama, M., & Yamaguchi, Y. (2005). Laser-induced shape transformation of gold nanoparticles below the melting point: the effect of surface melting. *The Journal of Physical Chemistry B*, 109(8), 3104-3111.
- Jain, P. K., Lee, K. S., El-Sayed, I. H., & El-Sayed, M. A. (2006). Calculated absorption and scattering properties of gold nanoparticles of different size, shape, and composition: applications in biological imaging and biomedicine. *The Journal of Physical Chemistry B*, 110(14), 7238-7248.
- Joachim Christian - Plévert Laurence. (2014). *Nanociencias. La revolución invisible*. Trillas.
- Johnson, P. B., & Christy, R. W. (1972). Optical constants of the noble metals. *Physical review B*, 6(12), 4370.
- Kabashin, A. V., & Meunier, M. (2003). Synthesis of colloidal nanoparticles during femtosecond laser ablation of gold in water. *Journal of Applied Physics*, 94(12), 7941-7943.
- Kamat, P. V.; Flumiani, M.; Hartland, G. V. J. *Phys. Chem. B*. (1998), 102, 3123.
- Kreibig, U., & Vollmer, M. (2013). *Optical properties of metal clusters (Vol. 25)*. Springer Science & Business Media.
- Kurita, H., Takami, A., & Koda, S. (1998). Size reduction of gold particles in aqueous solution by pulsed laser irradiation. *Applied Physics Letters*, 72(7), 789-791.
- Lam, J., Amans, D., Chaput, F., Diouf, M., Ledoux, G., Mary, N. & Dujardin, C. (2014).  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles synthesised by pulsed laser ablation in liquids: a plasma analysis. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16(3), 963-973.
- Liang, C., Bruell, C. J., Marley, M. C., & Sperry, K. L. (2004). Persulfate oxidation for in situ remediation of TCE. II. Activated by chelated ferrous ion. *Chemosphere*, 55(9), 1225-1233.
- Liu, J., & Jiang, G. (2015). *Silver Nanoparticles in the Environment*. Springer.
- Liu, P., Cui, H., Wang, C. X., & Yang, G. W. (2010). From nanocrystal synthesis to functional nanostructure fabrication: laser ablation in liquid. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 12(16), 3942-3952.

- Lu, X., Rycenga, M., Skrabalak, S. E., Wiley, B., & Xia, Y. (2009). Chemical synthesis of novel plasmonic nanoparticles. *Annual review of physical chemistry*, 60, 167-192.
- Mafuné, F., Kohno, J. Y., Takeda, Y., & Kondow, T. (2002). Growth of gold clusters into nanoparticles in a solution following laser-induced fragmentation. *The Journal of Physical Chemistry B*, 106(34), 8555-8561.
- Mafuné, F., Kohno, J. Y., Takeda, Y., Kondow, T., & Sawabe, H. (2000). Formation and size control of silver nanoparticles by laser ablation in aqueous solution. *The Journal of Physical Chemistry B*, 104(39), 9111-9117.
- Mallick, K., Witcomb, M., & Scurrall, M. (2006). Silver nanoparticle catalysed redox reaction: an electron relay effect. *Materials Chemistry and Physics*, 97(2), 283-287.
- Marín, E. (2008). Escuchando la luz: breve historia y aplicaciones del efecto fotoacústico. *Latin-American Journal of Physics Education*, 2(2), 17.
- Mie, G. (1908). Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen. *Annalen der physik*, 330(3), 377-445.
- Miramontes, O., & Volke, K. (Eds.). (2013). *Fronteras de la física en el siglo XXI*. Cop It Ar Xives.
- Mock, J. J., Barbic, M., Smith, D. R., Schultz, D. A., & Schultz, S. (2002). Shape effects in plasmon resonance of individual colloidal silver nanoparticles. *The Journal of Chemical Physics*, 116(15), 6755-6759.
- Monge, M. (2014). Nanopartículas de plata: métodos de síntesis en disolución y propiedades bactericidas. In *Anales de Química* (Vol. 105, No. 1).
- Muniz-Miranda, M., Gellini, C., Simonelli, A., Tiberi, M., Giammanco, F., & Giorgetti, E. (2013). Characterization of copper nanoparticles obtained by laser ablation in liquids. *Applied Physics A*, 110(4), 829-833.
- Nikov, R. G., Nikolov, A. S., Nedyalkov, N. N., Atanasov, P. A., Alexandrov, M. T., & Karashanova, D. B. (2013). Processing condition influence on the characteristics of gold nanoparticles produced by pulsed laser ablation in liquids. *Applied Surface Science*, 274, 105-109.
- Ogale, S. B., Malshe, A. P., Kanetkar, S. M., & Kshirsagar, S. T. (1992). Formation of diamond particulates by pulsed ruby laser irradiation of graphite immersed in benzene. *Solid state communications*, 84(4), 371-373.

