



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO**

FACULTAD DE QUÍMICA

TESIS

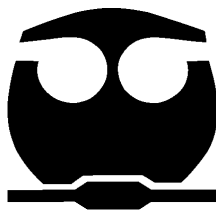
**PREPARACIÓN DE NANOPARTÍCULAS BIMETÁLICAS Y
SU APLICACIÓN EN SERS**

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

QUIMICO

PRESENTA

ALEJANDRO HERNÁNDEZ SERRANO



MÉXICO, D.F.

2010



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: **Profesor: Margarita Chávez Martínez**

VOCAL: **Profesor: Rosa Isela del Villar Morales**

SECRETARIO: **Profesor: María del Rocío Redón de la Fuente**

1er. SUPLENTE: **Profesor: Marcos Flores Álamo**

2° SUPLENTE: **Profesor: Karla Mercedes Díaz Gutiérrez**

**SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA: CENTRO DE CIENCIAS
APLICADAS Y DESARROLLO TECNOLÓGICO (CCADET-UNAM)**

ASESOR DEL TEMA: ROCÍO REDÓN DE LA FUENTE

SUSTENTANTE (S): ALEJANDRO HERNÁNDEZ SERRANO

AGRADECIMIENTOS

Agradezco antes que nada a Dios por darme la oportunidad de vivir, a mi papá y mi mamá por todo su apoyo y el cariño que nos han brindado siempre, no tengo palabras para agradecerles por todo su apoyo, los amo –ustedes lo saben-.

A mis abuelos Graciela, Pascual, Antonio muchas gracias por brindarme un lugar donde vivir y compartir nuestras vidas. A mis tías y mis tíos por que me han brindado su apoyo incondicional a lo largo de estos años. Les agradezco por permitirme compartir todos estos momentos. No puedo describir lo que siento por todos y todas ustedes, pero ustedes lo saben.

A mis primos y primas: les deseo lo mejor, que se cumplan todas sus metas y sus anhelos – enrique, espero poder asistir a tu examen profesional y que sea pronto-.

Rocío por brindarme esta oportunidad, tus consejos y tu apoyo y el tiempo que te tomaste en revisar cada párrafo de este trabajo. Te lo agradezco mucho.

A mis compañeros y amigos: Fermín, Nidia, Jazmín y Katina.

Nidia: tus observaciones y tus consejos fueron una gran ayuda para el desarrollo de este trabajo, valoro mucho el tiempo que estuviste apoyándome muchas gracias.

Fermín: Gracias por brindarme amistad y compañía, siempre me hacías pasar un buen rato, te deseo lo mejor en la maestría.

Katina: sigue adelante, espero tener buenas noticias de ti pronto.

Jazmín: Eres muy agradable, te deseo lo mejor en la maestría –perdón por no asistir a tu examen-.

Liliana: no necesito decir mas sabes que te amo, gracias por involucrarte en este trabajo y tu apoyo en verdad es incondicional

Índice

1. Introducción
2. Antecedentes
 - 2.1. Nanopartículas
 - 2.1.1. Métodos de síntesis
 - 2.1.2. Síntesis en ausencia de disolventes
 - 2.1.3. Nanopartículas de Ag(0), Pd(0) y Ag(0)-Pd(0)
 - 2.1.4. Caracterización
 - 2.1.5.1 Espectroscopia de Absorción electrónica en la región del Ultravioleta-Visible
 - 2.1.5.2 Microscopía electrónica de transmisión de baja (TEM) y alta energía (HRTEM)
 - 2.1.5.3 Difracción de rayos-X de polvos
 - 2.1.5.4 Espectroscopia Raman
 - 2.1.6. Incremento de las señales Raman (SERS)
3. Resultados y análisis de resultados
4. Conclusiones
5. Desarrollo Experimental
 - 5.1. Instrumentos
 - 5.1.2. Disolventes
 - 5.1.3. Reactivos
 - 5.2.1. Síntesis de los sistemas nanoparticulados obtenidos
 - 5.2.2. Síntesis de nanopartículas de Ag(0), Pd(0), Ag(0)-Pd(0), Pd(0)-Ag(0), Ag(0)/TiO₂, Pd(0) /TiO₂, Ag(0)-Pd(0) /TiO₂ y Pd(0)-Ag(0) /TiO₂
 - 5.2.3. Síntesis de las nanopartículas en ausencia de disolventes
 - 5.2.4. Dispersión coloidal
6. Bibliografía

Índice de figuras y gráficas

Figura 1. Figura de la estructura cristalina de la plata

Figura 2. Estructura cristalina cúbica centrada en las caras (FCC).

Figura 3. Esquema ilustrativo de los métodos preparativos de nanopartículas metálicas. Esquema tomado de la referencia [6].

Figura 4. Esquema del proceso de reducción de sales metálicas en presencia de polímeros estabilizantes. Esquema tomado de la referencia [6].

Figura 5. Esquema del experimento de irradiación ultrasónica. Esquema tomado de la referencia [11].

Figura 6. Esquema del experimento de ablación mediante el uso de radiación láser. Esquema tomado de la referencia [7].

Figura 7. Producción electroquímica de nanopartículas bimetálicas. Esquema tomado de la referencia [6].

Figura 8. Montaje experimental para la síntesis de nanopartículas metálicas por el método LVCC. Esquema tomado de la referencia [14].

Figura 9. Equipo para DRX de polvos.

Figura 10. Coloides bimetálicos. La fotografía de la izquierda corresponde al coloide Pd(0)Ag(0), cuyo centro de nucleación, se propone que sea Ag(0). La fotografía de la derecha muestra el coloide Ag(0)Pd(0), en el que se propone al Pd(0) como centro de nucleación.

Figura 11. Microfotografía en contraste Z del sistema Pd(0)/TiO₂.

Figura 12. Micrografías en contraste Z mostrando cúmulos del sistema Ag(0)/TiO₂

Figura 13. Imagen en contraste Z de Ag(0)TiO₂.

Figura 14. Imagen en contraste Z del sistema Ag(0)TiO₂

Figura 15. Imágenes en contraste Z del sistema Pd(0)Ag(0).

Figura 16. Micrografías de HRTEM del sistema Pd(0)Ag(0). a) y b) cúmulos de Pd(0)Ag(0), c) esferas probablemente de Pd(0) y d) prismas de Ag(0) rodeados de una cascara de Pd(0).

Figura 17. Efecto del NaCl en los sistemas coloidales. Imagen tomada y adaptada de la referencia [28].

Figura 18. Composito Ag(0)Pd(0) o Pd(0)Ag(0) método libre de disolventes.

Figura 19. Coloide Ag(0)Pd(0).

Figura 20. Coloide Pd(0)Ag(0).

Figura 21. Fotografía de los sistemas soportados

Gráfica 1. Espectros de absorción de los coloides de Pd(0)Ag(0), Ag(0)Pd(0), Pd(0) y Ag(0).

Gráfica 2. Espectro de absorción de la disolución de Pd(II) comparado con el espectro de absorción de los coloides de Pd(0) y Pd(0)Ag(0). El máximo de absorción para la dispersión de Pd(0) es **409 nm**, el disolvente es H₂O y temperatura ambiente.

Gráfica 3. Espectros de absorción de coloides de plata

Gráfico 4. Espectros de absorción de los coloides metálicos.

Gráfico 5. Espectros de extinción de los coloides bimetalicos; Ag(0)-Pd(0) y Pd(0)-Ag(0).

Gráfico 6. Difractogramas de rayos X de polvos comparativo de las muestras Ag(0), Pd(0) y Pd(0)Ag(0).

Gráfico 7. Comparativo triazina en diferentes concentraciones con nanopartículas de Pd(0)Ag(0) en presencia de NaCl, no se aprecian cambios significativos con respecto al espectro de la triazina pura.

Gráfico 8. Comparativo de triazina en diferentes concentraciones con nanopartículas de Pd(0)Ag(0) en ausencia de NaCl.

Gráfico 9. Incremento en la banda de Triazina 50ppm en Pd(0)-Ag(0) coloidal en ausencia de NaCl.

Gráfico 10. Comparativo de los espectros Raman de cafeína en Pd(0)Ag(0) coloidal en presencia de NaCl.

Gráfico 11. Comparativo de los espectros Raman de cafeína en Pd(0)Ag(0) coloidal en ausencia de NaCl.

Gráfico 12. Comparativo de los espectros Raman de piridina en Pd(0)Ag(0) coloidal en presencia de NaCl

Gráfico 13. Incremento en la intensidad de la señal de la muestra de piridina 500ppm

Gráfico 14. Comparativo de los espectros Raman de piridina en Pd(0)Ag(0) coloidal en ausencia de NaCl

Gráfico 15. Comparativo de los espectros Raman de triazina en Pd(0) coloidal, en presencia de NaCl.

Gráfico 16. Incremento en las señales de una muestra de triazina 500ppm en Pd(0) coloidal en presencia de NaCl.

Gráfico 17. Comparativo de Triazina en coloide Pd(0) en ausencia de NaCl

Gráfica 18. Comparativo cafeína en Pd(0) coloidal en presencia de NaCl.

Gráfico 19. Incremento en las señales de cafeína 1000ppm

Gráfico 20. Comparativo de cafeína en Pd(0) coloidal en ausencia de NaCl.

Gráfico 21. Incremento en las bandas de cafeína 1000ppm en Pd(0) en ausencia de NaCl.

Gráfico 22. Comparativo de piridina en Pd(0) coloidal en presencia de NaCl.

Gráfico 23. Comparativo de espectros Raman de piridina en Pd(0) coloidal en ausencia de NaCl.

Gráfico 24. Comparativo Triazina en Ag(0) coloidal en presencia de NaCl

Gráfico 25. Comparativo de cafeína en diferentes concentraciones con nanopartículas de Ag(0) coloidal en presencia de NaCl.

Gráfico 26. Cafeína en diferentes concentraciones con nanopartículas de Ag(0) coloidal en ausencia de NaCl.

Gráfico 27. Piridina en diferentes concentraciones con nanopartículas de Ag(0) coloidal presencia de NaCl.

Gráfico 28. Piridina en diferentes concentraciones con nanopartículas de Ag(0) coloidal en ausencia de NaCl.

Gráfico 29. Triazina en diferentes concentraciones con nanopartículas de Ag(0)-Pd(0) coloidal en presencia de NaCl.

Gráfico 30. Triazina en diferentes concentraciones con nanopartículas de Ag(0)-Pd(0) coloidal en ausencia de NaCl.

Gráfico 31. Incremento en las señales de triazina en concentración de 1000 ppm con nanopartículas de Ag(0)-Pd(0) coloidal en ausencia de NaCl.

Gráfico 32. Cafeína en diferentes concentraciones con nanopartículas de Ag(0)-Pd(0) coloidal en presencia de NaCl.

Gráfico 33. Incremento en las señales de una muestra de cafeína (1000 ppm) con nanopartículas de Ag(0)-Pd(0) coloidal en presencia de NaCl.

Gráfico 34. Comparativo piridina en diferentes concentraciones con nanopartículas de Ag(0)-Pd(0) coloidal en presencia de NaCl.

Gráfico 35. Comparativo de piridina en diferentes concentraciones con nanopartículas de Ag(0)-Pd(0) coloidal en presencia de NaCl.

Gráfico 36. Comparativo de triazina en diferentes concentraciones con nanopartículas de Pd(0)-Ag(0) estado sólido en presencia de NaCl.

Gráfico 37. Comparativo triazina en diferentes concentraciones con nanopartículas de Pd(0)-Ag(0) estado sólido en ausencia de NaCl.

Gráfico 38. Comparativo de cafeína en diferentes concentraciones con nanopartículas de Pd(0)-Ag(0) estado sólido en presencia de NaCl.

Gráfico 40. Piridina en diferentes concentraciones con nanopartículas de Pd(0)-Ag(0) estado sólido en presencia de NaCl.

Gráfico 41. Piridina en diferentes concentraciones con nanopartículas de Pd(0)-Ag(0) estado sólido en ausencia de NaCl.

Gráfico 42. Triazina en diferentes concentraciones con nanopartículas de Ag(0)-Pd(0) estado sólido en presencia de NaCl.

Gráfico 43. Triazina en diferentes concentraciones con nanopartículas de Ag(0)-Pd(0) estado sólido en ausencia de NaCl.

Gráfico 44. Incremento en las señales Raman de una muestra de triazina en concentración 10000 ppm con nanopartículas de Ag(0)-Pd(0) estado sólido en ausencia de NaCl.

Gráfico 45. Piridina en diferentes concentraciones con nanopartículas de Ag(0)-Pd(0) estado sólido en presencia de NaCl.

Gráfico 46. Piridina en diferentes concentraciones con nanopartículas de Ag(0)-Pd(0) estado sólido en ausencia de NaCl.

Gráfico 47. Cafeína en diferentes concentraciones con nanopartículas de Ag(0)-Pd(0) estado sólido en presencia de NaCl.

Gráfico 48. Incremento de las señales de cafeína en concentraciones de 1000 ppm y 100 ppm con nanopartículas de Ag(0)-Pd(0) estado sólido en presencia de NaCl.

Gráfico 49. Comparativo del análisis de cafeína en diferentes concentraciones con nanopartículas de Ag(0)-Pd(0) estado sólido en ausencia de NaCl.

Gráfico 50. Triazina en diferentes concentraciones con nanopartículas de Ag(0) estado sólido en presencia de NaCl.

Gráfico 51. Incremento en las señales de triazina con una concentración de 50 ppm con nanopartículas de Ag(0) estado sólido en presencia de NaCl.

Gráfico 52. Incremento en las señales de triazina en diferentes concentraciones con nanopartículas de Ag(0) estado sólido en ausencia de NaCl.

Gráfico 53. Cafeína en diferentes concentraciones con nanopartículas de Ag(0) estado sólido en presencia de NaCl.

Gráfico 54. Incremento en las señales de cafeína en concentración de 1000 ppm con nanopartículas de Ag(0) estado sólido en presencia de NaCl.

Gráfico 55. Incremento en las señales de cafeína diferentes concentraciones con nanopartículas de Ag(0) estado sólido en presencia de NaCl.

Gráfico 56. Cafeína en diferentes concentraciones con nanopartículas de Ag(0) estado sólido en ausencia de NaCl.

Gráfico 57. Piridina en diferentes concentraciones con nanopartículas de Ag(0) estado sólido en presencia de NaCl.

Gráfico 58. Piridina en diferentes concentraciones con nanopartículas de Ag(0) estado sólido en presencia de NaCl.

Gráfico 59. Triazina en diferentes concentraciones con nanopartículas de Pd(0) estado sólido en presencia de NaCl.

Gráfico 60. Incremento en las señales de una muestra de triazina en concentración de 1000 ppm con nanopartículas de Pd(0) estado sólido en presencia de NaCl.

Gráfico 61. Triazina en diferentes concentraciones con nanopartículas de Pd(0) estado sólido en presencia de NaCl.

Gráfico 62. Cafeína en diferentes concentraciones con nanopartículas de Pd(0) estado sólido en presencia de NaCl.

Gráfico 63. Cafeína en diferentes concentraciones con nanopartículas de Pd(0) estado sólido en ausencia de NaCl.

Gráfico 64. Incremento en las señales de cafeína en diferentes concentraciones con nanopartículas de Pd(0) estado sólido en ausencia de NaCl.

Gráfico 65. Piridina en diferentes concentraciones con nanopartículas de Pd(0) estado sólido en presencia de NaCl.

Gráfico 66. Piridina en diferentes concentraciones con nanopartículas de Pd(0) estado sólido en ausencia de NaCl.

Gráfico 67. Triazina en diferentes concentraciones con nanopartículas soportadas de Pd(0)/TiO₂ estado sólido.

Gráfico 68. Incremento en las señales de triazina en concentraciones de 10000 ppm, 1000 ppm, así como las señales de TiO_2 con nanopartículas soportadas de $\text{Pd}(0)/\text{TiO}_2$ estado sólido.

Gráfico 69. Cafeína en diferentes concentraciones con nanopartículas soportadas de $\text{Pd}(0)/\text{TiO}_2$ estado sólido.

Gráfico 70. Piridina en diferentes concentraciones con nanopartículas soportadas de $\text{Pd}(0)/\text{TiO}_2$. Incremento en las señales de TiO_2 .

Gráfico 71. Triazina en diferentes concentraciones con nanopartículas soportadas de $\text{Ag}(0)/\text{TiO}_2$.

Gráfico 72. Incremento en las señales de triazina en concentración de 10000 ppm con nanopartículas soportadas de $\text{Ag}(0)/\text{TiO}_2$.

Gráfico 73. Cafeína en diferentes concentraciones con nanopartículas soportadas de $\text{Ag}(0)/\text{TiO}_2$.

Gráfico 74. Piridina en diferentes concentraciones con nanopartículas soportadas de $\text{Ag}(0)/\text{TiO}_2$. Incremento en las señales de TiO_2 .

Gráfico 75. Triazina en diferentes concentraciones con nanopartículas soportadas de $\text{Ag}(0)/\text{TiO}_2$.

Gráfico 76. Incremento en las señales de triazina en diferentes concentraciones con nanopartículas soportadas de $\text{Ag}(0)/\text{TiO}_2$.

Gráfico 77. Comparativo de cafeína en diferentes concentraciones con nanopartículas soportadas de $\text{Ag}(0)\text{-Pd}(0)/\text{TiO}_2$.

Gráfico 78. Piridina en diferentes concentraciones con nanopartículas soportadas de $\text{Ag}(0)\text{-Pd}(0)/\text{TiO}_2$.

Gráfico 79. Triazina en diferentes concentraciones con nanopartículas soportadas de $\text{Pd}(0)\text{-Ag}(0)/\text{TiO}_2$.

Gráfico 80. Cafeína en diferentes concentraciones con nanopartículas bimetálicas soportadas de $\text{Pd}(0)\text{-Ag}(0)/\text{TiO}_2$.

Gráfico 81. Piridina en diferentes concentraciones con nanopartículas bimetálicas soportadas de $\text{Pd}(0)\text{-Ag}(0)/\text{TiO}_2$.

Gráfico 82. Comparativo triazina en diferentes concentraciones con nanopartículas soportadas de $\text{Pd}(0)$ y $\text{Ag}(0)$ en TiO_2 .

Abreviaturas usadas

DMF: Dimetil formamida.

DRX: Difracción de rayos X de polvos.

EM: Modelo electromagnético

EG: Etilenglicol

Er: YAG: Láser de cristales de $Y_5Al_5O_{12}$ dopados con erbio (Er. $Y_5Al_5O_{12}$).

TEM: Microscopia de transmisión electrónica de baja resolución.

HRTEM: Microscopia de transmisión electrónica de alta resolución.

LVCC (Laser Vaporization-Controlled Condensation): Vaporización con láser empleando condensación controlada

MGP: Metales del grupo del platino

Nd: YAG: Láser de cristales de $Y_5Al_5O_{12}$ dopados con neodimio (Nd. $Y_5Al_5O_{12}$).

NPs: nanopartículas.

PVP: Polivinil pirrolidona

DS: Desviación estándar

SEM (Scanning Electron Microscopy): Microscopia electrónica de barrido

SERS (Surface Enhanced Raman Scattering): Espectroscopia Raman de superficie aumentada.

TC: Modelo de transferencia de carga (También llamado modelo químico).

Triazina: Ácido tritiocianúrico trisódico.

Resumen

En 1978 Fleischmann, Jeanmarie y van Duyne descubrieron que las moléculas de piridina adsorbidas sobre un electrodo de plata producen señales Raman incrementadas hasta un millón de veces más intensas que lo esperado. Dieron a este fenómeno, el nombre de efecto SERS (*Surface Enhanced Raman Scattering*). Desde entonces el efecto ha sido observado con muchas moléculas, empleando para ello metales de transición tales como Cu, Ag, Au, Pt, y Rh para ello. Este efecto es muy importante cuando se quieren analizar cantidades muy pequeñas de muestra, es por eso que el efecto SERS ha tenido amplias aplicaciones en ramas que incluyen a la química de superficies, la química analítica, la electroquímica, las ciencias biológicas y las ciencias forenses, entre otras.

En este trabajo se sintetizaron nanopartículas homo y bimetálicas de Pd(0) y Ag(0). Las nanopartículas obtenidas se emplearon como sustratos en el análisis de muestras que contenían trazas de compuestos aromáticos, tales como; piridina, cafeína, y ácido tritiocianúrico trisódico (triazina) para su análisis en espectroscopia Raman.

Siendo el objetivo del presente trabajo el de sintetizar nanopartículas homo y bimetálicas de Pd(0), Ag(0) Pd(0)-Ag(0) y Ag(0)-Pd(0) empleando para ello dos tipos de síntesis; mediante un procedimiento libre de disolventes (mecanosíntesis) y el método coloidal empleando agua como disolvente; para emplearlas como soporte y evaluar el incremento de las señales de las moléculas aromáticas mencionadas, en espectroscopia Raman.

Los compuestos obtenidos se caracterizaron mediante espectroscopia Raman, difracción de rayos X de polvos y microscopía de transmisión electrónica de baja (TEM) y alta resolución (HRTEM). La formación de las nanopartículas metálicas se monitoreó mediante espectroscopia de absorción electrónica en la región del ultravioleta-visible (UV-vis). Una vez obtenidos y caracterizados los sistemas nanoparticulados homo y bimetalicos, se emplearon como soportes de las muestras a analizar (analitos): cafeína, piridina y ácido tritiocianúrico; las concentraciones de los analitos varían desde 50 ppm hasta 10,000 ppm. Se comparan los espectros de los analitos sobre los sustratos obtenidos mediante mecosíntesis con los espectros de los analitos en dispersión coloidal, para determinar en cuáles de estos hay incrementos en las señales Raman respecto a los espectros de los compuestos aromáticos puros. De esta manera se determina en qué casos se está observando efecto SERS.

1. Introducción

Probablemente las primeras nanopartículas conocidas datan del siglo IV ó V a. de C. en China y Egipto [1] donde partículas coloidales de oro ya eran empleadas como sustancias colorantes en la fabricación de vidrios, estos coloides también eran empleados como sustancias curativas. Uno de los ejemplos más espectaculares en el uso de NPs de oro, es el de la copa Lycurgus, este objeto fabricado por los romanos en el siglo cuatro tiene la asombrosa propiedad de cambiar de color dependiendo de la luz esparcida en ella. La luz reflejada lo hace parecer verde, mientras que en la luz transmitida puede verse un color rojo brillante. Una investigación [2,3] hecha a finales de la década de los noventa evidenció la presencia de una mezcla de partículas de Au*Ag de aproximadamente 70 nm de diámetro en la matriz de vidrio del vaso, el hecho de que el vaso tuviese una aleación de Au*Ag fue crucial para obtener el rojo escarlata del vaso.

En la actualidad, la química de las nanopartículas de metales nobles es un campo en expansión debido a las interesantes aplicaciones que ha tenido en ramas de la ciencia como la óptica, la electrónica, la catálisis, los materiales y los biosensores, entre otras. Esto se debe a que la estructura intermedia entre las moléculas y el metal ha creado un vínculo entre la química molecular y la ciencia de superficies. A continuación se dará una breve descripción a la química de los metales nobles, haciendo énfasis en las propiedades de los dos metales empleados en este trabajo; plata y paladio.

Metales nobles

Los metales nobles también conocidos como metales preciosos, entre los cuales se encuentran oro, plata y los metales del grupo del platino (MGP); platino, paladio, rodio, iridio, rutenio y osmio. Son conocidos por su estabilidad en medios corrosivos, por su belleza física, y sus propiedades físicas y químicas únicas, las cuales permiten que dichos metales tengan aplicaciones tecnológicas importantes [4].

Plata

Se estima que la corteza terrestre tiene alrededor de 0.1 ppm [4] de plata; los minerales de plata son muy comunes, aunque muchos de esos también contienen cobre, oro y zinc. Algunos de los minerales que contienen plata como principal componente son: argentita (Ag_2S), cerargirita (AgCl), polibasita, ($\text{Ag}_{16}\text{Sb}_2\text{S}_{11}$), proustita (Ag_3AsS_3), pyrargirita (Ag_3SbS_3), y estefanita (Ag_5SbS_4). En estado metálico presenta; alta conductividad térmica y eléctrica y es resistente a la corrosión; es menos noble que el oro, el platino y el paladio, pero más noble que el cobre. La plata es altamente resistente a los álcalis y al oxígeno a temperatura ambiente, así como a los ácidos orgánicos. Es resistente al ácido fluorhídrico (HF) y al ácido clorhídrico (HCl) anhídrido a temperaturas por arriba de los 225°C , sin embargo, presenta baja resistencia al cloro gaseoso (Cl_2) a temperatura ambiente. La plata es deslustrada por el azufre y los compuestos azufrados, el ozono, los halogenuros y cianuros alcalinos en presencia de agentes oxidantes como el ácido nítrico con trazas de ácido nitroso y ácido sulfúrico.

La plata fundida disuelve aproximadamente diez veces su volumen de oxígeno, pero lo expulsa violentamente antes de solidificar. El metal sólido puede disolver hidrógeno y oxígeno moleculares. Cuando es trabajado a bajas temperaturas su densidad disminuye,

debido a la incorporación de oxígeno en su red cristalina. Los dos isótopos estables son el ^{107}Ag y el ^{109}Ag , aunque se han reportado 25 radioisótopos. La estructura cristalina de la plata metálica es cúbica centrada en las caras (FCC) y sus electrones de valencia se encuentran localizados en los orbitales $4d^95s^2$.

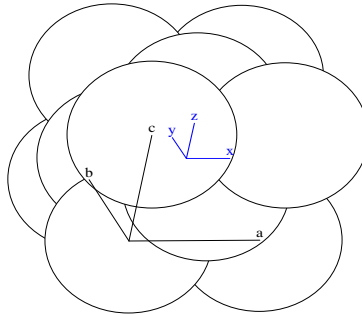


Figura 1. La estructura cristalina cúbica centrada en las caras (FCC) de la plata.

Paladio

El paladio es el segundo metal más importante del los metales del grupo del platino (MGP); en la corteza terrestre el paladio se encuentra en una concentración de alrededor de 0.005 ppm. Además de la cooperita y la braggita, el paladio se encuentra también en la potarita (Pd_3Hg_2) y en la stibiopaladinita (Pd_3Sb) en su forma nativa. Una característica importante del paladio es que puede absorber 800 veces su volumen de hidrógeno, dicho volumen es expelido una vez que el metal es calentado. Por esta razón este metal se puede utilizar como una barrera de difusión en la purificación de hidrógeno gaseoso. El paladio es menos resistente a la corrosión que el platino, pero es inerte a los ácidos: fluorhídrico (HF), perclórico (HClO_4) y fosfórico (H_3PO_4) a temperatura ambiente. El SO_2 deslustra al metal mientras que otras sustancias como el ácido sulfúrico (H_2SO_4), el ácido clorhídrico (HCl) y el ácido bromhídrico (HBr) atacan lentamente al metal. El paladio metálico presenta estructura cristalina cúbica centrada en las caras (FCC) y sus electrones de valencia se encuentran localizados en el orbital $4d^{10}$.

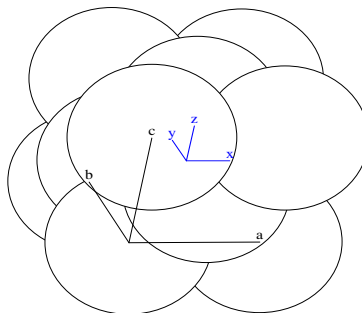


Figura 2. Estructura cristalina cúbica centrada en las caras (FCC).

Aleaciones

Una aleación es una disolución sólida compuesta por dos o más metales, o por un metal o metales y uno o más no metales, existen en forma sustitucional o intersticial dependiendo del tamaño relativo de los elementos que la componen. Las aleaciones de forma sustitucional ocurren cuando los componentes tienen radio atómico similar, de modo que uno de los elementos puede ser reemplazado fácilmente por otro, sin provocar una ruptura global de la red cristalina. Si el tamaño de los átomos varía en un 15% o más, la red cristalina resultante puede ser diferente a las redes que le dieron origen, debido a preferencias de empaquetamiento. Si el elemento-impureza es bastante pequeño no romperá la estructura, pero ocupará las posiciones intersticiales de la red dándole al material propiedades diferentes.

Paladio

Una de las aleaciones más comunes de paladio es Pd*Ag con 1-60% de Pd, este material es altamente brillante y resistente al deslustre, sin embargo, la aleación es atacada por el ácido nítrico (HNO₃) y los cianuros, pero son resistentes al ácido clorhídrico (HCl) excepto en presencia de agentes oxidantes. Aleaciones de Pd-Ag-Cu, Pd-Ag-Au, Pd-Au, también presentan alta resistencia a la corrosión. Otras aleaciones como, Pd-Ni ó Pd-Cu, tienen más dureza que el paladio. Tanto el rodio como el rutenio son empleados junto con el paladio para mejorar su dureza y fuerza mecánica. Ejemplo de aleaciones cristalinas de paladio son: Pd₈₀Si₂₀, Pd₉₀Ag₁₀; las cuales son altamente resistentes y dúctiles.

Plata

Se han obtenido aleaciones de plata con distintos metales como; aluminio, silicio, níquel, cobre, zinc, cadmio, indio, platino, oro telurio, mercurio y plomo. La aleación más conocida es la llamada "plata esterlina", que contiene 92.5% de Ag y 7.5 de Cu conocida por su dureza y resistencia. Aleaciones de plata con cobre son excelentes conductoras de electricidad y tienen baja conductividad térmica. Han sido caracterizadas aleaciones cristalinas de Ag₅₀Cu₅₀, Pd₁₀Ag₉₀.

2. Antecedentes

2.1. Nanopartículas

Se puede definir a las nanopartículas como un cristal o agregados de cristales de materia sólida con al menos, una de sus dimensiones menor a 100 nm; compuestas de cierto número de átomos en el intervalo de 3 a 10^7 átomos. Estas partículas por si mismas, exhiben características químicas, magnéticas, espectroscópicas y catalíticas, nuevas o incrementadas comparadas con las propiedades de partículas de mayor tamaño del mismo material [5].

Las nanopartículas son actualmente objeto de intensa investigación desde diferentes puntos de vista, como son: sus propiedades magnéticas, propiedades espectroscópicas, semiconductores de tamaño cuántico. Síntesis y catálisis de nanopartículas metálicas estabilizadas metal-ligante, catálisis de nanopartículas soportadas y no soportadas, investigaciones espectroscópicas de nanopartículas en fase gaseosa, investigación en cerámicos y metales que tienen regiones cristalinas de solo algunos nanómetros de diámetro, nanocompositos de matriz polimérica, fotoquímica de nanopartículas semiconductoras, óptica no lineal de vidrios dopados con cúmulos metálicos, etcétera.

2.1.1 Métodos de síntesis

Los métodos de síntesis de nanopartículas se pueden clasificar en dos tipos: métodos físicos y métodos químicos. Los métodos físicos que a menudo involucran la deposición de vapor, consisten en subdividir los precursores macroscópicos a nanopartículas [6]. Los procedimientos químicos empiezan con la reducción de iones metálicos a átomos y como siguiente paso se efectúa la agregación controlada de átomos; la cual se lleva a cabo agregando surfactantes, polímeros o moléculas que sirven como estabilizantes o moldes [6]. Los métodos químicos tienen mayor importancia desde el punto de vista de la producción masiva de nanopartículas, además los métodos químicos permiten controlar el tamaño, y forma de las nanopartículas y son más económicos. A continuación se mencionan a detalle algunas técnicas empleadas.

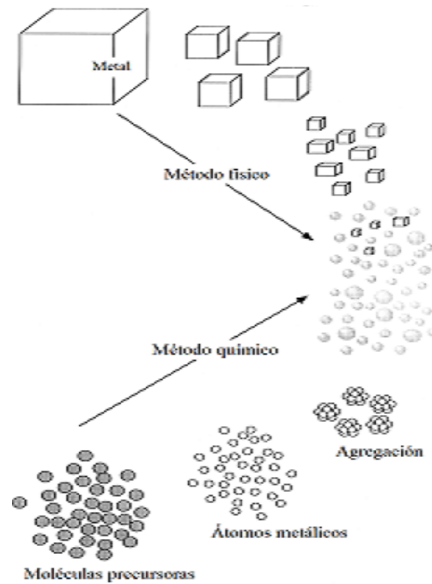


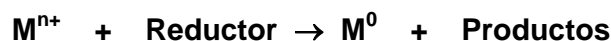
Figura 3. Esquema ilustrativo de los métodos preparativos de nanopartículas metálicas. Esquema tomado de la referencia [6].

Coloides

Entre los métodos químicos, el método de síntesis de nanopartículas metálicas más común es por precipitación y estabilización de los coloides incipientes, a partir de sales metálicas solubles.

Reducción química

El método consiste en la reducción de una sal metálica mediante un reductor, los más comunes son: borohidruro de sodio (NaBH_4), citrato de sodio ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$), dimetil formamida ($\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$ -DMF-), ácido ascórbico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ -vitamina C-), hidrazina (N_2H_4), ácido fórmico (HCOOH) e hidroxilamina (NH_2OH) entre otros.



Una vez formadas las partículas en estado de oxidación cero comienza el proceso de crecimiento de las nanopartículas. Algunos experimentos y cálculos teóricos sugieren que primero se forman agrupaciones oligoméricas, también llamados cúmulos, dichas agrupaciones se van agregando hasta formar las nanopartículas metálicas [7].



En este método las condiciones de precipitación y los agentes estabilizantes son ajustados cuidadosamente, pues a veces los coloides resultantes son poco estables. Comúnmente son empleados como agentes estabilizantes de las nanopartículas

metálicas, ligantes o polímeros solubles, naturales o sintéticos con cierta afinidad por los metales. Algunos agentes reductores también pueden estabilizar a los coloides resultantes, como es el caso del citrato de sodio y la DMF (Figura 3).

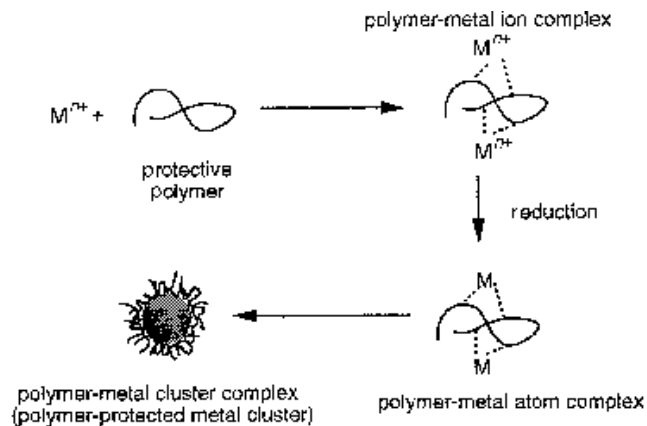


Figura 4. Esquema del proceso de reducción de sales metálicas en presencia de polímeros estabilizantes. Esquema tomado de la referencia [6].

Fotorreducción

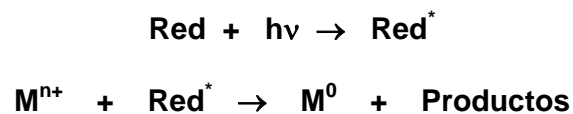
La reducción de $Ag(I)$ se puede inducir mediante irradiación luminosa de una disolución del ion metálico.



Se puede emplear una lámpara común –un foco por ejemplo- ó un láser de onda continua y de pulsos (Nd:YAG, Er: YAG, etc) [8, 9, 10].

Fotorreducción química

Es similar a la mencionada fotorreducción, sin embargo, en este método también está presente un reductor químico, tal como la hidroxilamina, el cual es previamente activado con luz, como la de un láser por ejemplo Nd:YAG. Una vez activado, se puede inducir la reducción del metal:



Radiación ultrasónica

Los iones metálicos en disolución pueden ser reducidos por radicales orgánicos, tales como los radicales alcoxi, generados por radiación ultrasónica [11] (Figura 5).

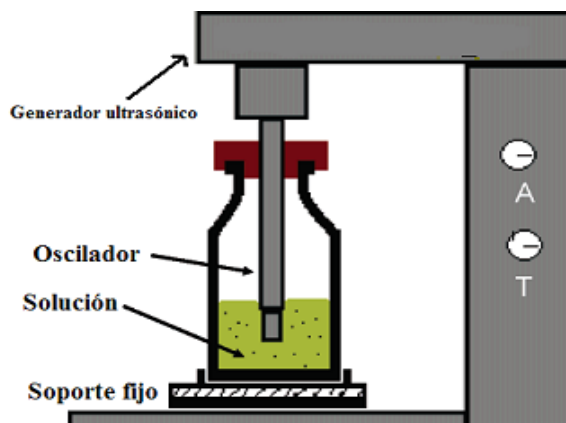
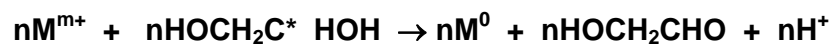
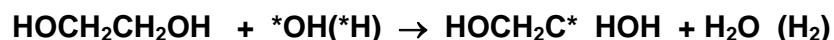
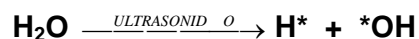


Figura 5. Esquema del experimento de irradiación ultrasónica. Esquema tomado de la referencia [11].

Algunas de las disoluciones acuosas de iones metálicos son empleadas como precursores, la (PVP) es usada como agente estabilizante. Como agente reductor puede emplearse etilenglicol, el cual reacciona con los radicales *OH e H^* generados por radiación ultrasónica. El nuevo radical formado reduce al metal como se muestra en el siguiente esquema de reacción [13,16].



Ha sido bien establecido [12] que los efectos químicos de la irradiación ultrasónica se atribuyen principalmente a su cavitación acústica, es decir el colapso de burbujas en líquidos da como resultado una enorme concentración de energía proveniente de la conversión de energía cinética del líquido en movimiento; lo cual calienta el interior de la burbuja. La alta presión y temperatura locales, combinado con el enfriamiento extraordinariamente rápido, proporcionan un medio único para la conducción de reacciones químicas bajo condiciones extremas.

El método de la reducción ultrasónica de sales metálicas –cloruros, acetatos- en varios medios –medio acuoso y polialcoholes- se ha usado para generar nanopartículas metálicas de tamaño relativamente pequeño y área superficial grande y es un método viable si se desea formar nanopartículas de metales que tienden a agregarse rápidamente como el Pd [11].

Ablación láser

Este método consiste en la dispersión de un metal mediante la irradiación del mismo con un láser pulsado. Este método permite controlar el tamaño de las partículas, modificando los parámetros experimentales de la ablación, tales como la energía del pulso; la frecuencia de la radiación incidente y la frecuencia de los pulsos [7, 14, 15]. La ventaja que presenta este método es que proporciona nanopartículas libres de contaminantes como los subproductos de la reducción química –contraiones y productos de oxidación–.

Los coloides obtenidos mediante ablación láser son menos estables que los obtenidos mediante reducción química debido al bajo potencial ζ en la superficie de las nanopartículas metálicas [7], esto genera mayor agregación de las nanopartículas y por lo tanto, menor estabilidad.

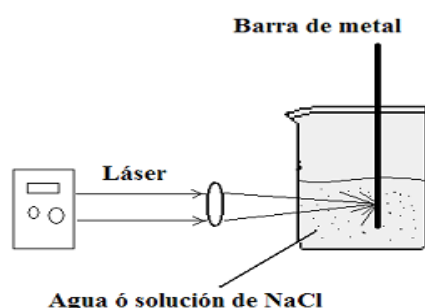


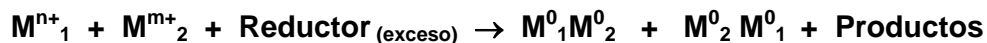
Figura 6. Esquema del experimento de ablación mediante el uso de radiación láser. Esquema tomado de la referencia [7].

Métodos de síntesis de nanopartículas bimetálicas

En general los métodos de síntesis de nanopartículas bimetálicas son similares a los métodos de síntesis de nanopartículas homometálicas.

Co-reducción de una mezcla de iones

La mezcla de iones es reducida con citrato de sodio en presencia de un agente estabilizador; un polímero o en ocasiones el reductor mismo [6].

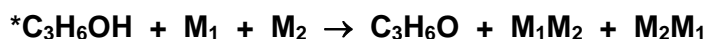
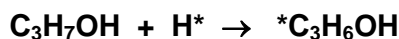
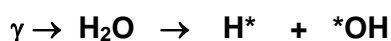


Radiólisis

Esta técnica está basada en el poder reductor de algunos radicales derivados de alcoholes terciarios.

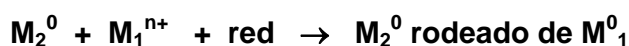
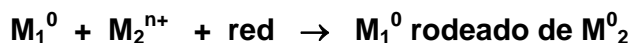
Los coloides son preparados en disoluciones acuosas que contienen alcoholes terciarios, dichas disoluciones son irradiadas con una fuente de radiación gamma γ (^{60}Co).

Las primeras especies producidas en agua son los “electrones solvatados” e^- , y los radicales *H y *OH . Parte de los “electrones solvatados” reaccionan con los protones del medio –un medio ácido-, para dar átomos de hidrógeno (H). El radical *H formado reacciona con isopropanol –un alcohol terciario- para dar el radical hidroxisopropanol, los radicales radiolíticos son altamente reductores y reaccionan rápidamente con los iones metálicos presentes en el medio, tal como se muestra en el siguiente esquema de reacción [13].



Reducción sucesiva de iones metálicos

La reducción sucesiva de dos sales metálicas es el método más conveniente para obtener nanopartículas bimetálicas con estructura “*core-shell*”. El método se basa en la deposición de un elemento metálico sobre nanopartículas homometálicas preformadas de otro metal [6].



El método permite controlar el crecimiento de nanopartículas con estructura tipo “*core-shell*”, con un determinado núcleo metálico (*core*) [6].

Reducción de complejos dobles

Se trata de compuestos bimetálicos que se pueden emplear como precursores, como por ejemplo el bis(oxalato)paladato(II) de plata(I), el cual se ha empleado como precursor de nanopartículas de Ag(0)-Pd(0) estabilizadas con PVP. El tamaño promedio de las nanopartículas formadas cambia conforme aumenta la concentración y/o la composición de los precursores –tamaño promedio de las NPs, de 5 nm a 20 nm- [6]. A medida que se aumenta la concentración de los precursores, las nanopartículas bimetálicas obtenidas aumentan su contenido de Ag(0). En este método es conveniente usar un reductor fuerte como el $NaBH_4$; la desventaja del método es que las nanopartículas bimetálicas obtenidas tienen residuos orgánicos del precursor [6].

Formación electroquímica de nanopartículas bimetálicas

Dos láminas de metales distintos son sumergidas en una cámara como ánodos en una disolución con electrolitos, dicha disolución contiene sales de tetra alquil amonio como estabilizador y una barra de platino (Pt) es usada como cátodo. Se generan los correspondientes iones metálicos de los ánodos, estos iones metálicos son reducidos en el cátodo de Pt para producir nanopartículas estabilizadas por las sales de tetra alquil amonio disueltas [6].

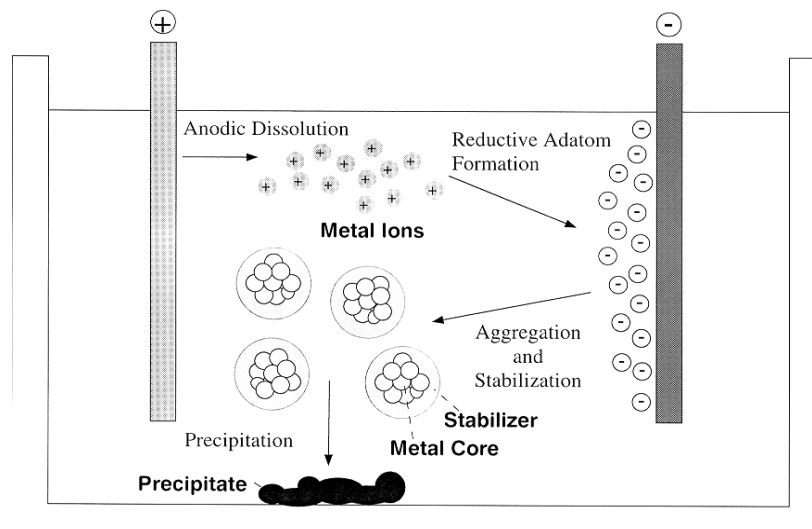


Figura 7. Producción electroquímica de nanopartículas bimetálicas. Esquema tomado de la referencia [6].

Las ventajas de este método son: bajo costo, rendimiento alto, aislamiento fácil y simple control del contenido metálico de las nanopartículas bimetálicas. El tamaño de las nanopartículas se puede controlar modificando la densidad de la corriente (tamaño promedio de las NPs, de 5 a 20 nm).