- Pecora, R. (2000). Dynamic light scattering measurement of nanometer particles in liquids. *Journal of nanoparticle research*, 2(2), 123-131.
- Pyatenko, A., Wang, H., Koshizaki, N., & Tsuji, T. (2013). Mechanism of pulse laser interaction with colloidal nanoparticles. *Laser & Photonics Reviews*, 7(4), 596-604.
- Resano-García, A., Battie, Y., Koch, A., Naciri, A. E., & Chaoui, N. (2015). Influence of the laser light absorption by the colloid on the properties of silver nanoparticles produced by laser ablation in stirred and stationary liquid. *Journal of Applied Physics*, 117(11), 113103.
- Resta, V. (2007). Propiedades morfológicas y ópticas de nanopartículas de oro producidas o procesadas mediante técnicas láser. Tesis Doctoral. Universidad Autónoma de Madrid. Madrid, 2007.
- Roucoux, A., Schulz, J., & Patin, H. (2002). Reduced transition metal colloids: a novel family of reusable catalysts? *Chemical Reviews*, 102(10), 3757-3778.
- Salminen, T. (2013). Production of Nanomaterials by pulsed laser ablation. Tampereen teknillinen yliopisto. Julkaisu-Tampere University of Technology. Publication; 1121.
- Sánchez-Cortés, S., García, J. V., & Morcillo, G. (2004). Morphological study of metal colloids employed as substrate in the SERS spectroscopy. *Journal of colloid and interface science*, 167(2), 428-436.
- Semaltianos, N. G. (2010). Nanoparticles by laser ablation. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 35(2), 105-124.
- Takami, A., Kurita, H., & Koda, S. (1999). Laser-induced size reduction of noble metal particles. *The Journal of Physical Chemistry B*, 103(8), 1226-1232.
- Takami, A., Yamada, H., Nakano, K., & Koda, S. (1996). Size reduction of silver particles in aqueous solution by laser irradiation. *Japanese journal of applied physics*, 35(6B), L781.
- Takeuchi, N. (2013). Nanociencia y nanotecnología: La construcción de un mundo mejor átomo por átomo. Secretaría de Educación Pública. México.
- Tarasenko, N. V., Butsen, A. V., Nevar, E. A., & Savastenko, N. A. (2006). Synthesis of nanosized particles during laser ablation of gold in water. *Applied surface science*, 252(13), 4439-4444.
- Tsuji, T., Okazaki, Y., Tsuboi, Y., & Tsuji, M. (2012). Nanosecond time-resolved observations of laser ablation of silver in water. *Japanese journal of applied physics*, 46(4R), 1533.

- Valverde-Alva, M. A., García-Fernández, T., Villagrán-Muñiz, M., Sánchez-Aké, C., Castañeda-Guzmán, R., Esparza-Alegría, E. Márquez- Herrera, C. M. (2015). Synthesis of silver nanoparticles by laser ablation in ethanol: A pulsed photoacoustic study. *Applied Surface Science*, 355, 341-349.
- Wang, Y., Plummer, E. W., & Kempa, K. (2011). Foundations of plasmonics. *Advances in Physics*, 60(5), 799-898.
- Yang, G. (2012). *Laser ablation in liquids: principles and applications in the preparation of nanomaterials*. CRC Press.
- Yang, G. W. (2007). Laser ablation in liquids: applications in the synthesis of nanocrystals. *Progress in Materials Science*, 52(4), 648-698.
- Zanella, R. (2012). Metodologías para la síntesis de nanopartículas: controlando forma y tamaño. *Mundo Nano. Revista Interdisciplinaria en Nanociencia*.
- Chaturvedi S, Dave PN, Shah NK. Applications of nano-catalyst in new era. *J Saudi Chem Soc* 2012; 16(3):307-25.
- Morose G. The 5 principles of “Design for Safer Nanotechnology”. *J Clean Prod* 2010;18(3): 285-9. Chávez-Lizárraga J. *Selva Andina Res. Soc.*
- Simeonidis K, Mourdikoudis S, Kaprara E, Mitrakas M, Polavarapu L, Inorganic engineered nanoparticles in drinking water treatment: A critical review. *Environ Sci Water Res Technol* 2016; 2:43-70.
- Zhang WX. Nanoscale iron particles for environmental remediation: an overview. *J Nanopart Res* 2003; 5:323-32.
- Amendola, V., & Meneghetti, M. (2009-a). Size evaluation of gold nanoparticles by UV- Vis spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry C*, 113(11), 4277-4285.
- Coppins, M. 2010 Electrostatic breakup in a misty plasma. *Phys. Rev. Lett.* 104, 065003.

## APENDICES

### A1. PREPARACIÓN DE LA “SEMILLA”

#### Procesos de síntesis química de nanopartículas de plata

##### a. Pesada de muestras en balanza analítica.

- Nitrato de plata ( $\text{AgNO}_3$ ): **0.0166987 g.**
- Borohidruro de sodio ( $\text{NaBH}_4$ ): **0.03783 g.**
- Citrato de sodio ( $\text{NaCit.}$ ): **0.2941 g.**

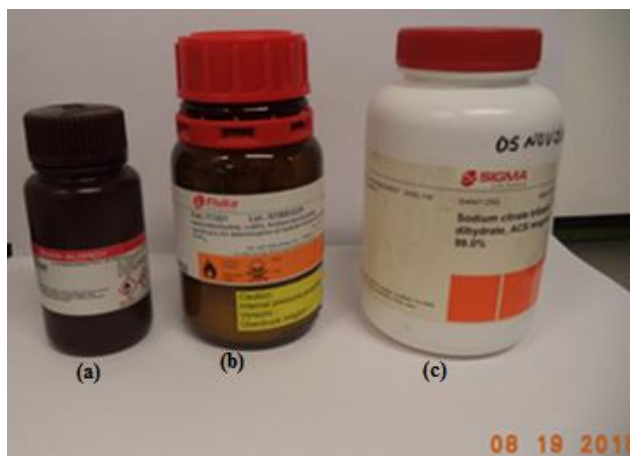


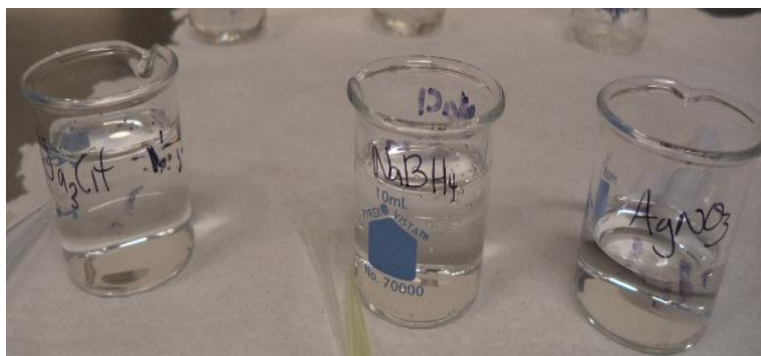
Figura A1.1. Reactivos utilizados para la producción de los coloides con AgNPs: (a) Nitrato de plata, (b) Borohidruro de sodio y (c) Citrato de sodio.



Figura A1.2. Balanza de precisión para realizar las pesadas de los reactivos.

**b. Preparación de la disolución**

- 10 ml de agua desionizada + (0.0166987 g de AgNO<sub>3</sub>), 01M: en disolución.
- 10 ml de agua desionizada + (0.03783 g. de NaBH<sub>3</sub>), 0.1M: en disolución.
- 10 ml de agua desionizada + (0.2941 g de NaCit.), 0.1M. en disolución.