2.1.3. Método libre de disolventes

La mayoría de los métodos mencionados están basados en la reducción de iones metálicos en disolución, seguido de la estabilización de los coloides formados. En todos estos métodos está presente uno o varios disolventes que en ocasiones pueden funcionar como reductores y estabilizantes al mismo tiempo.

Existen otros métodos para preparar nanopartículas en ausencia de disolventes, estos métodos, como ya se mencionó previamente, consisten en subdividir los precursores macroscópicos a nanopartículas. Es decir, se obtienen nanopartículas a partir del metal a granel en estado de oxidación cero. La ventaja que presentan estos métodos es que no requieren de muchos reactivos; reductores y estabilizantes, sin embargo, son métodos que requieren condiciones experimentales especiales. A continuación se mencionan algunos de estos.

LVCC (Laser Vaporization-Controlled Condensation): Vaporización a láser con condensación controlada.

Este es uno de los métodos más sofisticados para preparar nanopartículas metálicas. El vapor de metal es generado por pulso láser Nd-YAG (15–30 mJ/pulso, 10^{-8} s pulso) - usando el segundo armónico (532 nm)- [14].

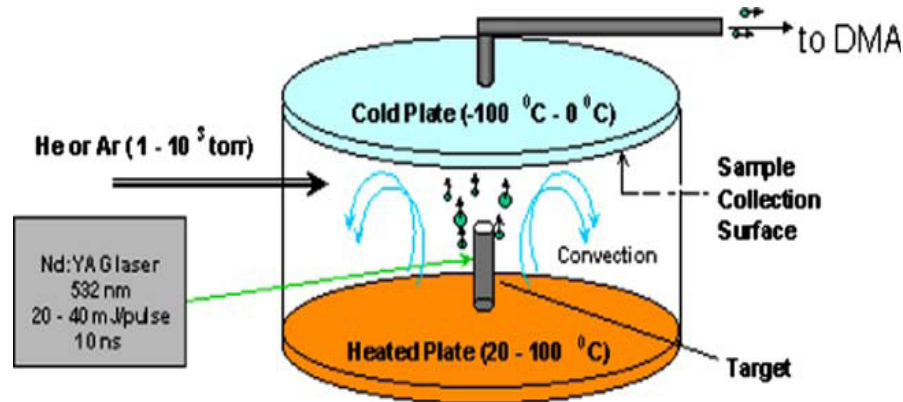


Figura 8. Montaje experimental para la síntesis de nanopartículas metálicas por el método LVCC. Esquema tomado de la referencia [14].

El metal a evaporar se coloca en una cámara de vidrio sellada con dos platos de acero inoxidable. La cámara se llena con argón (Ar_2) (pureza 99.99%), el plato inferior y la muestra son sometidos a temperaturas más altas que la del plato superior. El plato superior es enfriado a 150K (-125.15°C) haciendo pasar una corriente de nitrógeno (N_2) líquido, el gradiente de temperatura entre ambos platos genera una corriente de convección firme, la cual puede ser aumentada usando un gas como transportador (Ar_2) en condiciones de alta presión (10^3 Torr).

La convección remueve las pequeñas partículas que están fuera de la zona de nucleación –una vez condensadas fuera de la fase de vapor- antes pueden crecer en partículas más grandes.

La velocidad de convección aumenta con el gradiente de temperatura en la cámara. Por consiguiente, controlando el gradiente de temperatura, la presión total y la potencia del láser –que determina el número de átomos de metal soltados en la fase de vapor-, es posible controlar el tamaño de las partículas condensadas.

Mecanosíntesis

La síntesis mecanoquímica es una manera eficaz de preparar nanocompositos. La síntesis mecanoquímica de nanocompositos [17] puede ser considerado como un método viable para crear nanocompositos con superficies extremadamente grandes y una forma de estabilizar los “nanoestados”. La reactividad de las sustancias aumenta notablemente cuando sus partículas alcanzan el tamaño nanométrico; el problema más frecuente es cómo prevenir la oxidación de estas partículas en el aire. En los mecano-compositos [18] las partículas de polvo compuesto tienen tamaño micrométrico, sólo la capa exterior de las partículas microscópicas está en contacto con el aire, de este modo el problema de la oxidación parece minimizarse [19].

La esencia de este método descubierto e investigado para sistemas metálicos, consiste en colisiones de la alta energía entre las partículas de los reactivos de inicio y el material utilizado para efectuar la mezcla –un molino de bolas ó el pistilo de un mortero de ágata- las colisiones brindan un mezclado más eficiente de los componentes, producen granos más finos y también promueven las reacciones químicas entre las partículas finas resultantes [17, 18].

Se ha encontrado que la mecano-síntesis es un método eficaz para producir varios materiales que no podrían prepararse vía reacciones en estado sólido a altas temperaturas, debido a los problemas de descomposición térmica de algunos reactivos y o reacciones laterales no deseadas a altas temperaturas [19].

2.1.4. Nanopartículas de Pd(0), Ag(0), Ag(0)-Pd(0)

Nanopartículas de Pd(0)

La principal aplicación de los metales nobles o del grupo del platino (MGP) es en catálisis homogénea y heterogénea. Por ejemplo, el paladio tiene la extraordinaria propiedad de absorber hasta 800 veces su volumen de hidrógeno [4], esta característica especial del paladio hace que sea un catalizador ideal en reacciones de hidrogenación.

Una de las aplicaciones más comunes de las nanopartículas de paladio es la hidrogenación parcial de dienos a monoenos, por su alta efectividad y selectividad [4]. También han sido usadas en el proceso de desnitrificación de aguas. Para este propósito, las partículas catalizadoras tienen que ser tan pequeñas como sea posible con una superficie accesible alta [4]. Los usos comerciales para las nanopartículas de paladio incluyen el hidrocrackeo –removiendo acetileno y diolefinas- [4]. Además de ser sumamente importantes en la construcción de transmisores electrónicos libres de interferentes [4].

Nanopartículas de Ag(0)

Quizá estamos un poco más familiarizados con las nanopartículas de plata, ya que las dispersiones de plata han sido utilizadas como desinfectantes en aguas, frutas y legumbres desde hace muchos años [4]. Otras aplicaciones incluyen el aumento en la resistencia mecánica a las aleaciones dentales con pequeñas cantidades de Ag y otros metales.

Las nanopartículas de Ag también son empleadas en la tecnología de los lentes *Photo gray®* y en la tecnología de otros materiales ópticos [4]. En el ámbito de la catálisis, la combinación de nanopartículas de plata sobre óxido de plata (Ag/Ag_2O), catalizan la transformación de etilenglicol a glioxal -en atmósfera de aire- [4], así como la deshidrogenación de metanol a formaldehído [4]. Otra reacción importante en la que participan las nanopartículas de plata es, la transformación de etileno a óxido de etileno [4].

Nanopartículas de Ag(0)-Pd(0)

La combinación de las propiedades de ambos metales ha dado variadas y muy importantes aplicaciones, a continuación algunas de ellas.

Las nanopartículas de Ag-Pd son empleadas en la fabricación de transmisores electrónicos libres de interferentes [4]. Algunos alambres con resistencia al paso de una corriente eléctrica específica poseen en su estructura nanopartículas de una aleación Ag₄₀-Pd₆₀ [4].

En aplicaciones catalíticas las nanopartículas de Ag-Pd han producido altos rendimientos en la purificación de hidrógeno gaseoso [6]. También se ha reportado que nanopartículas de Ag-Pd soportadas en SiO₂, TiO₂ u ZnO son empleadas en la oxidación de CO a CO₂ [20, 6] y, en la reducción de NO_x a N₂ a baja temperatura [20, 21]. Se ha demostrado que nanopartículas de Ag-Pd soportadas pueden ser empleadas como sustrato SERS activo en espectroscopia Raman [20]. Con este mismo propósito se han preparado sistemas Ag-Pd- dendrímero [22].

2.1.5. Caracterización

La caracterización de nanopartículas metálicas puede hacerse mediante métodos espectroscópicos (absorción electrónica en la región UV-visible, Raman) o microscópicos (HRTEM, SEM, AFM) y difracción de rayos X (XRD).

A continuación se mencionarán brevemente algunos métodos –los empleados en este trabajo- para la caracterización de nanopartículas.

2.1.5.1 Espectroscopia de absorción electrónica en la región del ultravioleta visible

La propiedad observable más inmediata en las dispersiones de nanopartículas metálicas es su color, metales como Ag, Cu, Au, en dispersión coloidal presentan colores característicos, estos colores están relacionados con el tamaño y forma de las nanopartículas [7, 23].

Las nanopartículas* a diferencia de los materiales macroscópicos, presentan efectos cuánticos, debido a que sus niveles electrónicos son discretos. Uno de estos efectos es el de los plasmones [15]. Plasmones, es el nombre que reciben las oscilaciones colectivas de los electrones libres existentes en los metales. Estas oscilaciones electrónicas colectivas llevan energías discretas asociadas de manera tal que las transiciones electrónicas entre las mismas dan lugar a la extinción** -absorción más difusión- de una parte de la luz incidente, dando lugar a un efecto de coloración en estos sistemas.

Cuando las partículas metálicas son de pequeño tamaño, en relación con la longitud de onda, la absorción predomina sobre la difusión, pero para partículas grandes la difusión determina en gran medida el color de la suspensión.

La energía de los plasmones depende de la naturaleza del metal así como de la morfología y tamaño de las partículas implicadas. Los espectros de extinción permiten conocer la energía debida a plasmones de las nanopartículas metálicas, los cuales están relacionados con el tamaño y morfología de las mismas.

* Se puede considerar a las nanopartículas como materiales *mesoscópicos*, es decir, materiales macroscópicos miniaturizados. Un estado intermedio entre un simple átomo y un material compacto ó macroscópico.

** De ahí el nombre de espectroscopía de extinción.

La comparación de espectros de nanopartículas bimetálicas con los espectros de mezclas físicas de las disoluciones monometálicas respecto a las dispersiones de la partícula puede confirmar una estructura bimetálica en las nanopartículas [22, 23].

2.1.5.2 Microscopia electrónica de transmisión de baja (TEM) y alta (HRTEM) resolución

Entre las técnicas indispensables para el estudio de nanopartículas metálicas está la microscopia electrónica.

En el desarrollo de materiales a nanoescala, las técnicas de TEM y HRTEM permiten la caracterización de su superficie, proporcionando una imagen directa de la superficie atómica de los materiales, así como de la estructura fundamental de los sólidos. Además proporciona información sobre su interdependencia. A través de esta técnica también podemos obtener información sobre la cristalografía de nanopartículas monometálicas y bimetálicas, por lo tanto de la composición de las partículas analizadas.

2.1.5.3. Difracción de rayos-X de polvos

La difracción de rayos X es un método eficiente para investigar la estructura sólida de nanopartículas metálicas, en nanopartículas monometálicas un cambio de fase con un aumento del diámetro de las nanopartículas puede ser investigado a través de DRX.

Un análisis por difracción de rayos X nos da información referente a la estructura de las nanopartículas que estudiamos, además la absorción característica de rayos X, la emisión de electrones por bombardeo de rayos X y la emisión de rayos X por irradiación electrónica nos dan información clara sobre las variedades y las cantidades de los elementos contenidos en las nanopartículas.



Figura 9. Equipo para DRX de polvos.

La presencia de partículas bimetálicas también puede demostrarse a través de DRX. Comparando los patrones de difracción de la mezcla física de los metales, el patrón de difracción resultante es el traslape de las señales de los metales individuales. Este patrón

de difracción es claramente diferente al patrón de difracción de un compuesto bimetálico [6].

El modelo estructural de nanopartículas bimetálicas puede proponerse comparando los espectros de DRX observados y los patrones de difracción obtenidos por simulación en computadora [6].

2.1.5.4 Espectroscopia Raman

Aunque la espectroscopia Raman no se considera un método para caracterizar nanopartículas, en este trabajo los espectros Raman ayudaron a confirmar la presencia o ausencia de óxidos metálicos en los nanocompuestos preparados en ausencia de disolventes. La ausencia de óxidos metálicos es muy importante, pues de ello depende la eficiencia *SERS*. Un sustrato metálico en ausencia de óxidos es mucho más activo en la espectroscopia “*SERS*”.

Incremento de las señales Raman (SERS)

El efecto SERS (*Surface-Enhanced Raman Scattering*) fue descubierto accidentalmente a mediados de la década de los setenta por Fleischmann. El objetivo principal del trabajo de Fleischmann era el desarrollo de una prueba químicamente específica para el estudio de procesos electroquímicos *in situ*. Con un electrodo rugoso se pretendía tener un mayor número de moléculas adsorbidas debido al aumento en la superficie del electrodo, sin embargo, Fleischmann y sus colaboradores observaron una intensa dispersión Raman proveniente de la disolución de piridina adsorbida en el electrodo de plata [24].

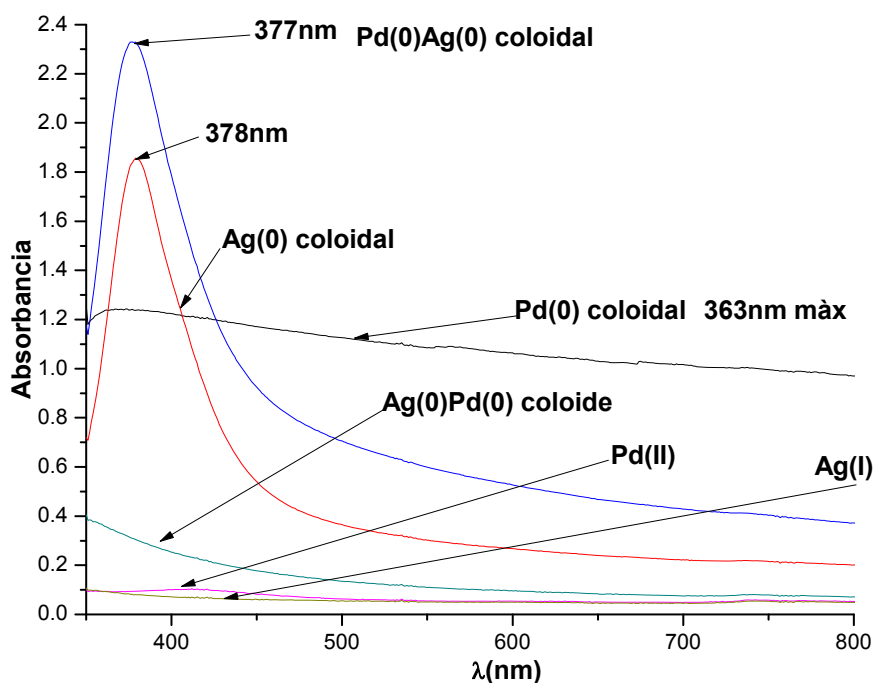
El efecto SERS consiste en el aumento de la difusión inelástica –una señal Raman– procedente de determinadas moléculas en presencia de una nanoestructura metálica rugosa. Para explicar el aumento de las intensidades Raman se han propuesto dos modelos fundamentales, ambos basados en la necesidad de tener una superficie rugosa para dar lugar a que el efecto SERS se produzca. Los modelos que se han propuesto llevan por nombres: modelo electromagnético (EM) y modelo de transferencia de carga (TC) –también llamado modelo químico–. Ambos mecanismos contribuyen al efecto SERS aunque la contribución de cada uno depende del sistema que se estudie. El primero se enfoca en los incrementos de los campos electromagnéticos en las superficies del metal con las morfologías apropiadas y el último en los cambios en la estructura electrónica de las moléculas que ocurren en la adsorción y que puede llevar a la resonancia de dispersión Raman. De este modo la aplicación de la técnica SERS esta ligada a las propiedades y morfología de la superficie del metal, por esta razón los sistemas nanoscópicos estudiados han de cumplir ciertas condiciones morfológicas concretas para inducir un mayor acoplamiento con la radiación incidente, dando lugar a una mayor señal espectroscópica. Estas morfologías pueden ser controladas mediante el proceso de obtención de las mismas, es decir, mediante la técnica seguida para su obtención [25].

La técnica SERS implica un aumento tanto de la sensibilidad como de la selectividad, lo que hace del Raman una técnica con prometedoras aplicaciones analíticas.

3. Resultados y análisis de resultados

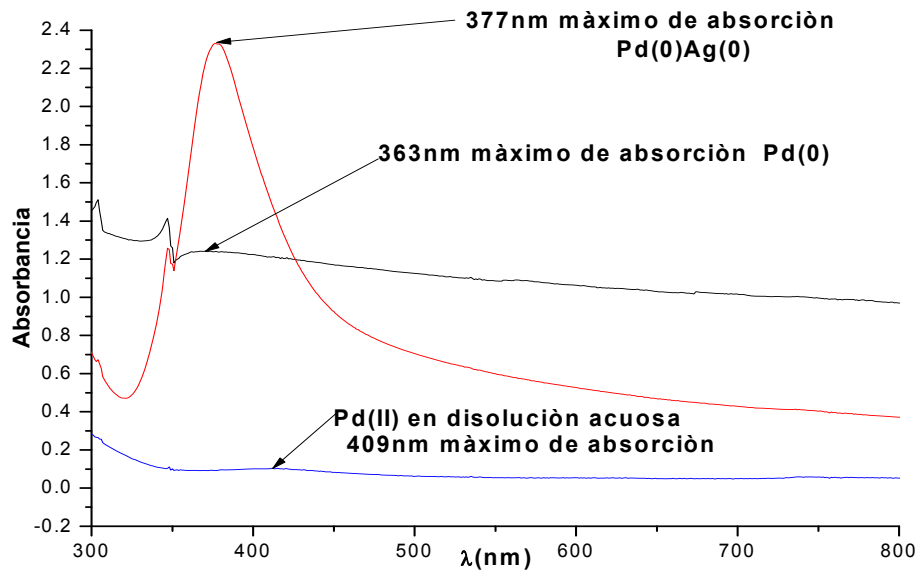
Espectros de extinción

En esta sección se muestran los espectros de absorción de los coloides preparados, comparados con los espectros de absorción de las disoluciones empleadas para prepararlos.



Gráfica 1. Espectros de absorción de los coloides de Pd(0)Ag(0), Ag(0)Pd(0), Pd(0) y Ag(0).

En el gráfico 1 se muestran los diferentes espectros de absorción para cada una de las muestras analizadas. En el caso del espectro obtenido para las partículas coloidales de Ag(0)Pd(0), se observa una absorción predominantemente en la región ultravioleta, con un posible máximo de absorción alrededor de **250 nm** y con ambas especies en dispersión coloidal; mientras que en el caso de las nanopartículas de Pd(0)Ag(0), se observa predominantemente una absorción en **377 nm**, que coincide con la absorción de la dispersión coloidal de Ag(0); lo cual podría indicar que las nanopartículas de plata se encuentran en el exterior del cúmulo en este caso y en el primero, son las nanopartículas de Pd(0) las que se encuentran en el exterior; por otro lado, también se observa un precipitado óptico a diferencia del primer caso, lo que nos estaría hablando de un mayor tamaño de cúmulos de Pd(0)Ag(0). El espectro correspondiente a Pd(0) muestra una pequeña absorción en **363 nm**, y un precipitado óptico muy grande, lo que nos indica un tamaño de cúmulos igualmente grandes. Finalmente, el espectro correspondiente a las nanopartículas de Ag(0) muestran una absorción en **378 nm**, que difiere un poco con lo informado en la referencia [7] en donde muestran una banda de absorción en **410 nm**.

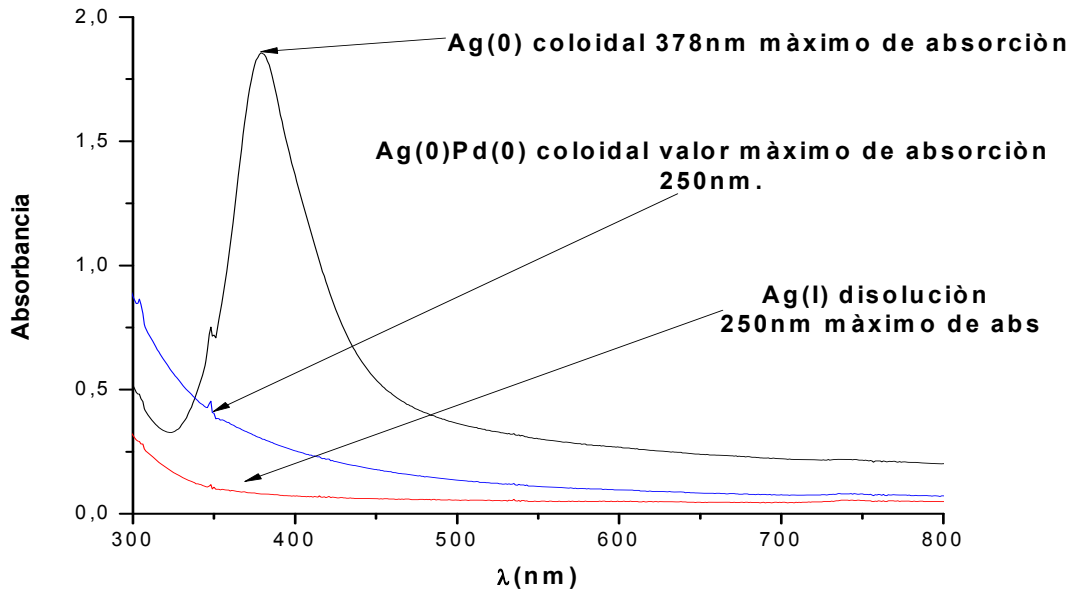


Gráfica 2. Espectro de absorción de la disolución de Pd(II) comparado con el espectro del absorción de los coloides de Pd(0) y Pd(0)Ag(0). El máximo de absorción para la dispersión de Pd(0) es **409 nm**, el disolvente es H₂O y temperatura ambiente.

En el gráfico 2, se puede observar que la banda de absorción que aparece entre **409 nm** en la disolución de Pd(II), se desplaza hacia el intervalo entre **377 nm** en el coloide Pd(0)-Ag(0). Además, por lo angosto de esa banda se puede decir que las partículas metálicas de Pd(0)-Ag(0) son relativamente pequeñas.

En estos espectros (gráfico 2) también se puede observar que las partículas de Pd(0) ya están muy agregadas y por lo tanto han comenzado a precipitar. La línea base del espectro de absorción del Pd(0) comienza alrededor de $A=1.1$ (Ver gráfica 2), comparando esta línea base con la de los espectros de Pd(II) ($A=0.1$) y Pd(0)Ag(0) ($A=0.4$) se aprecia que hay mayor absorción en Pd(0) que en Pd(II) y Pd(0)Ag(0), a mayor tamaño de partículas, habrá menor paso de la luz a esto se le conoce como precipitado óptico [7].

El gráfico 3 muestra el plasmon característico de los coloides de plata, en 410 nm [7]. Es importante mencionar que las concentraciones de los metales empleados en este trabajo son de alrededor de 1×10^{-4} M, a esta concentración, las partículas coloidales permanecen sin agregar durante semanas, esto también se ve reflejado en los espectros, ya que si comenzaran a agregarse, obtendríamos dos bandas de absorción. Cuando hay agregación la banda de absorción del plasmon sin agregar decrece, apareciendo una segunda banda a mayores valores de longitud de onda [7].



Gráfica 3. Espectros de absorción de coloides de plata

En el gráfico 4 se presentan los espectros obtenidos de los coloides metálicos, los espectros de los coloides Pd(0)-Ag(0) y Ag(0) son parecidos, aunque se puede decir que las partículas del coloide de Pd(0)-Ag(0) son más grandes.

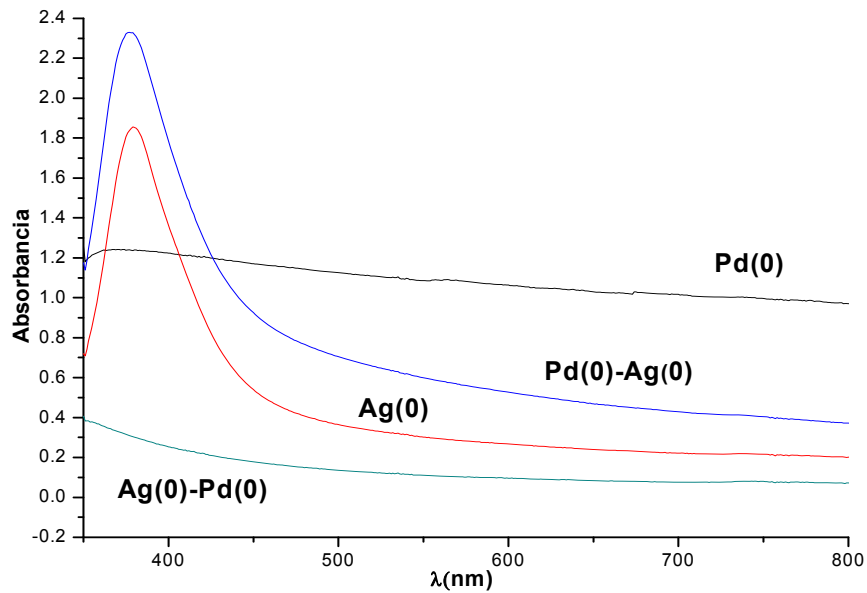


Gráfico 4. Espectros de absorción de los coloides metálicos.

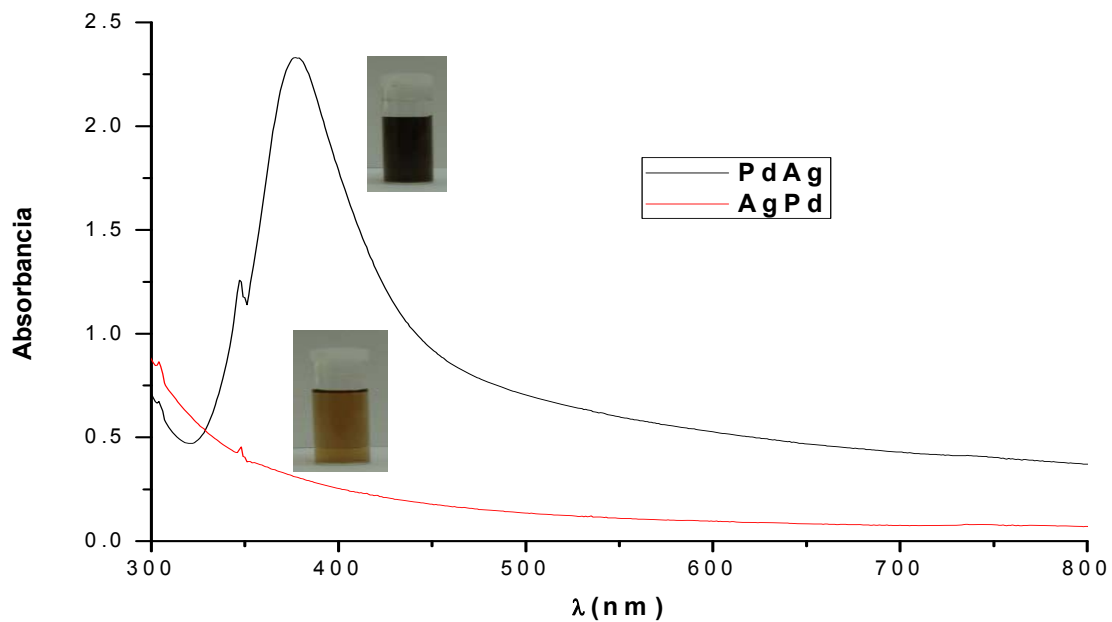


Gráfico 5. Espectros de extinción de los coloides bimetalicos; Ag(0)-Pd(0) y Pd(0)-Ag(0).

En el gráfico 5 se muestran los espectros de absorción de los coloides Ag(0)-Pd(0) y Pd(0)-Ag(0), de manera cualitativa se puede decir que los tamaños de las partículas metálicas de cada coloide es diferente, probablemente la forma de estas también es diferente. La fotografía que se muestra a continuación sugiere que si existe una diferencia en cuanto a la estructura y el tamaño de las nanopartículas, pese a que la composición es la misma.



Figura 10. Coloides bimetalicos. La fotografía de la izquierda corresponde al coloide Pd(0)Ag(0), cuyo centro de nucleación, se propone que sea Ag(0). La fotografía de la derecha muestra el coloide Ag(0)Pd(0), en el que se propone al Pd(0) como centro de nucleación.

Imágenes HRTEM y TEM

En esta sección se presentan las micrografías de los sistemas Pd(0)TiO₂, Ag(0)TiO₂ y Pd(0)Ag(0). El sistema Pd(0)Ag(0) que se muestra fue preparado con el método libre de disolventes.

Sistema Pd(0)/TiO₂

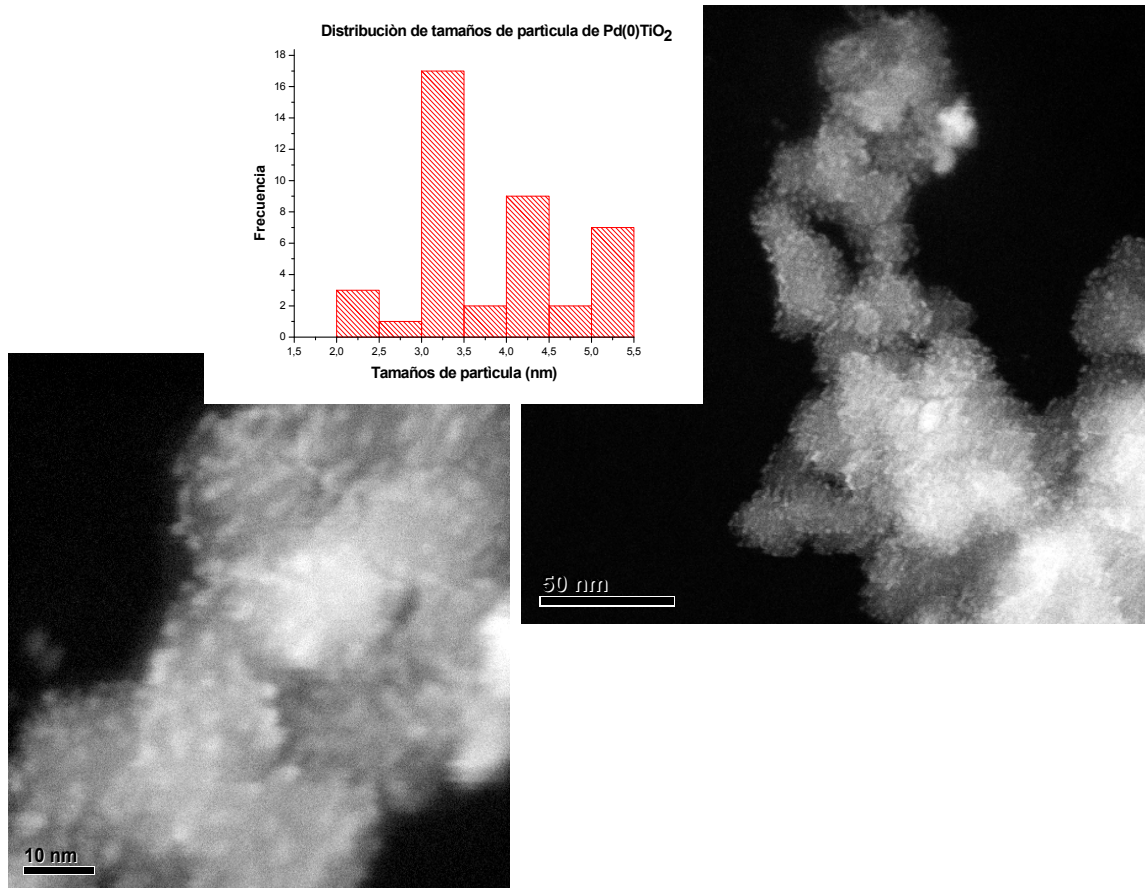


Figura 11. Micrografía en contraste Z del sistema Pd(0)/TiO₂.

La figura 10 muestra al sistema Pd(0)/TiO₂, donde se aprecia la formación de cúmulos, los puntos blancos en la fotografía son aglomerados de Pd(0). Mientras que el fondo en color gris corresponde al óxido de titanio (TiO₂). El tamaño promedio de los cúmulos es de **3.72 nm** (máximo 5.3 nm, mínimo 2.0 nm, DS = 0.885, tamaño promedio 3.72 nm).

Sistema Ag/TiO₂

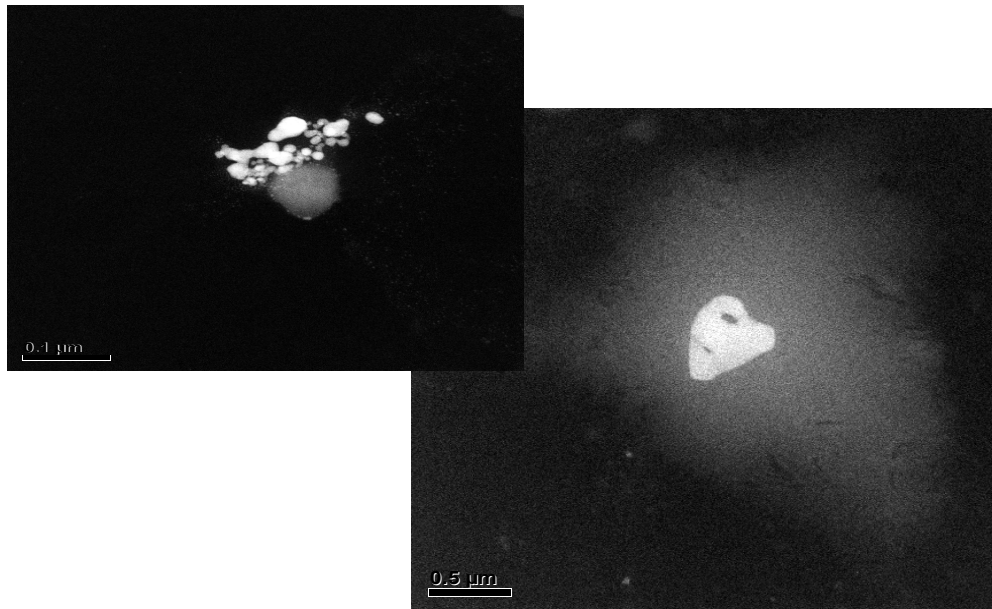


Figura 12. Micrografías en contraste Z mostrando cúmulos del sistema Ag(0)/TiO₂

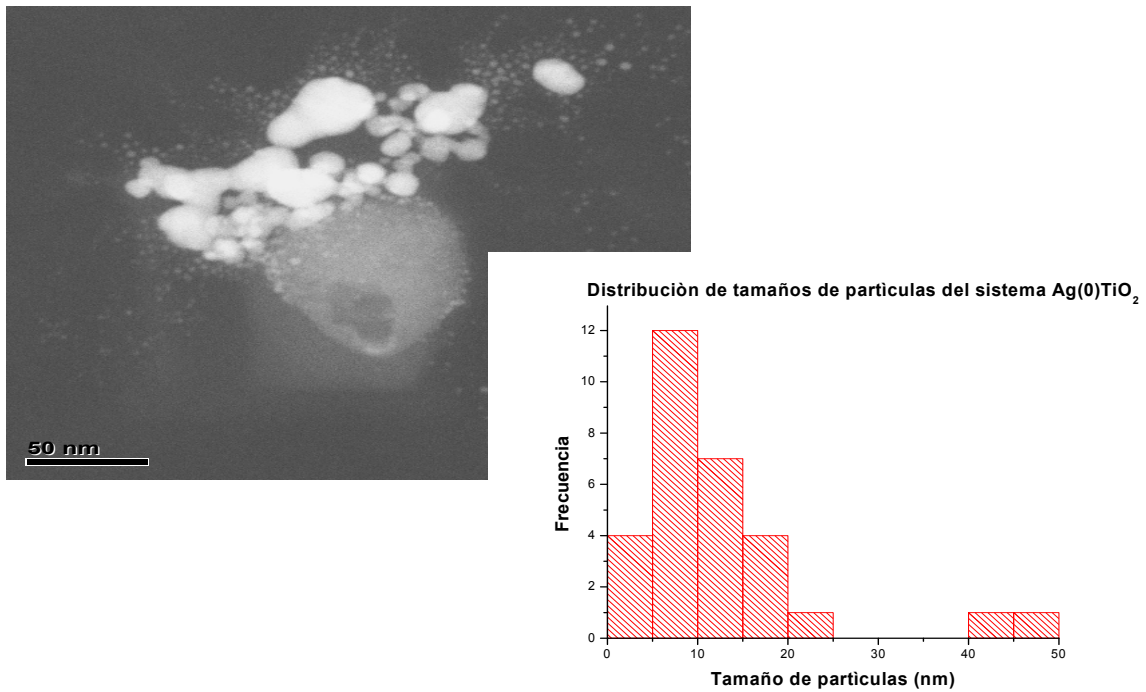


Figura 13. Imagen en contraste Z de Ag(0)TiO₂.

En la micrografía de la figura 12 se observa una distribución de tamaños de nanopartículas de Ag(0) menos uniforme que los tamaños presentados por Pd(0), siendo el tamaño promedio encontrado para las nanopartículas de Ag(0) de **11.964 nm**. El tamaño promedio de partícula es de 11.964 nm –máximo 45 nm, mínimo 3 nm, **DS = 9.82-**

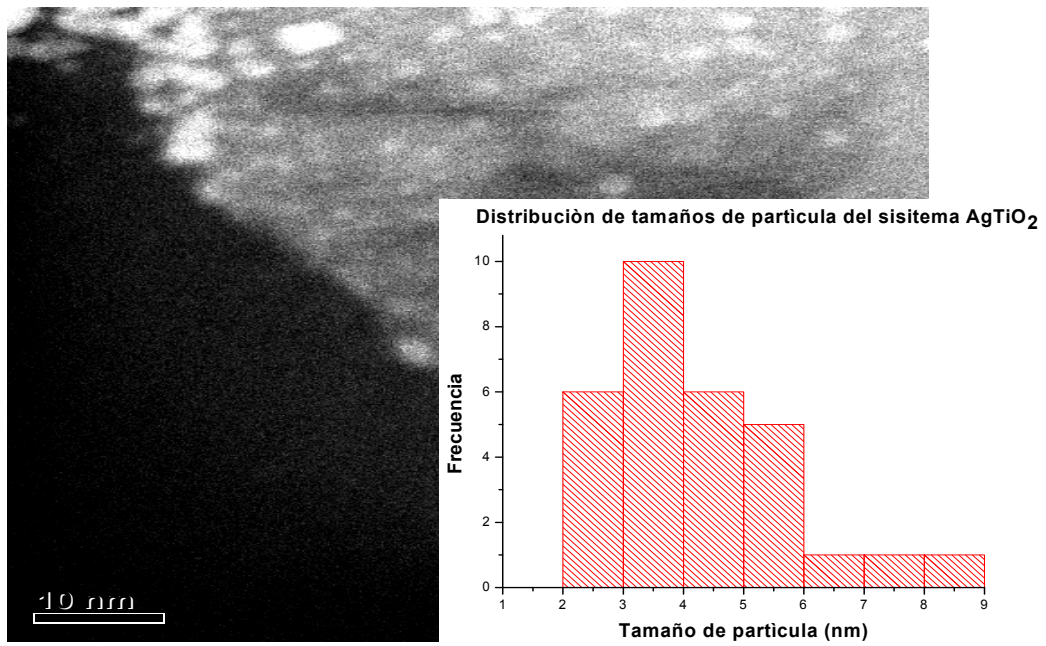


Figura 14. Imagen en contraste Z del sistema Ag(0)TiO₂

El tamaño promedio encontrado para las nanopartículas de Ag(0), cuando están soportadas en TiO₂ es de aproximadamente **3.94 nm**. (**DS** = 1.48338, máximo 8 nm, mínimo 2 nm, media 3.94 nm).

Pd(0)Ag(0) no soportado

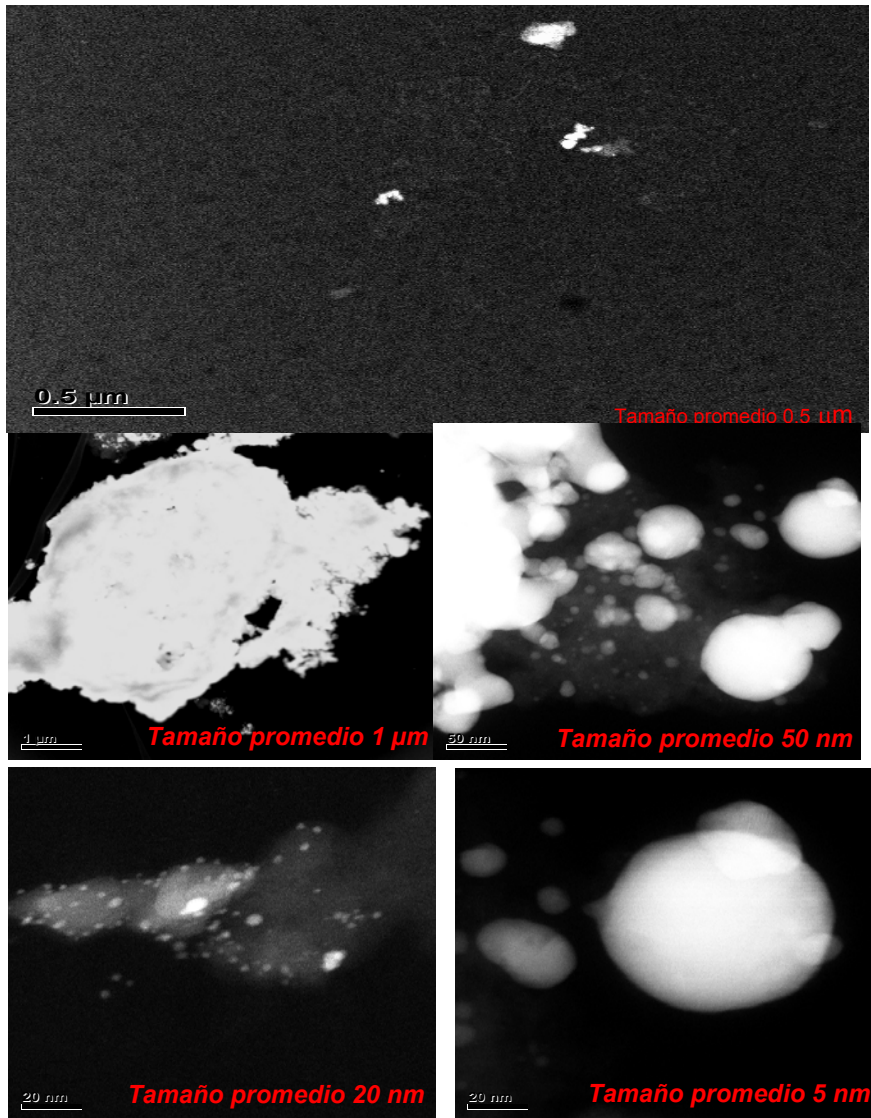


Figura 15. Imágenes en contraste Z del sistema Pd(0)Ag(0).

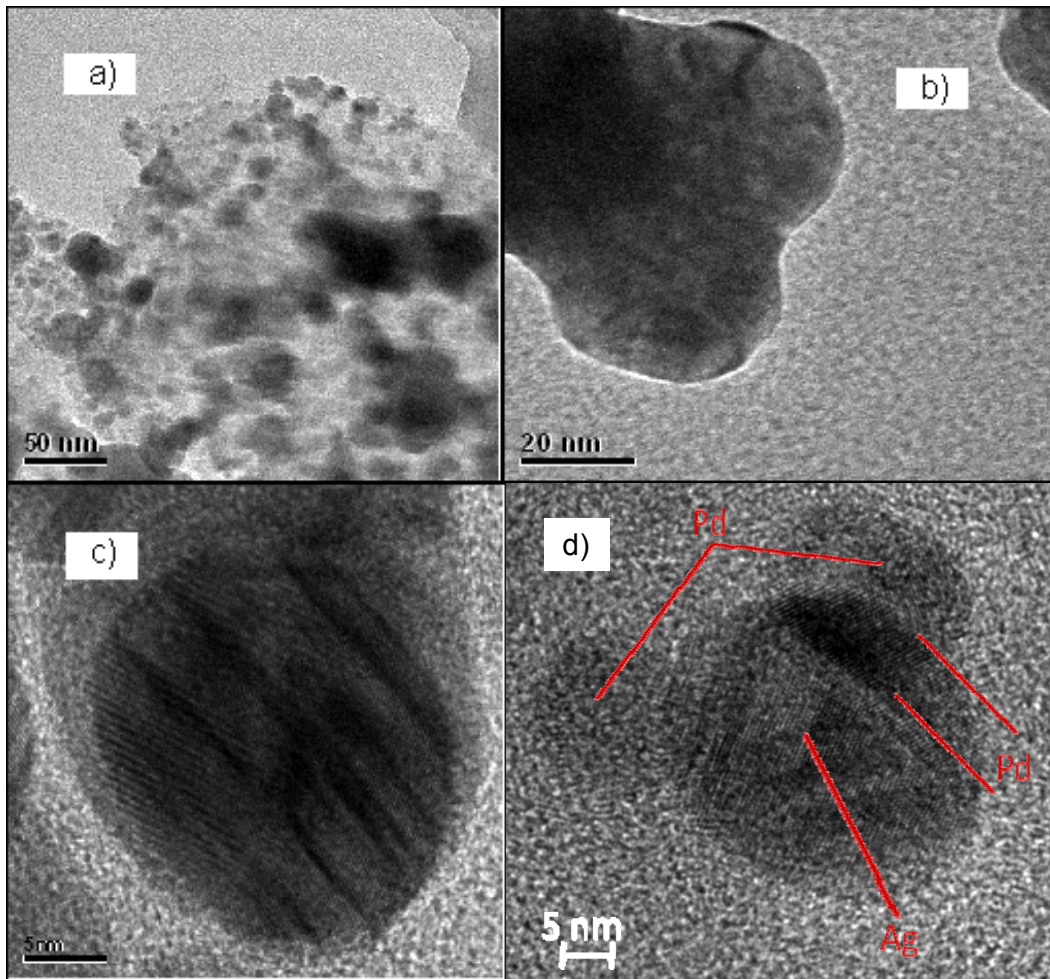


Figura 16. Micrografías de HRTEM del sistema Pd(0)Ag(0). a) y b) cúmulos de Pd(0)Ag(0), c) esferas probablemente de Pd(0) y d) prismas de Ag(0) rodeados de una cascara de Pd(0).