**Figura A1.3. Reductores NaCit., y NaBH<sub>4</sub>, el precursor nitrato de plata Ag NO<sub>3</sub> en disolución, para la preparación de las AgNPs en estado coloidal.**

**c. Obtención de la concentración teórica: Disolución.**

$$(0.0203 \text{ g}) (1 \text{ mol}/169.87 \text{ g}) (1000/10 \text{ mol/li}) = 0.01195 \text{ M}$$

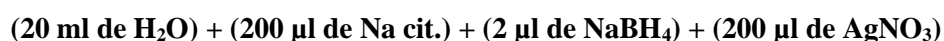
$$= \text{Aprox. } 0.01 \text{ M}$$

**d. Preparación de la “semilla” coloides con NpsAg.**

Tabla No A1.1. Cuantificación de los reactivos para generar NpsAg en estado coloidal.

Muestra	NaCit.	NaBH <sub>4</sub>	AgNO <sub>3</sub>
NPsAg: Azul	200 µl	2 µl	200 µl

Se mezcló las cantidades descritas en la tabla anterior en 20 ml de agua desionizada en agitación (Fig. A1.4), con la siguiente cuantificación:



**e. Finalmente, se expone a luz blanca por 24 horas.**

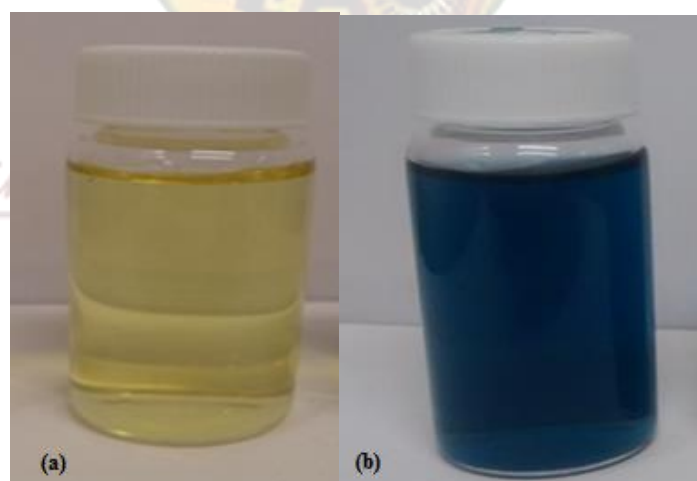
En general, la síntesis de nanopartículas metálicas en disolución se lleva a cabo mediante el empleo de los siguientes componentes: (a) precursor metálico; (b)



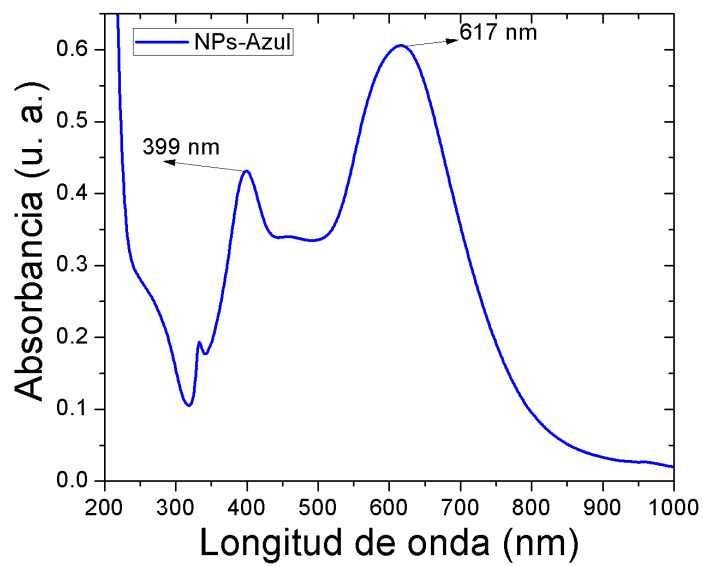
agente reductor y (c) agente estabilizante. El mecanismo de formación de las disoluciones coloidales a partir de la reducción de iones plata consta de dos etapas diferentes: nucleación y crecimiento. (Monge M., 2014).



**Figura A1.4** Formación de los coloides con AgNPs en agitación magnética.



**Figura A1. 5.** Coloides con AgNPs, obtenidos por síntesis química: (a) Coloides en disolución y (b), después de 24 horas en tratamiento por el método de fotorreducción.