Patrones de difracción de rayos X

A continuación se muestran los difractogramas de muestras sólidas de Ag(0), Pd(0) y Pd(0)Ag(0) (Gráfico 6), obtenidos a través del método libre de disolventes. Se observa que los picos que corresponden al difractograma de Ag(0) aparecen en la escala 2θ en los valores 38.22, 44.38 y corresponden a los planos (111) y (200) respectivamente. Por otra parte, los picos del difractograma de Pd(0) aparecen en: 40.15 y 45.48 que, corresponden a los planos (111) y (200) respectivamente.

Al comparar los picos de los difractogramas de las muestras separadas -Pd(0) y Ag(0)- con los picos de la muestra Pd(0)Ag(0) estos últimos presentan cambios de intensidad en el difractograma, además, los picos aparecen mas cercanos entre si, - $2\theta = 38.33$ y $2\theta = 40.12$ -, que corresponden a los planos (111) y (200) de una aleación Pd(0)Ag(0). Esto demuestra que el compuesto Pd(0)Ag(0) efectivamente es una aleación y no una mezcla física, lo que coincide con la información obtenida de la literatura [26, 27].

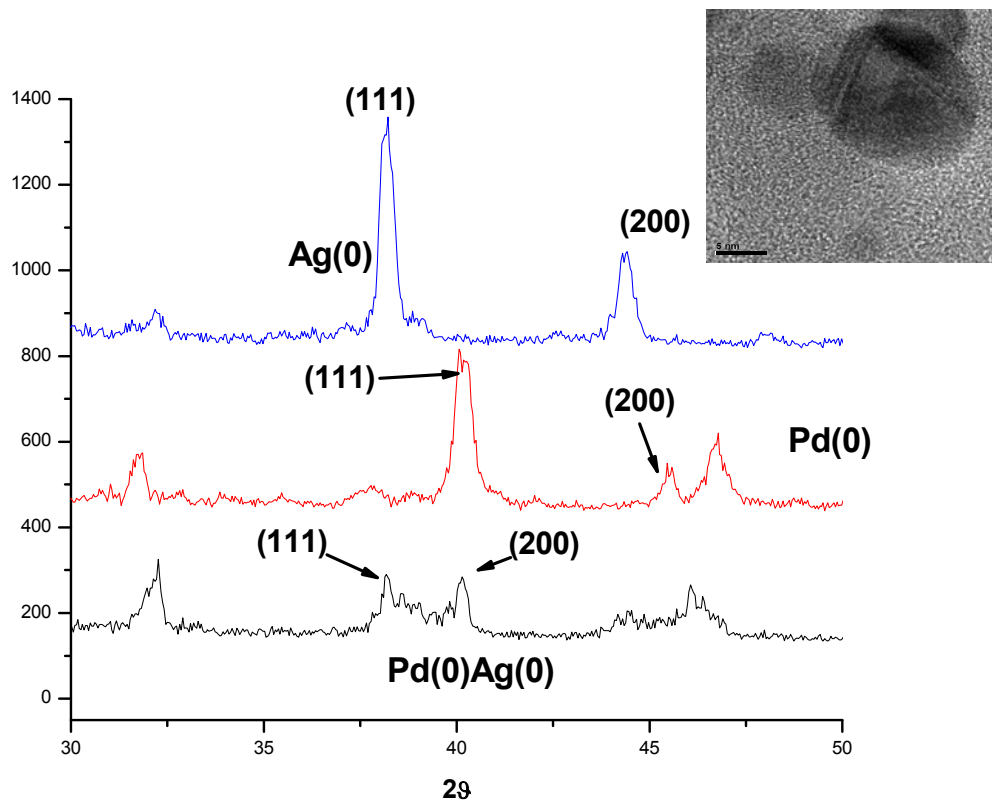


Grafico 6. Difractogramas de rayos X de polvos comparativo de las muestras Ag(0), Pd(0) y Pd(0)Ag(0).

De acuerdo a los resultados obtenidos por difracción de rayos X se puede afirmar que se han obtenido nanopartículas de una aleación Pd(0)Ag(0). Las imágenes obtenidas a través de HRTEM confirman los resultados de difracción de rayos X y muestran que las nanopartículas obtenidas son del tipo *core-shell*. Por comparación con los resultados obtenidos por otros trabajos [20, 26, 13, 34, 35] se llegó a la conclusión de que los “núcleos” de las nanopartículas son de Ag(0) –prismas de plata- y la capa externa es de Pd(0), la manera correcta de confirmar esto es a través de un estudio XPS [6], pero lamentablemente no se cuenta con dicho estudio. En el método libre de disolventes no es fácil controlar el tamaño de las nanopartículas obtenidas, ni tampoco su composición, pues en algunas imágenes (figura 15) se observa la presencia de partículas de Pd(0) aisladas.

En los trabajos realizados por Remita *et al* [13], Pergolese *et al* [20] y Sampath *et al* [26] se reportan tamaños de partícula 5 nm –coloidal-, 50 nm -obtenidas por radiololisis, en presencia de 2-propanol- y 3.2 nm respectivamente, estos tres trabajos reportan cúmulos de nanopartículas de Ag(0)-Pd(0) obtenidos por métodos coloidales, además emplean estabilizantes. Sampath *et al* [26], a diferencia de los otros dos autores, emplea estabilizantes que pueden favorecer menores tamaños de partícula debido a su voluminosidad, sin embargo, no menciona la posibilidad de controlar la forma de las nanopartículas obtenidas. El método propuesto en este trabajo permite obtener nanopartículas de varios tamaños, pero menores a 50 nm y sin el empleo de estabilizantes, reactivos, y aparatos costosos. El tamaño promedio de las NPs bimetálicas obtenido con nuestro método es 10 nm (ver Figura 16 (a)), comparado con los métodos y resultados obtenidos en las referencias [20], [26] y [13], se puede concluir que nuestro método es muchísimo mejor, pues no utilizamos reactivos caros, no generamos desechos

contaminantes por lo tanto es más limpio, y obtenemos tamaños de partícula bastante pequeños –el tamaño promedio de las NPs obtenidas por este método es de 10 nm-.

Incremento en las señales Raman

Una vez preparados estos nanosistemas, el objetivo siguiente es emplearlos como sustratos para las mediciones en espectroscopia Raman y ver si en estos templetes se puede observar el efecto SERS. Este efecto depende; entre otros factores, de la superficie metálica, por esta razón en los coloides se agregó NaCl, para aumentar la carga en la superficie de las nanopartículas coloidales y por lo tanto, favorecer la agregación, lo cual trae consigo una mayor superficie de contacto entre el metal y las moléculas del analito [7, 28].

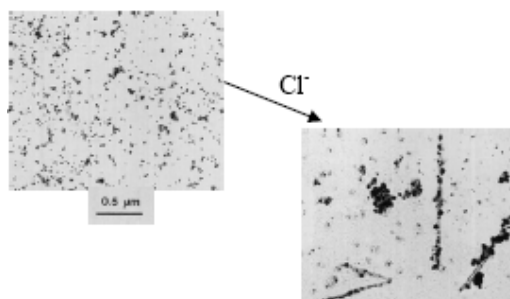
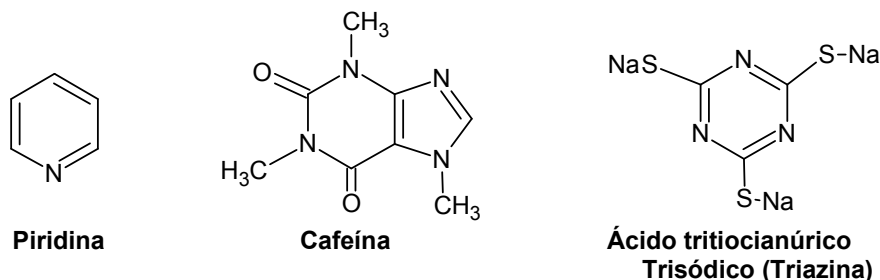


Figura 17. Efecto del NaCl en los sistemas coloidales. Imagen tomada y adaptada de la referencia [28]. Al agregar NaCl las NPs se aglomeran y se van alineando creando mayor superficie de contacto –imagen de la derecha-.

En esta sección, se muestran los espectros Raman de los analitos -compuestos aromáticos- a diferentes concentraciones (50 ppm, 100 ppm, 500 ppm, 1,000 ppm, 10,000 ppm). Se eligieron estas concentraciones para determinar el intervalo en el cual se pueden apreciar los mayores incrementos de las señales Raman. En algunos, de estos casos los incrementos de las señales se aprecian mejor en concentraciones menores a 10,000 ppm. Se prepararon muestras en presencia y ausencia de NaCl, ya que de acuerdo a investigaciones realizadas por otros grupos han mostrado cambios cuando se llevan a cabo las mediciones en presencia de NaCl [28]. Los analitos que se estudiaron en este trabajo son: cafeína, ácido tritrocianúrico trisódico –nombre abreviado triazina- y piridina.



Piridina: Líquido orgánico de fórmula (C₅H₅N). Las moléculas tienen un anillo hexagonal planar. La piridina es ejemplo de un compuesto heterocíclico aromático, con

los electrones en enlaces π carbono-carbono, y el par solitario del nitrógeno deslocalizado sobre el anillo de átomos. El compuesto se extrae del alquitrán de hulla y se utiliza como disolvente y materia prima para síntesis orgánica.

Cafeína: La cafeína es un alcaloide de la familia metilxantina, cuyos metabolitos incluyen los compuestos teofilina y teobromina, con estructura química similar y similares efectos. En estado puro es un polvo blanco muy amargo. Su fórmula química es $C_8H_{10}N_4O_2$, su nombre sistemático es 1,3,7-trimetilxantina ó 3,7-dihidro-1,3,7-trimetil-1H-purina-2,6-diona.

Triazina: La estructura de la triazina es la de un anillo heterocíclico, análogo al anillo de benceno pero con tres átomos de carbono reemplazados por átomos de nitrógeno. Los tres isómeros de la triazina se distinguen entre sí por la posición de sus átomos de nitrógeno, y reciben el nombre de 1,2,3-triazina, 1,2,4-triazina y 1,3,5-triazina. Otros anillos heterocíclicos aromáticos con nitrógeno son la piridina (con un átomo de nitrógeno), las diazinas (con dos átomos de nitrógeno) y las tetrazinas (que tienen cuatro). Las triazinas son bases más débiles que la piridina.

Sistema Pd(0)Ag(0) coloidal

Triazina

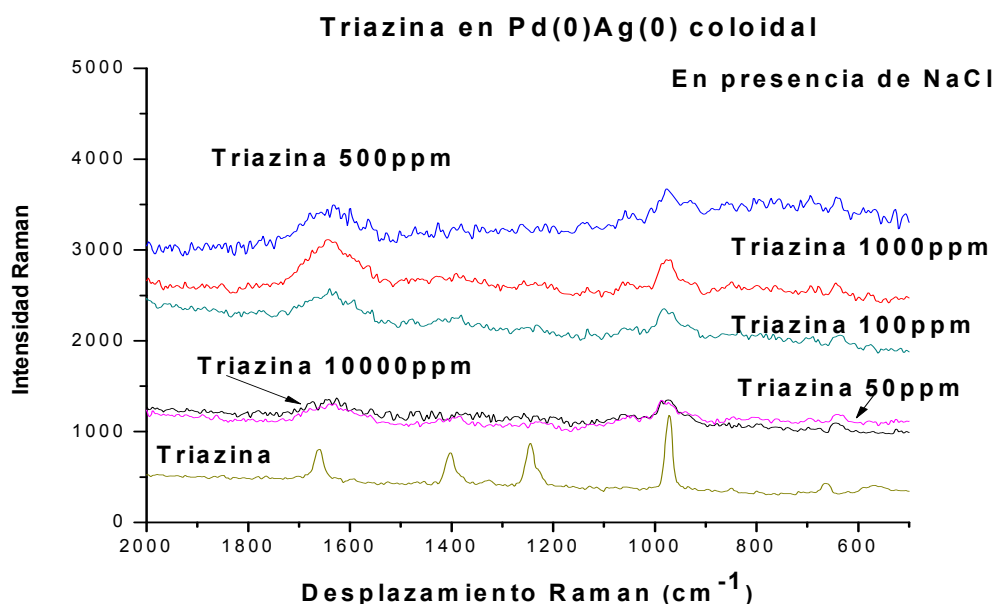


Gráfico 7. Comparativo triazina en diferentes concentraciones con nanopartículas de Pd(0)Ag(0) en presencia de NaCl, no se aprecian cambios significativos con respecto al espectro de la triazina pura.

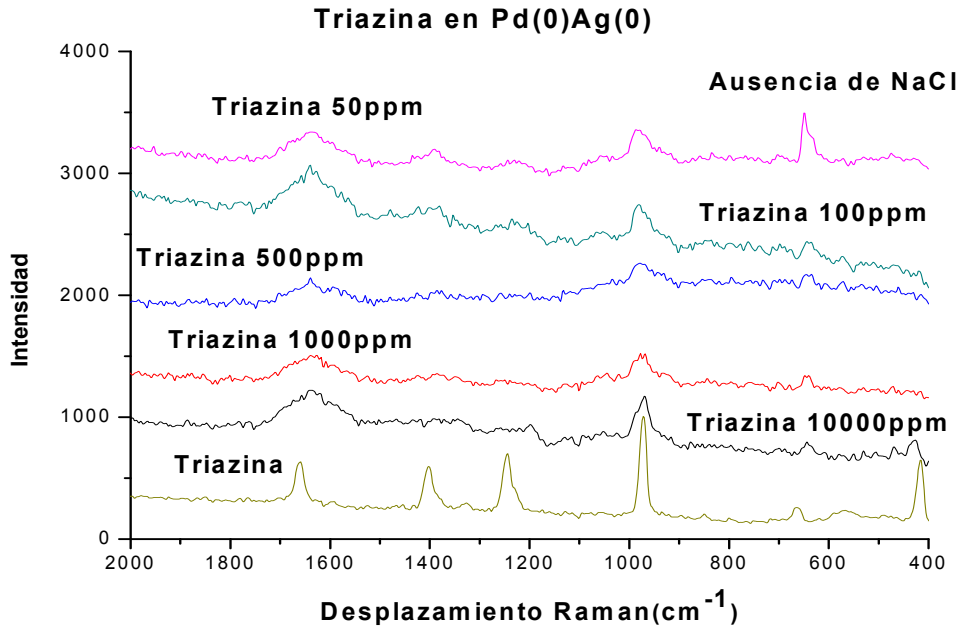


Gráfico 8. Comparativo de triazina en diferentes concentraciones con nanopartículas de Pd(0)Ag(0) en ausencia de NaCl.

En los gráficos 7 y 8 se muestran los comparativos de triazina a diferentes concentraciones – de 10000 ppm a 50 ppm- , en el gráfico 7 no se aprecian incrementos con respecto al espectro de la triazina pura. Por otro lado, en el gráfico 8 del coloide Pd(0)Ag(0) en ausencia de NaCl, se aprecia un incremento en la banda que aparece en 664.792 cm^{-1} , esta banda que corresponde a la vibración C-S (ν_{C-S}), se ve desplazada 16 cm^{-1} y aparece en 648.576 cm^{-1} , el incremento en las bandas es cuatro veces (gráfico 9).

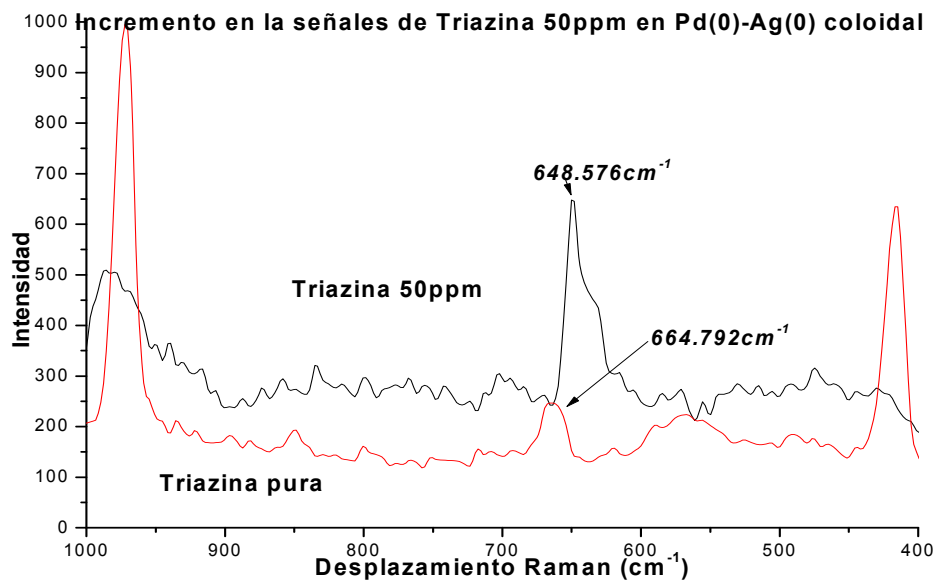


Gráfico 9. Incremento en la banda de triazina en concentración de 50 ppm con nanopartículas de Pd(0)Ag(0) coloidal en ausencia de NaCl.

Cafeína

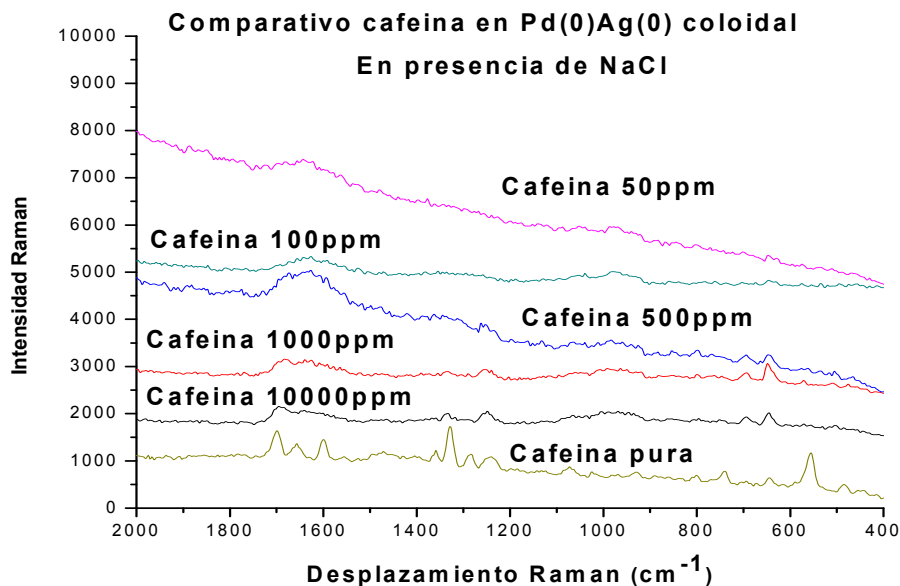


Gráfico 10. Comparativo de los espectros Raman de cafeína en diferentes concentraciones con nanopartículas de Pd(0)Ag(0) coloidal en presencia de NaCl.

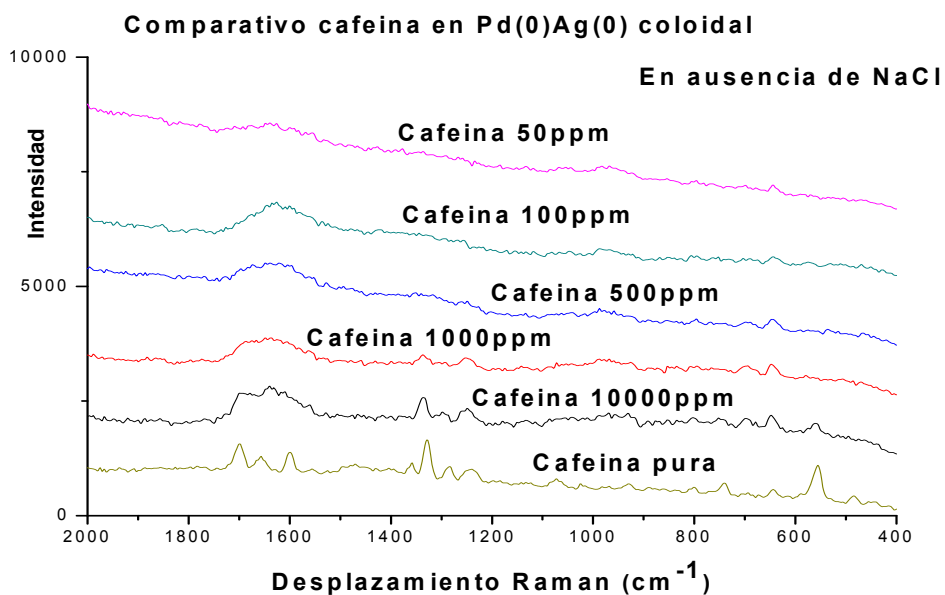


Gráfico 11. Comparativo de los espectros Raman de cafeína en diferentes concentraciones con nanopartículas de Pd(0)Ag(0) coloidal en ausencia de NaCl.

En los gráficos 10 y 11 se muestran los espectros de las muestras de cafeína, en presencia y en ausencia de NaCl, comparados con los espectros de la cafeína pura. No se aprecian incrementos en las señales de los espectros Raman, cuando los analitos se encuentran en disolución con el coloide Pd(0)Ag(0). Es muy probable que no haya interacción importante entre el analito –cafeína- y las partículas de Pd(0)Ag(0).

Piridina

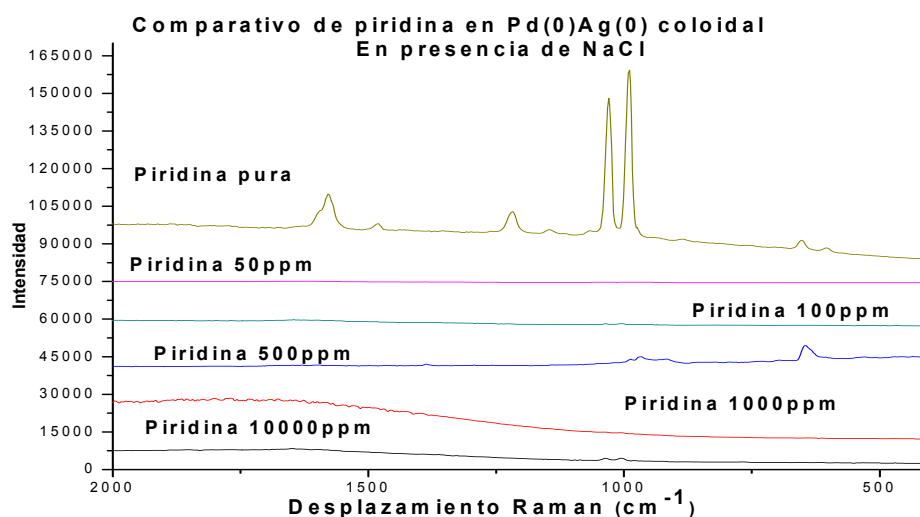


Gráfico 12. Comparativo de los espectros Raman de piridina en diferentes concentraciones con nanopartículas de Pd(0)Ag(0) coloidal en presencia de NaCl.

Los gráficos 12 y 14 muestran los comparativos de los muestras de piridina, en presencia y en ausencia de NaCl, comparados con los espectros de la piridina pura. En el gráfico 14, en presencia de NaCl no se observan incrementos significativos con respecto a las señales de la piridina pura, sin embargo en el gráfico 11, en presencia de NaCl se aprecia un incremento en la señal que aparece en 644.97 cm^{-1} (Figura 13), el cual puede corresponder a la interacción nitrógeno-metal N-M –no necesariamente un enlace químico-, de la molécula de piridina, aunque no se tienen datos informados en la literatura para la asignación de esta banda. Además se observa un leve desplazamiento de $8,096 \text{ cm}^{-1}$ con respecto a la señal del espectro Raman de la piridina pura. Se puede decir que la piridina está interactuando con las nanopartículas de Pd(0)Ag(0) a través del par electrónico del N del anillo aromático.

Incremento en la intensidad de la señal de la muestra de piridina 500ppm

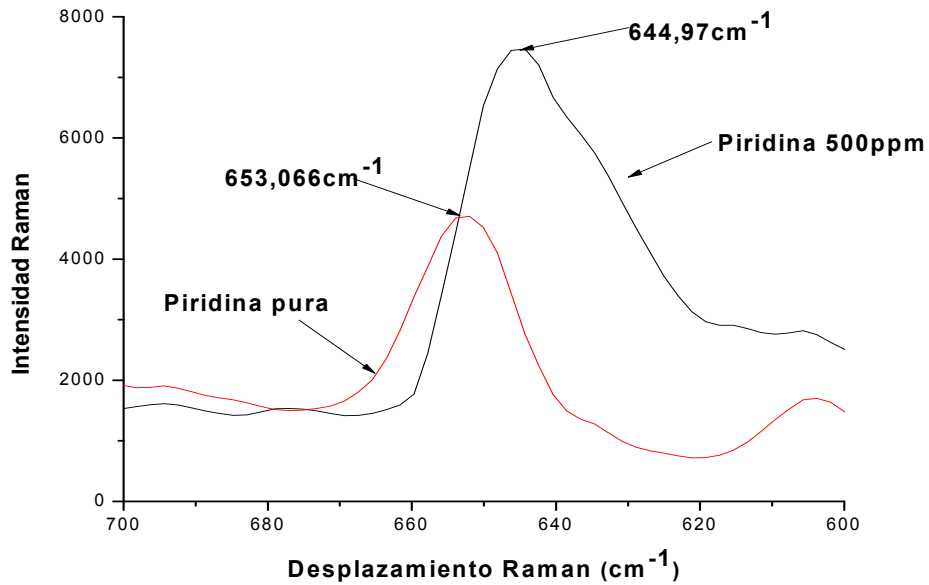


Gráfico 13. Incremento en la intensidad de la señal de la muestra de piridina en concentración de 500 ppm.

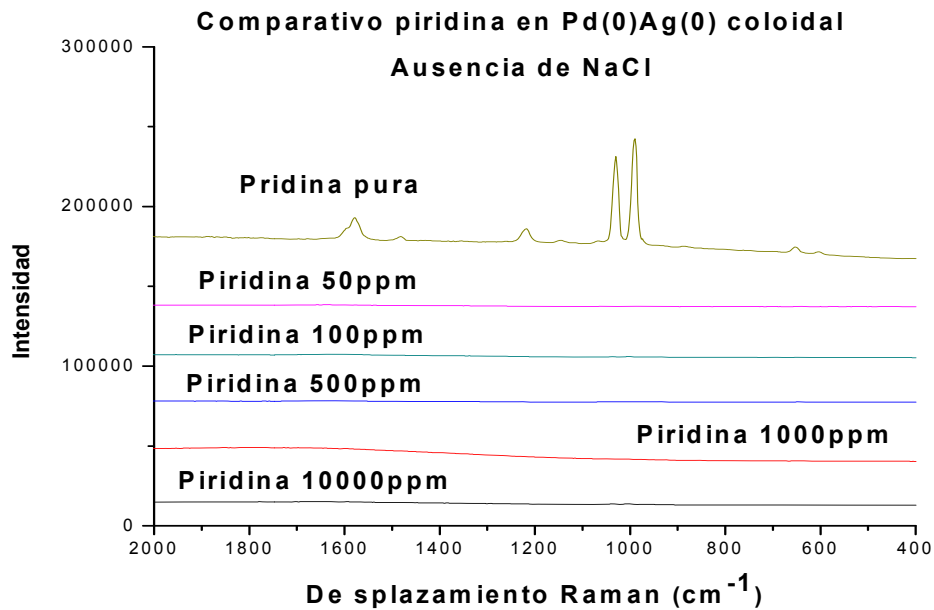


Gráfico 14. Comparativo de los espectros Raman de piridina en diferentes concentraciones con nanopartículas de Pd(0)Ag(0) coloidal en ausencia de NaCl.

En el caso de la piridina, no se obtuvo más que un resultado positivo (gráfico 13), un ligero incremento en la banda que aparece en 644.97 cm^{-1} , esta banda puede deberse a la interacción del par electrónico del nitrógeno de la piridina con las partículas bimetálicas, sin embargo, no se ha reportado la correspondencia de dicha banda. Para observar el

efecto SERS en piridina se requiere llevar a cabo las mediciones con electrodos, pues en esta molécula el fenómeno se observa aplicando un potencial eléctrico [25].

Sistema Pd(0) coloidal

Triazina

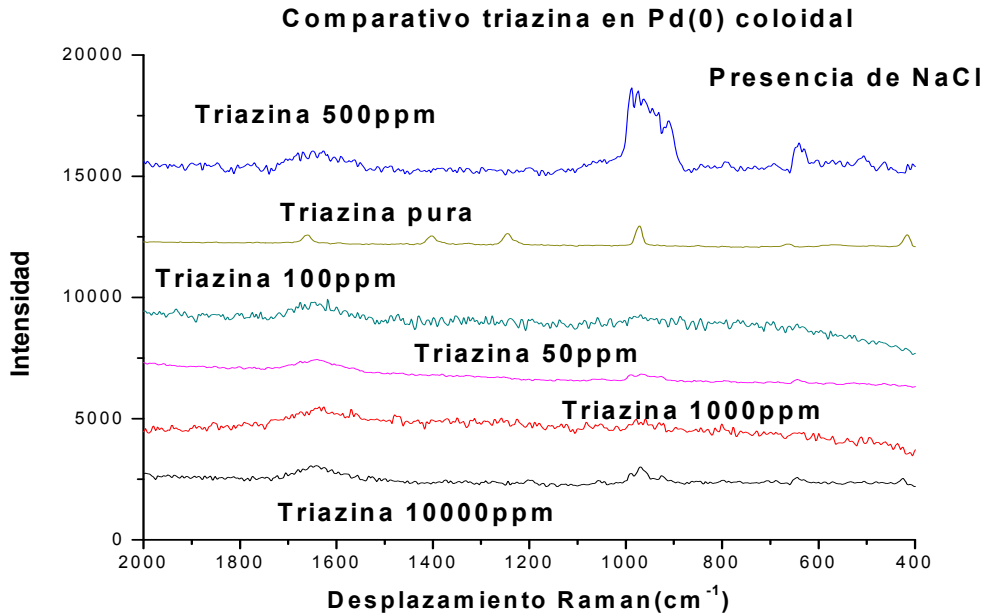


Gráfico 15. Comparativo de los espectros Raman de triazina en diferentes concentraciones con nanopartículas de Pd(0) coloidal, en presencia de NaCl.

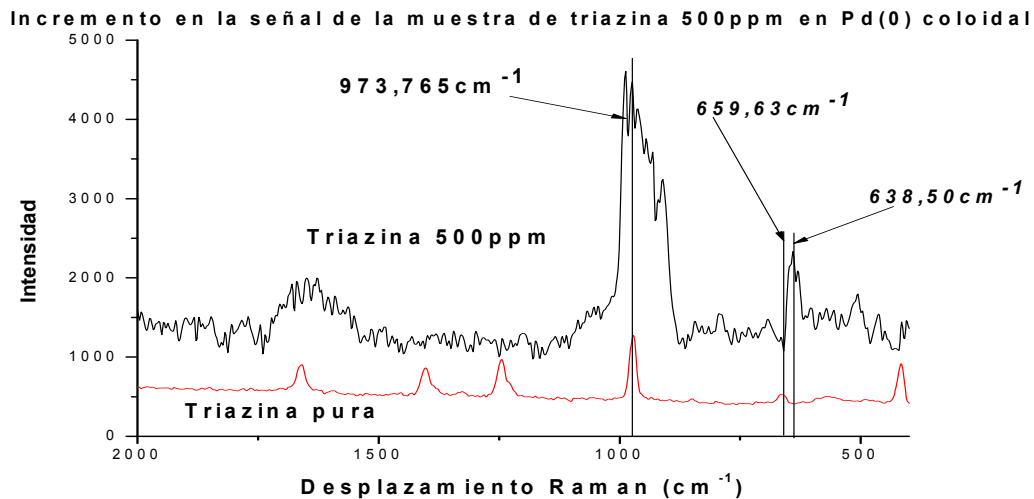


Gráfico 16. Incremento en las señales de una muestra de triazina en concentración de 500 ppm con nanopartículas de Pd(0) coloidal en presencia de NaCl.

El gráfico 15 muestra el comparativo de las muestras de triazina en Pd(0) coloidal, se aprecia un incremento en la señal de la muestra de triazina 500 ppm en 973.765 cm^{-1} , que corresponde a la vibración N=C del anillo aromático. Se puede decir que la interacción del anillo aromático con las partículas metálicas de Pd(0) está directamente ligada al incremento de la señal [20]. También se puede ver una señal incrementada en $638,50\text{ cm}^{-1}$ esta puede corresponder a la señal que aparece en $659,63\text{ cm}^{-1}$ y se asigna al modo vibracional ν_{10} de la triazina con los grupos tio fuera del plano.

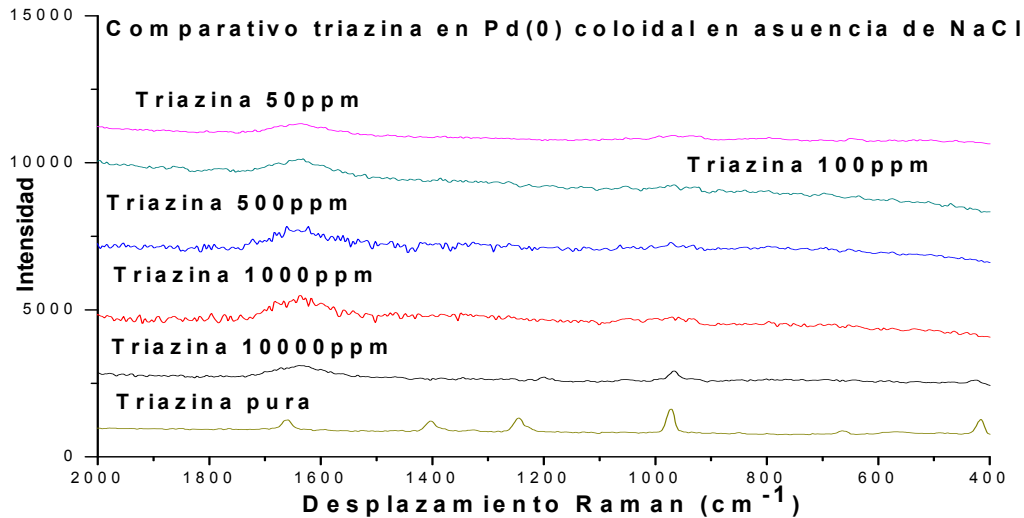
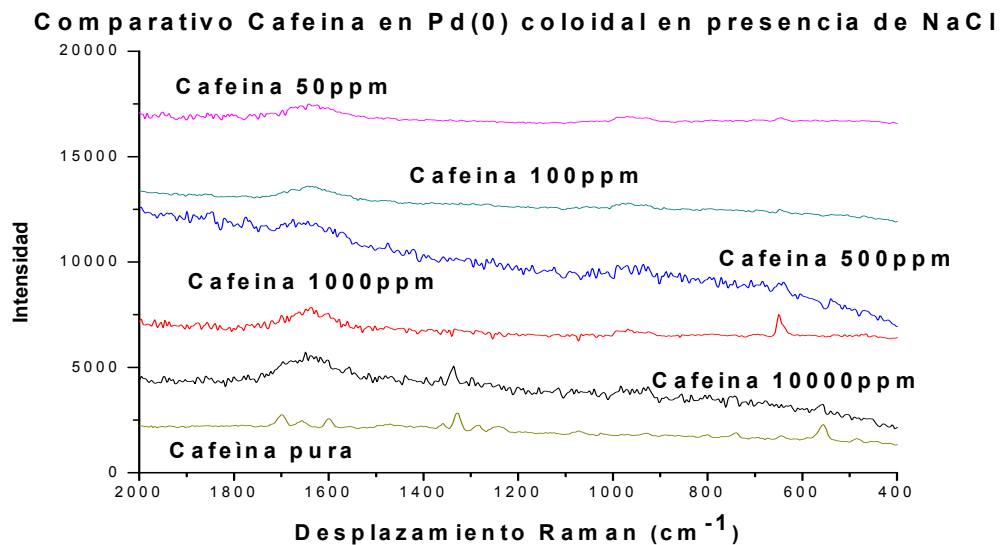


Gráfico 17. Comparativo de triazina en diferentes concentraciones con nanopartículas de Pd(0) coloidal en ausencia de NaCl.

El gráfico 17 no presenta incrementos importantes con respecto al espectro Raman del analito puro.

Cafeína



Gráfica 18. Comparativo de cafeína en diferentes concentraciones con nanopartículas de Pd(0) coloidal en presencia de NaCl.

En el gráfico 18 se puede apreciar el incremento en la banda que aparece a 644.404 cm^{-1} de la cafeína pura, en la muestra que tiene 1000 ppm de cafeína en Pd(0) coloidal.

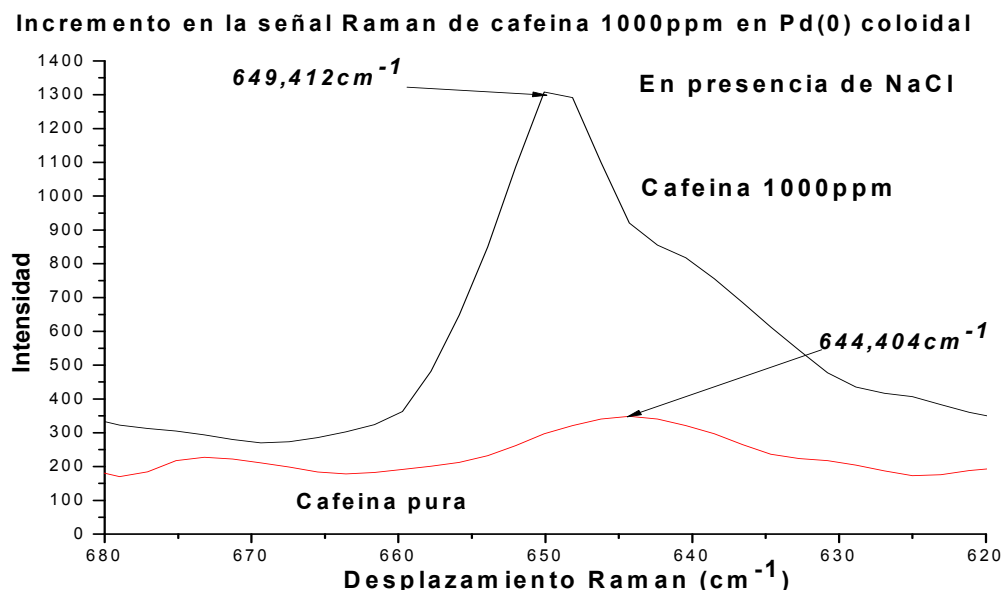


Gráfico 19. Incremento en las señales de cafeína en concentración de 1000 ppm.

El gráfico 19 muestra el incremento en una señal de la muestra de cafeína de concentración 1000 ppm –un incremento de nueve veces la intensidad del espectro del analito puro–. En este gráfico se observa que la banda que aparece en $649,412\text{ cm}^{-1}$ está desplazada $5,008\text{ cm}^{-1}$ respecto a la muestra de cafeína pura. La banda corresponde a la torsión de la unión O=C-N ($\delta_{\text{O=C-N}}$) [30], el desplazamiento de esta banda también puede deberse a la forma hidratada de esta molécula [30], cuya banda aparece en 647 cm^{-1} con la misma intensidad de la cafeína pura.

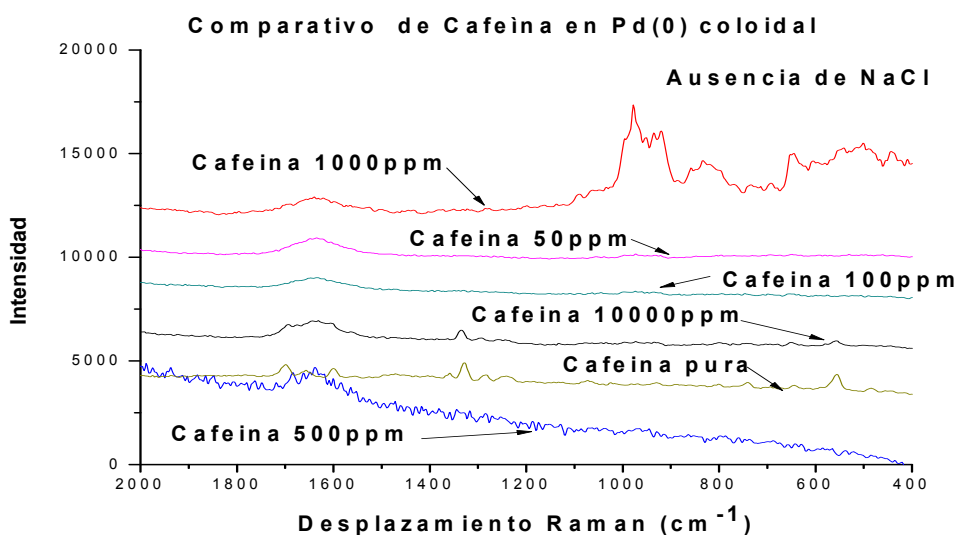


Gráfico 20. Comparativo de cafeína en diferentes concentraciones con nanopartículas de Pd(0) coloidal en ausencia de NaCl.

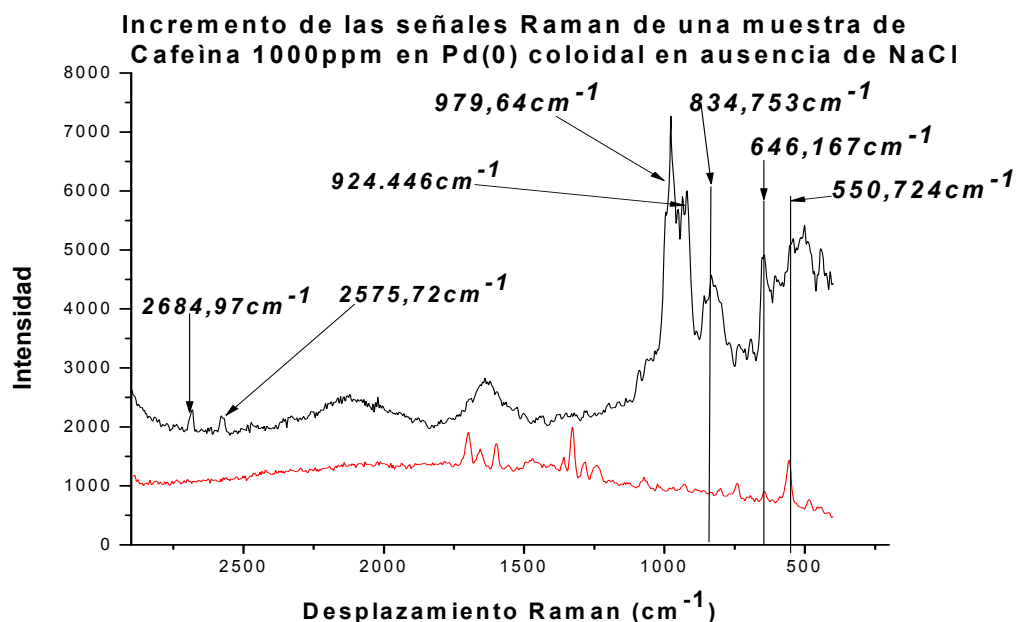


Gráfico 21. Incremento en las bandas de cafeína en concentración de 1000 ppm con nanopartículas de Pd(0) en ausencia de NaCl.