**Figura A1. 6. Espectro de absorción de coloides AgNPs - azules, que fueron utilizadas como semillas.**



*La investigación, su esencia y arte.*

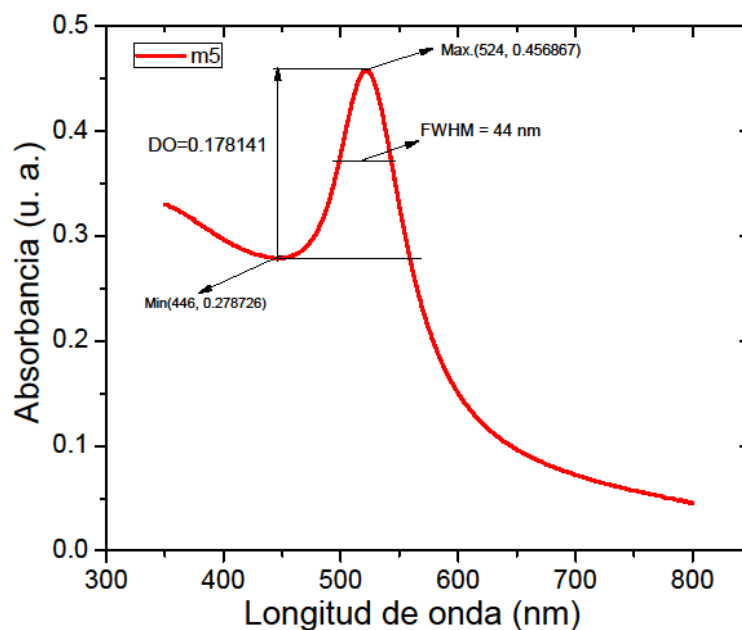
## ANEXOS

### ANEXO A1.

#### Cálculo de la densidad óptica (DO) y ancho de banda (FWHM) de la muestra con 0.854 mg/l.

La densidad óptica es una magnitud física que mide la absorción de un elemento óptico por unidad de distancia para una longitud de onda dada, también se refiere a la absorbancia por unidad de paso óptico que de acuerdo la ley de Beer-Lambert, (Owen, T. 2000), de la Figura A1,  $DO = 0.178141 \text{ cm}^{-1}$ , mientras que el ancho de banda (FWHM), es tomada al 50 % de la altura del pico del espectro de absorbancia, para nuestro caso el ancho de banda resulta ser igual a 44 nm. La densidad óptica es la absorción de un elemento óptico por unidad de distancia, para una longitud de onda dada.

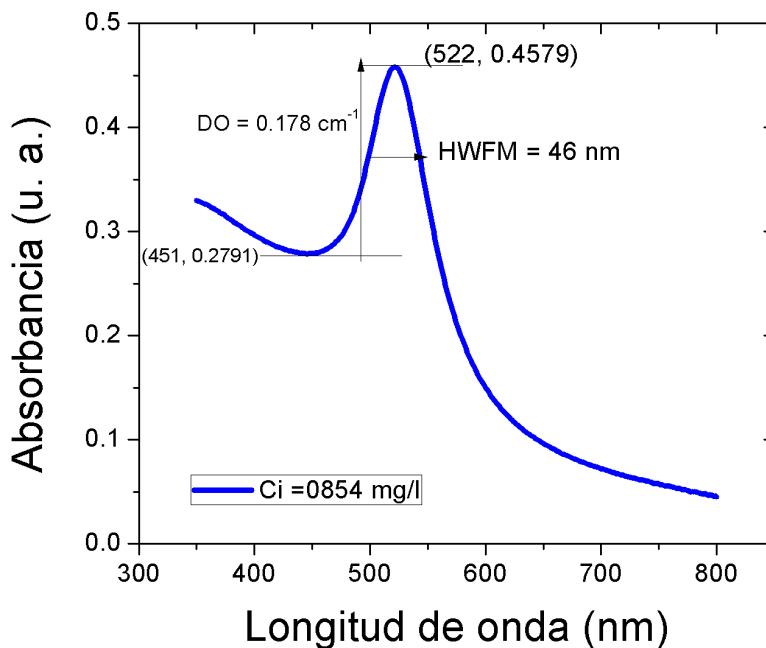
La concentración se relaciona con la absorbancia en el pico máximo de absorción, la homogeneidad de tamaño con el ancho del pico y el tamaño con la posición del pico, desplazándose hacia longitudes de onda menores cuando el tamaño de la partícula decrece.