En el gráfico 21 se pueden ver claramente incrementos en las bandas que corresponden a la torsión (δ) del anillo de imidazol de la cafeína [30], esta banda aparece en 924.46 cm^{-1} . La banda que aparece en 646.167 cm^{-1} corresponde a la torsión de O=C-N ($\delta_{\text{O=C-N}}$) con el paladio, lo mismo que la banda en 550.724 cm^{-1} [30], por lo que se especula que el Pd(0) esta entre O y el N, por la resonancia de esta parte de la molécula.

Piridina

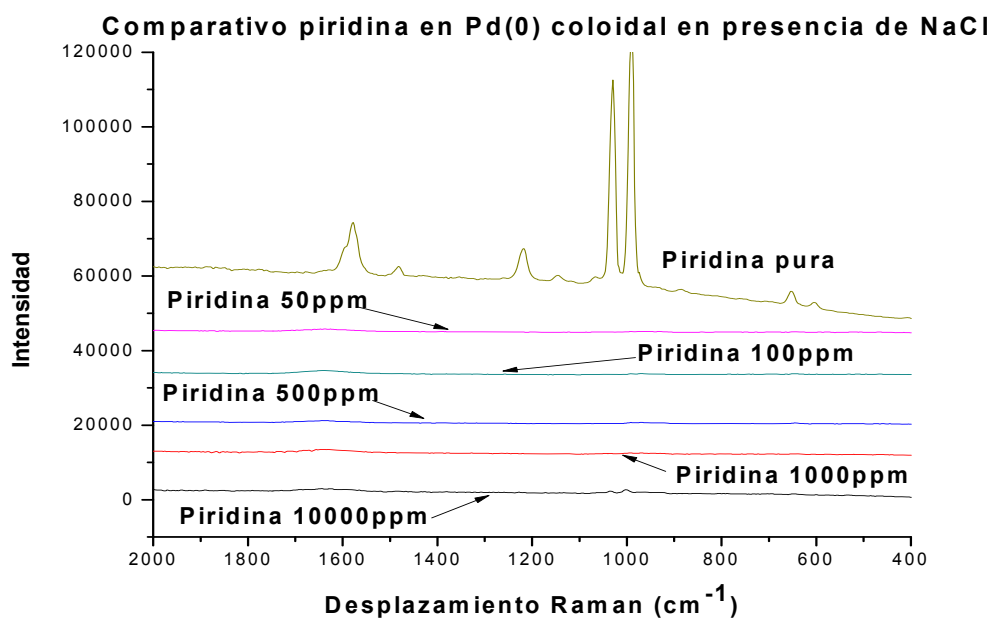


Gráfico 22. Comparativo de piridina en diferentes concentraciones con nanopartículas de Pd(0) coloidal en presencia de NaCl.

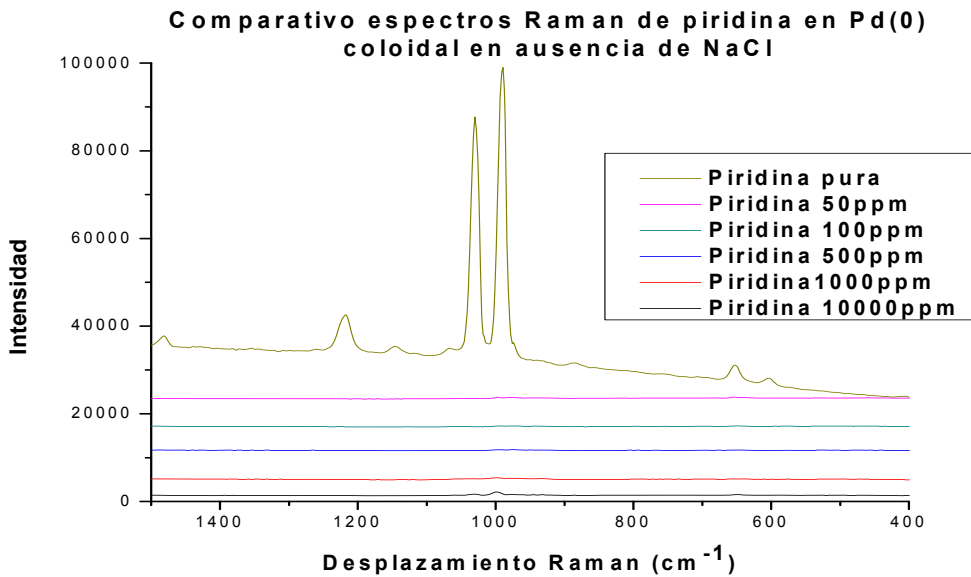


Gráfico 23. Comparativo de espectros Raman de piridina en diferentes concentraciones con nanopartículas de Pd(0) coloidal en ausencia de NaCl.

En los gráficos 22 y 23 se muestran los comparativos de los espectros Raman de piridina en Pd(0) coloidal en presencia y ausencia de NaCl, no se observan cambios importantes.

Ag(0) coloidal

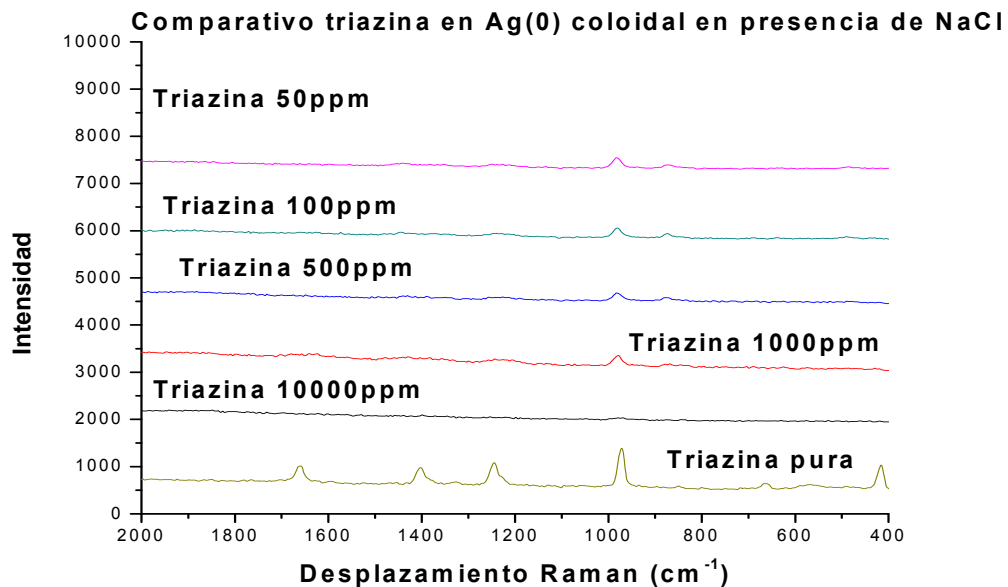


Gráfico 24. Comparativo triazina en diferentes concentraciones con nanopartículas de Ag(0) coloidal en presencia de NaCl

En el gráfico 24, en el que se analiza a la triazina con la presencia de nanopartículas de plata coloidal, no se observan cambios importantes.

Cafeína

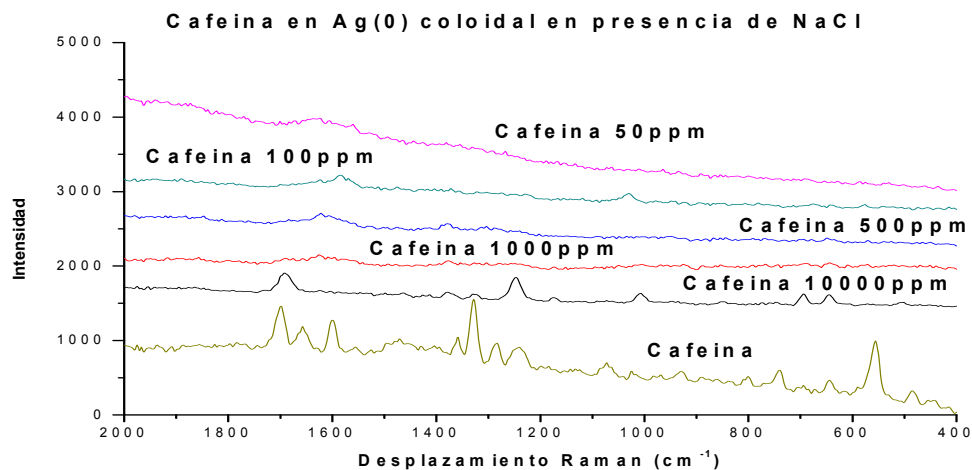


Gráfico 25. Comparativo de cafeína en diferentes concentraciones con nanopartículas de Ag(0) coloidal en presencia de NaCl.

En el gráfico 25 no se aprecian cambios importantes en los espectros en presencia de Ag(0) coloidal.

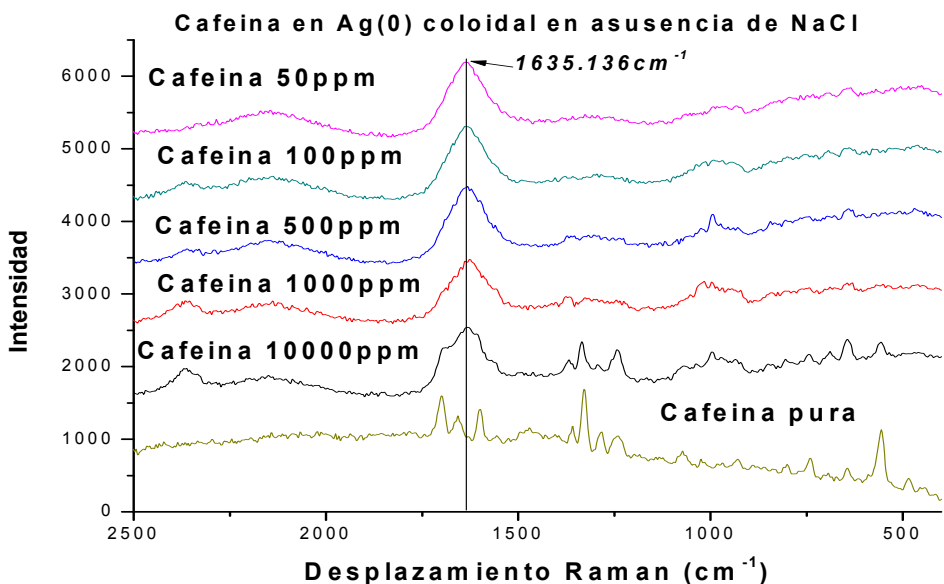


Gráfico 26. Cafeína en diferentes concentraciones con nanopartículas de Ag(0) coloidal en ausencia de NaCl.

El gráfico 26 no muestra cambios importantes respecto al analito puro. La banda que aparece en 1635 cm^{-1} corresponde a la deformación de los enlaces O-H-O de las moléculas de H_2O ($\delta_{\text{H}_2\text{O}}$) según la información encontrada en la literatura [31], la amplificación de estas bandas se debe a las moléculas de H_2O adsorbidas en la superficie de las nanopartículas de Ag(0) coloidal.

Piridina

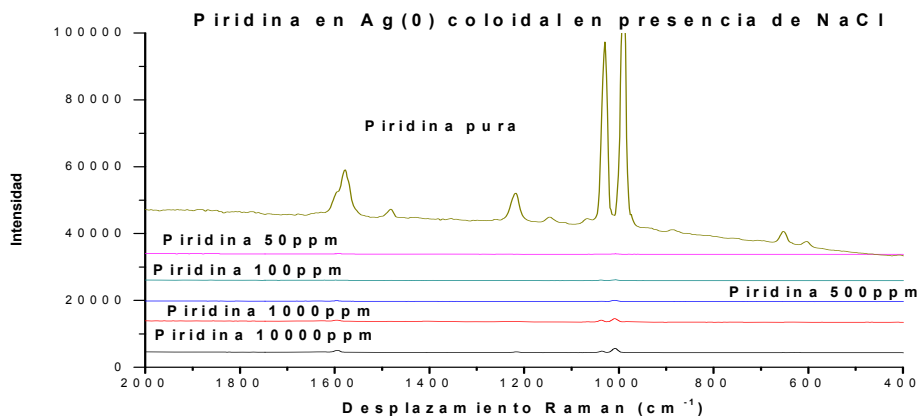


Gráfico 27. Piridina en diferentes concentraciones con nanopartículas de Ag(0) coloidal en presencia de NaCl.

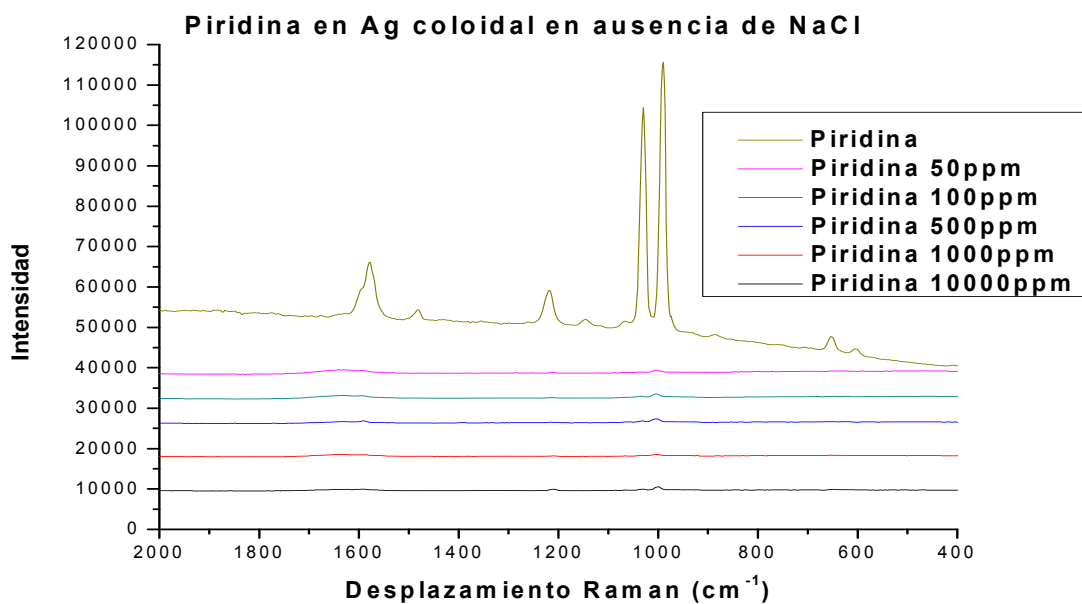


Gráfico 28. Piridina en diferentes concentraciones con nanopartículas de Ag(0) coloidal en ausencia de NaCl.

En los gráficos 27 y 28 se muestran los espectros Raman de piridina en Ag(0) coloidal en presencia y ausencia de NaCl, no se observan cambios importantes respecto a la muestra de piridina pura.

Sistema Ag(0)Pd(0)coloidal

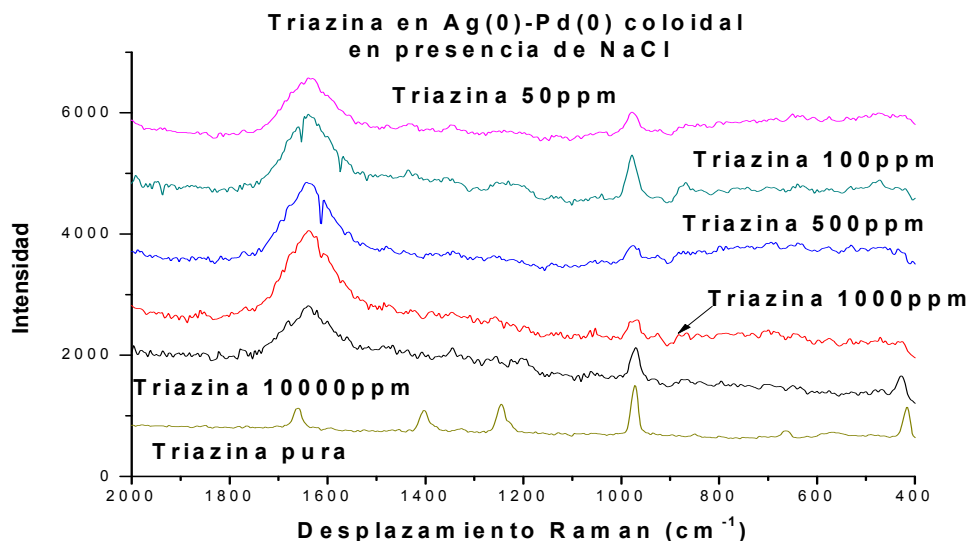


Gráfico 29. Triazina en diferentes concentraciones con nanopartículas de Ag(0)-Pd(0) coloidal en presencia de NaCl.

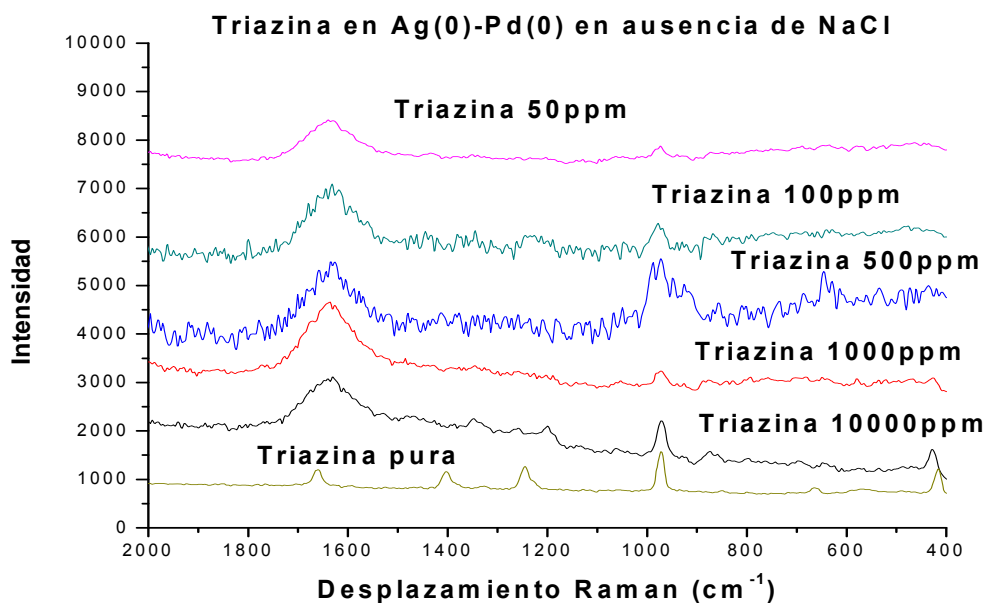


Gráfico 30. Triazina en diferentes concentraciones con nanopartículas de Ag(0)-Pd(0) coloidal en ausencia de NaCl.

En los gráficos 29 y 30 se observa el incremento en la intensidad de las bandas de H_2O reportados por Jiang. X. Y. *et al.*, para los sistemas bimetalicos de metales de transición -concretamente Pt(0), Pd(0) y Au(0) coloidales- [31]. Este fenómeno se debe a la afinidad del Pd(0) por el hidrógeno, lo cual permite una mejor interacción del Pd(0) con las moléculas de H_2O .

En los gráficos 29 y 30 se muestran los espectros de triazina a diferentes concentraciones (50 ppm a 10000 ppm) en presencia y ausencia de NaCl. El gráfico 31 muestra el incremento de las bandas de una muestra de triazina con una concentración de 1000 ppm; las bandas corresponden a: la vibración del anillo aromático de la triazina, localizada en 973.765 cm^{-1} (ν_{anillo}); a la vibración del anillo de átomos de carbono y nitrógeno, centrada en 1640.2044 cm^{-1} ($\delta_{\text{H}_2\text{O}}$), y en 664.395 cm^{-1} ($\nu_{\text{C-S}}$) se observa la vibración que se asigna al enlace **C-S**.

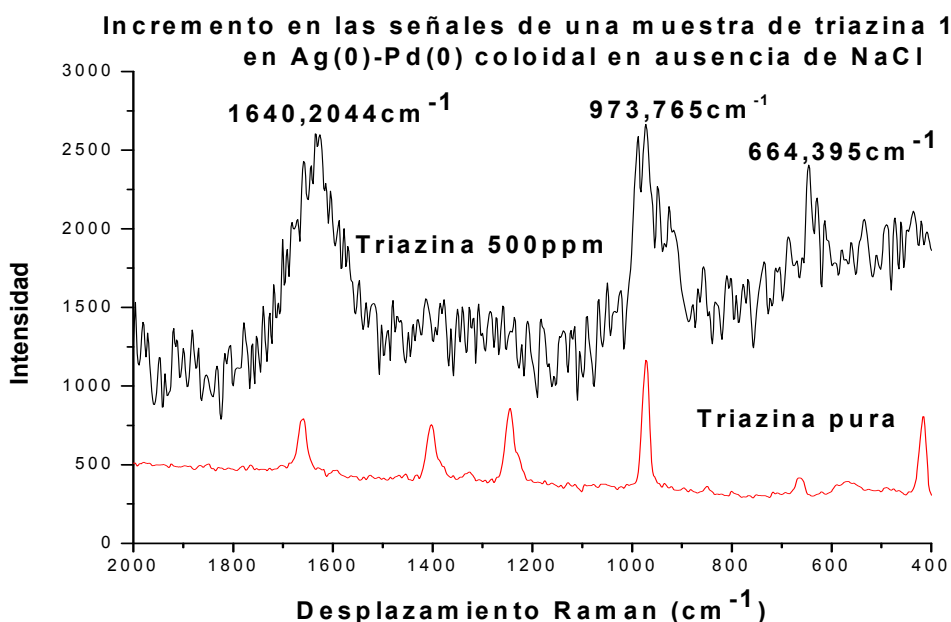


Gráfico 31. Incremento en las señales de triazina en concentración de 1000 ppm con nanopartículas de Ag(0)-Pd(0) coloidal en ausencia de NaCl.

El gráfico 32 muestra el comparativo de los espectros Raman de cafeína en Ag(0)Pd(0) coloidal en presencia de NaCl.