**Figura A1.1.** Valores de la densidad óptica (DO) y el ancho de banda (FWHM) calculadas a partir del espectro de absorción, para la muestra cuya concentración fue de 0.854 mg/l.

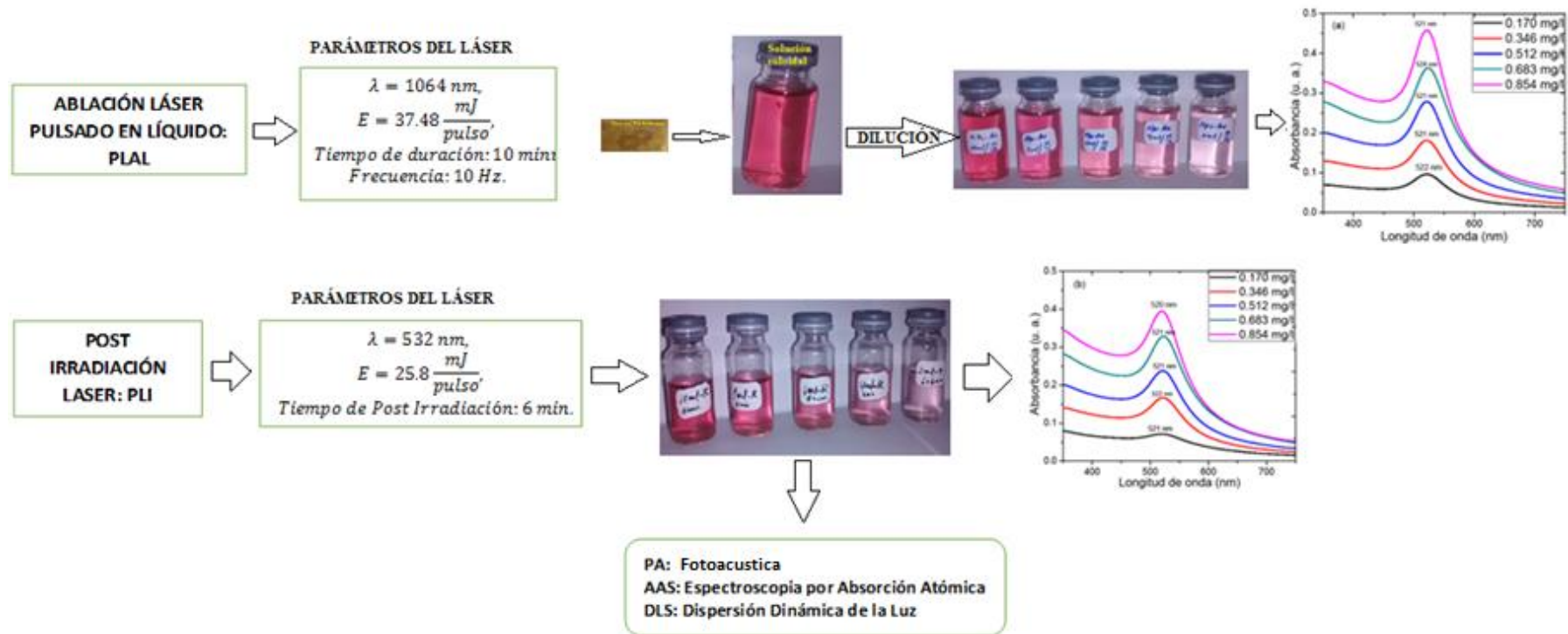
**ANEXO A2.**

**Parámetros principales de un espectro de absorción de los coloides con nanopartículas obtenidos por la técnica PLAL.**



**Figura A2-1. Espectro de absorción de AuNPs con concentración de 0.854 mg/l (obtenido por AAS). La concentración está relacionada con la absorbancia, la homogeneidad con el ancho de banda HWFM, y es igual a 46 nm, mientras que el tamaño de las nanopartículas está relacionado con la posición del máximo de absorción igual a 522 nm, que corresponde a nanopartículas esféricas con diámetro en promedio de 21 nm (obtenido por DLS).**

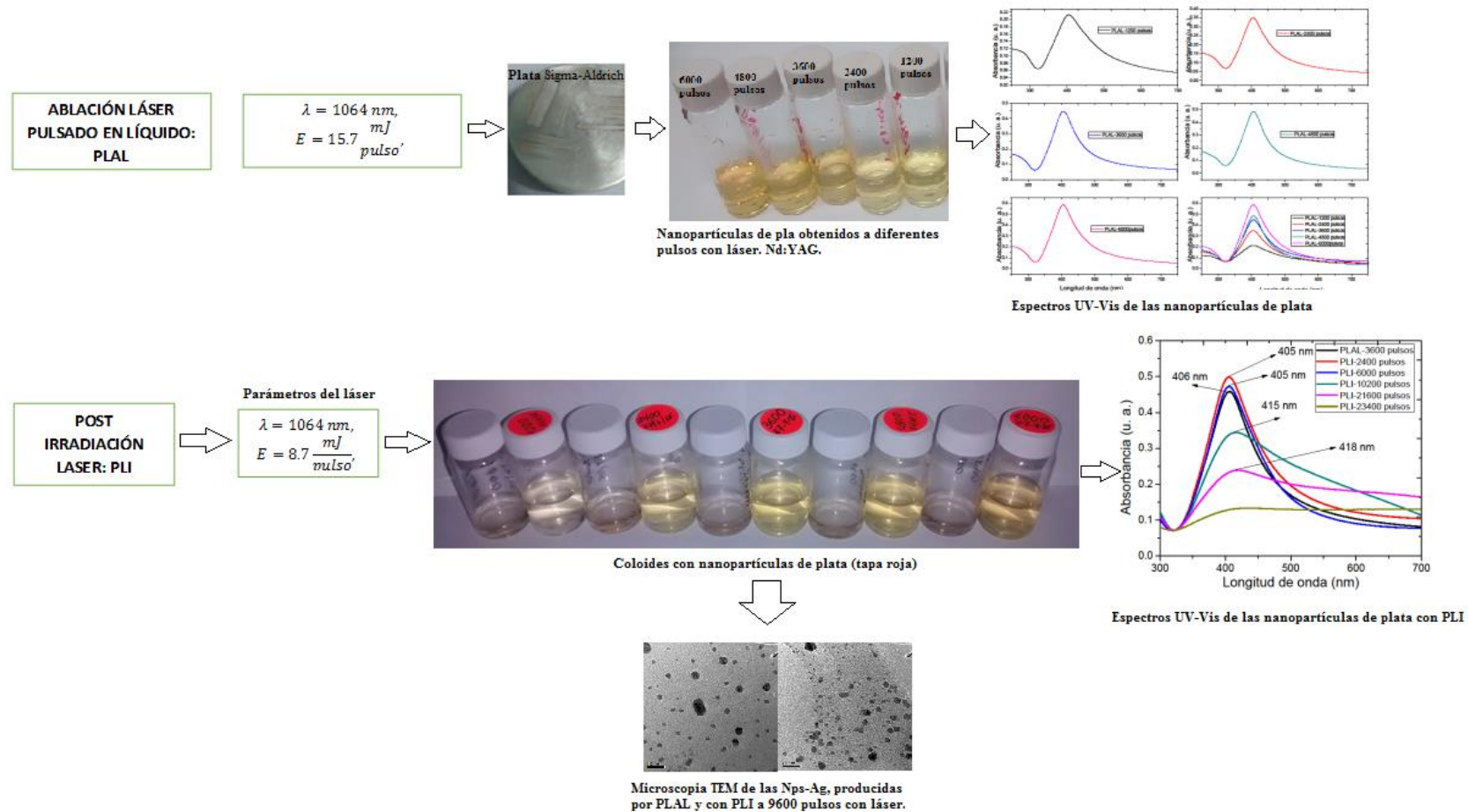
### ANEXO A1. Diagrama para delimitar el campo de trabajo correspondiente a la síntesis y caracterización de AuNPs.



**Figura A1. Alcances y delimitación del campo de estudio. Síntesis de AuNPs por la técnica PLAL con PLI. Adicionalmente se caracterizó por PA, AAS, DLS.**

*La investigación, su esencia y arte.*

## ANEXO A2. Diagrama para delimitar el campo de trabajo correspondiente a la síntesis y caracterización de AgNPs



## ANEXO A2. Diagrama para delimitar el campo de trabajo correspondiente a la síntesis y caracterización de AgNPs

*La investigación, su esencia y arte.*