Cafeína

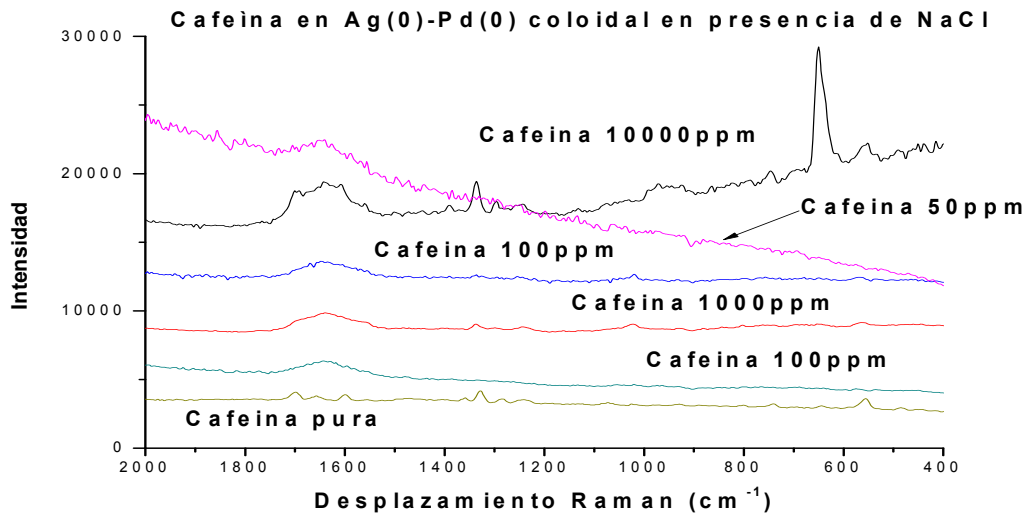


Gráfico 32. Cafeína en diferentes concentraciones con nanopartículas de Ag(0)Pd(0) coloidal en presencia de NaCl.

En las muestras de cafeína en concentraciones de 10000 ppm y 1000 ppm, se observa el incremento de las señales que aparecen en 651.45 cm^{-1} ($\delta_{\text{O=C-N}}$), 1339.012 cm^{-1} (ν_{CN}) y en 1644.293 cm^{-1} ($\nu_{\text{C=O}}$) (ver gráfico 33).

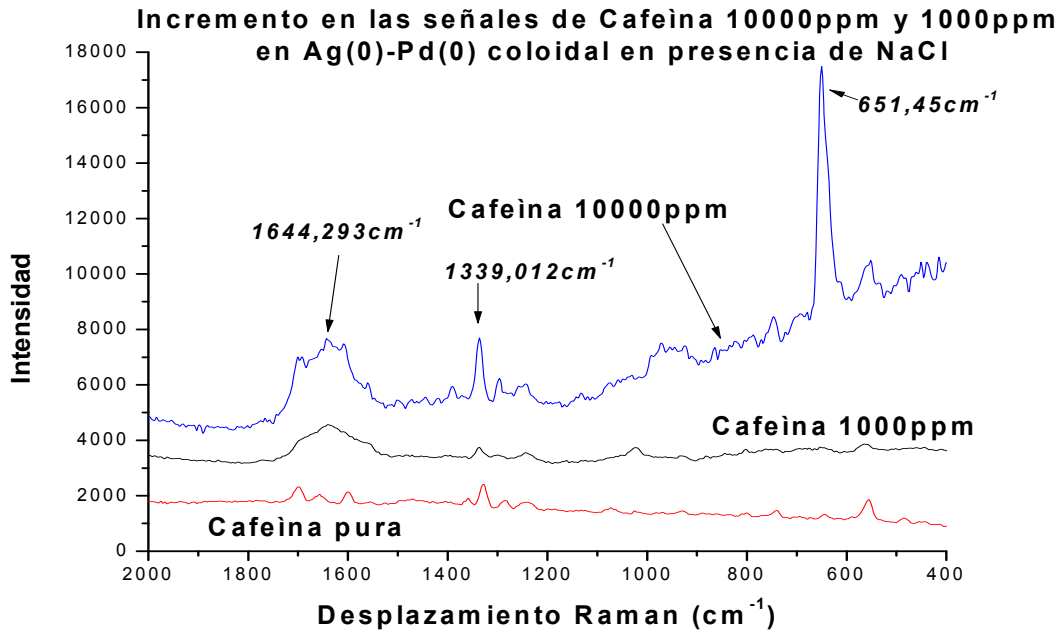


Gráfico 33. Incremento en las señales de una muestra de cafeína (1000 ppm) con nanopartículas de Ag(0)Pd(0) coloidal en presencia de NaCl.

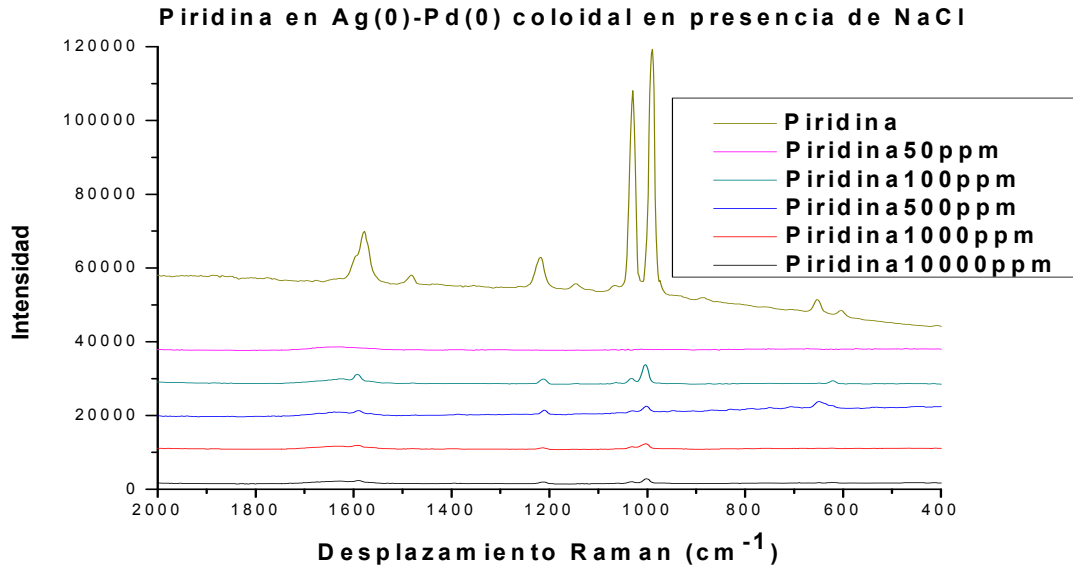


Gráfico 34. Comparativo piridina en diferentes concentraciones con nanopartículas de Ag(0)Pd(0) coloidal en presencia de NaCl.

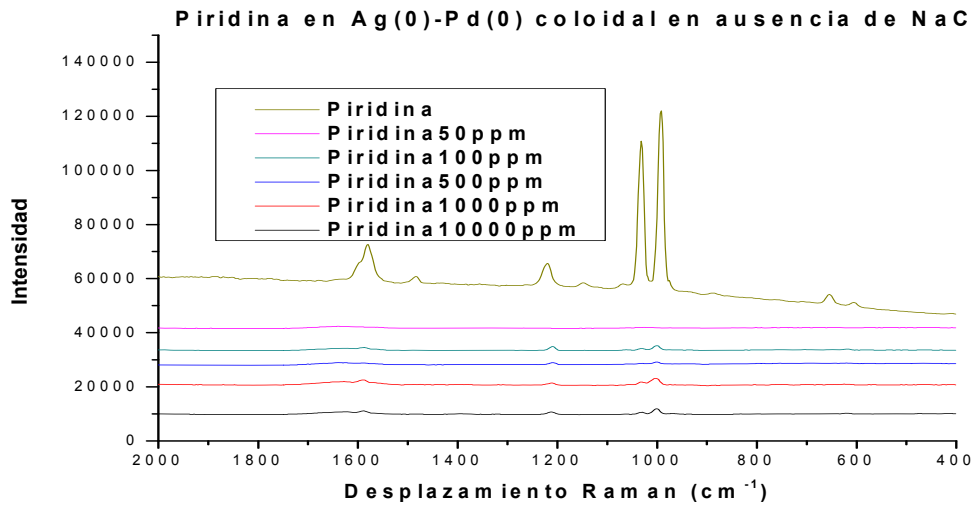


Gráfico 35. Comparativo de piridina en diferentes concentraciones con nanopartículas de Ag(0)Pd(0) coloidal en ausencia de NaCl.

Los gráficos 34 y 35 muestran los espectros de piridina a diferentes concentraciones; -10000 ppm, 1000 ppm, 500 ppm, 100 ppm, 50 ppm-, en presencia y ausencia de NaCl, en estos espectros no se observan cambios significativos en las bandas respecto al analito puro.

Sistema Pd(0)-Ag(0) Estado sólido

Los gráficos 36 y 37 muestran los espectros de triazina en Pd(0)-Ag(0) estado sólido – método libre de disolventes-, en presencia y ausencia de NaCl en este caso no se aprecian cambios importantes con respecto a la muestra del analito puro –triazina-.

Triazina

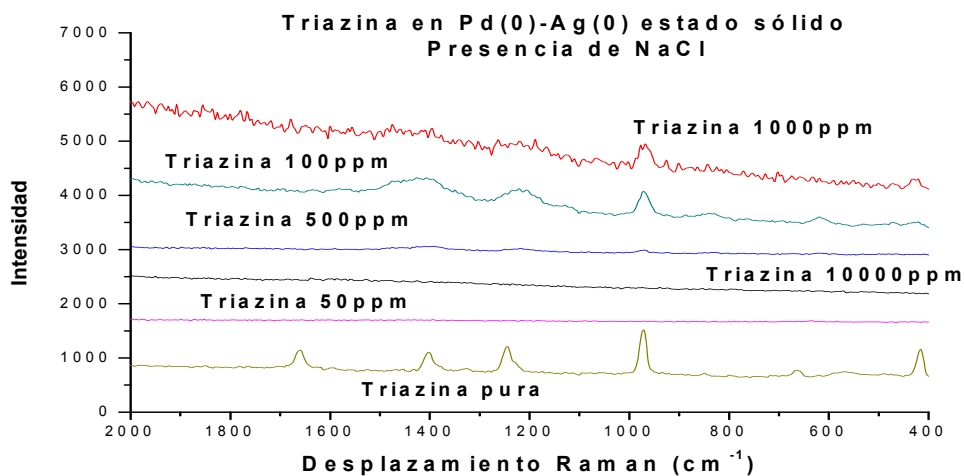


Gráfico 36. Comparativo de triazina en diferentes concentraciones con nanopartículas de Pd(0)-Ag(0) estado sólido en presencia de NaCl.

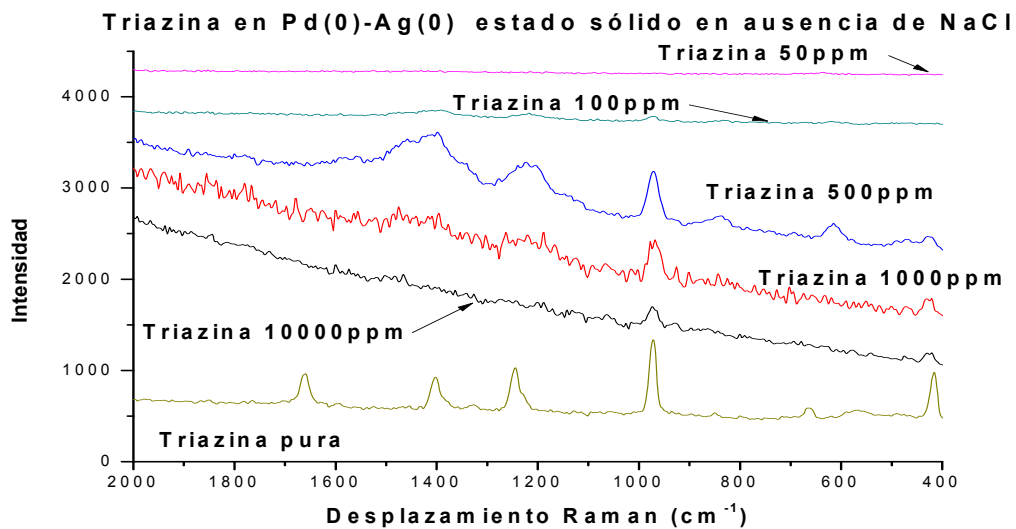


Gráfico 37. Comparativo triazina en diferentes concentraciones con nanopartículas de Pd(0)-Ag(0) estado sólido en ausencia de NaCl.

Cafeína

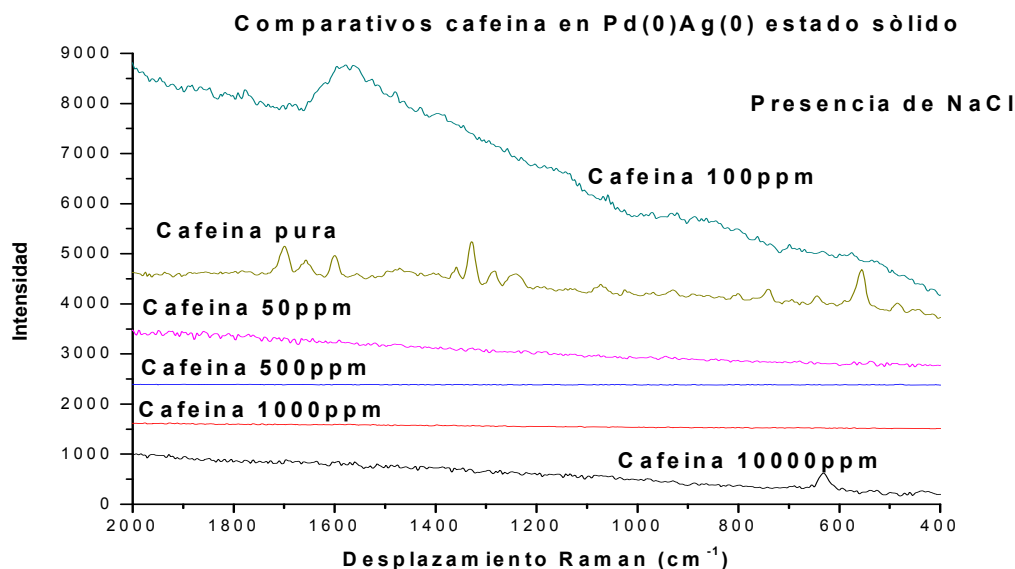


Gráfico 38. Comparativo de cafeína en diferentes concentraciones con nanopartículas de Pd(0)-Ag(0) estado sólido en presencia de NaCl.

En los gráficos 38 y 39 no se observan cambios importantes en las bandas respecto a la cafeína pura; lo mismo ocurre con los gráficos 40 y 41, en los cuales se muestran los espectros de piridina a diferentes concentraciones, en presencia y ausencia de NaCl. Este sistema -Pd(0)-Ag(0)- no presenta actividad SERS, con ninguna de las variantes empleadas.

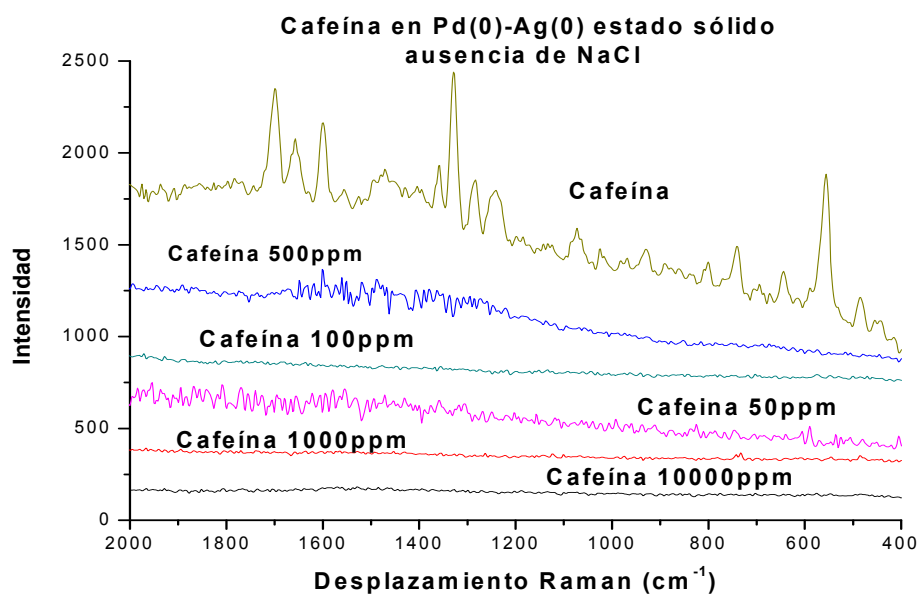


Gráfico 39. Cafeína en diferentes concentraciones con nanopartículas de Pd(0)-Ag(0) estado sólido en ausencia de NaCl.

Piridina

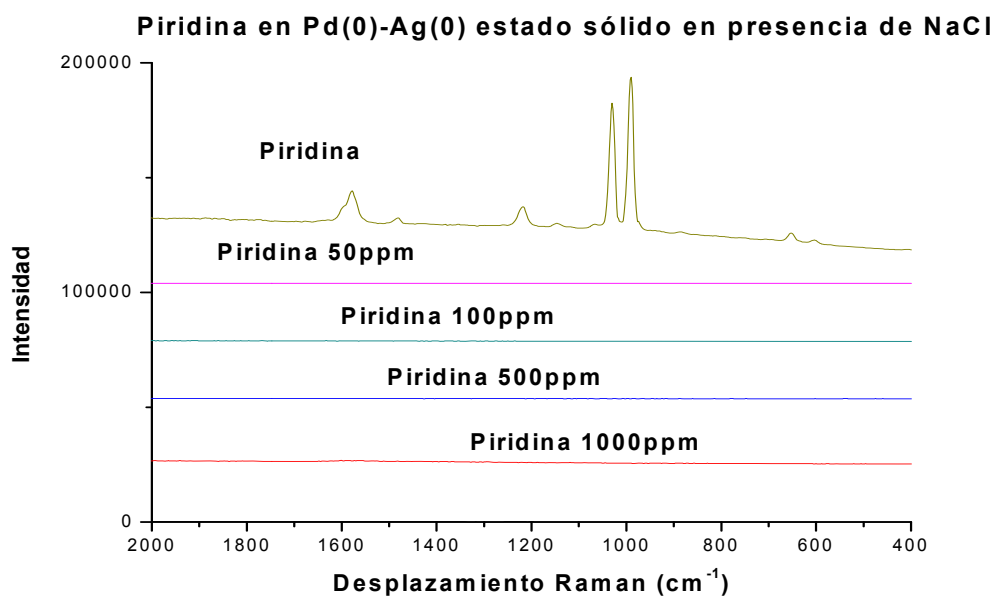


Gráfico 40. Piridina en diferentes concentraciones con nanopartículas de Pd(0)-Ag(0) estado sólido en presencia de NaCl.

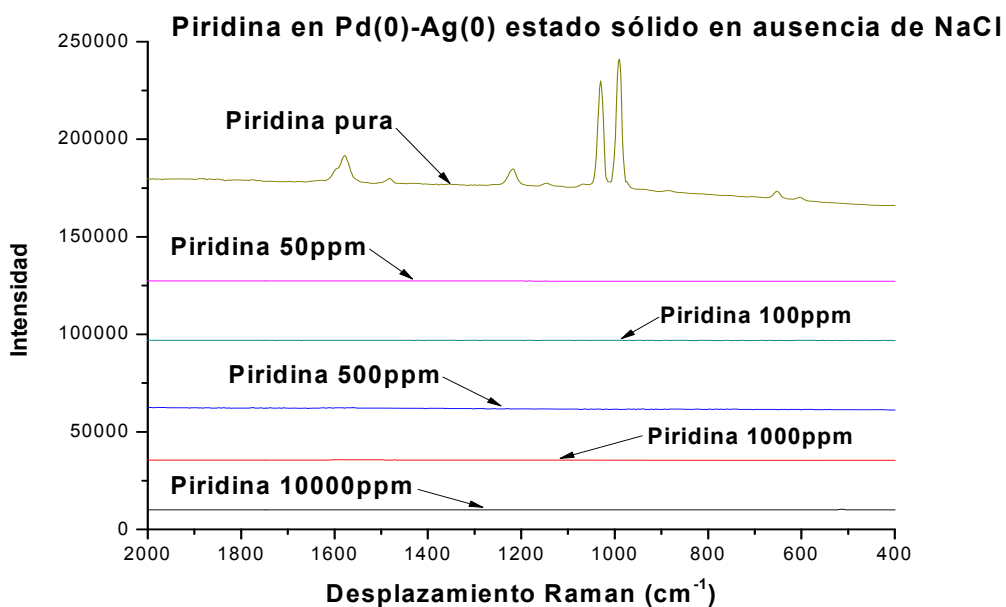


Gráfico 41. Piridina en diferentes concentraciones con nanopartículas de Pd(0)-Ag(0) estado sólido en ausencia de NaCl.

Sistema Ag(0)-Pd(0) estado sólido

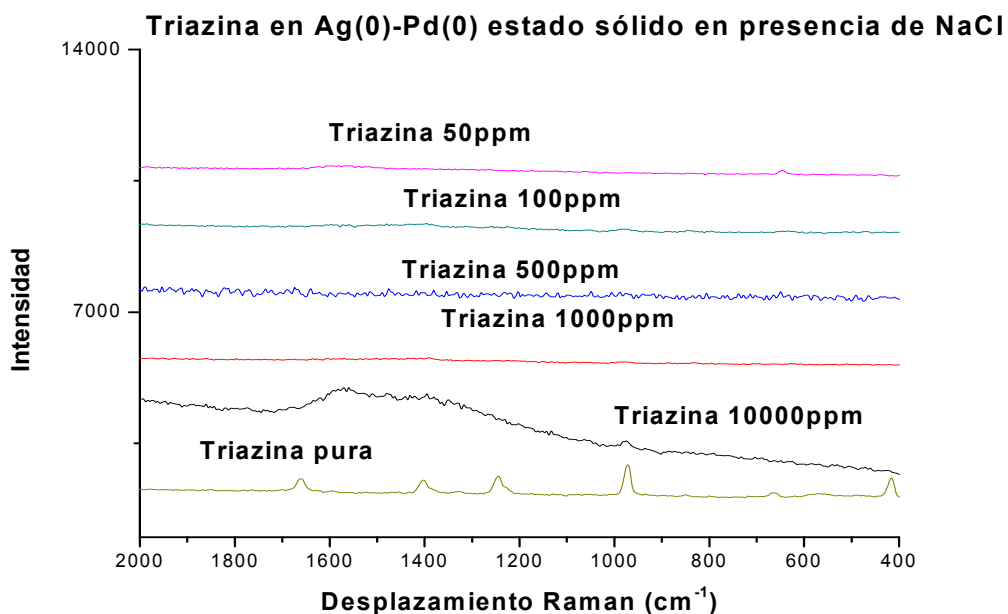


Gráfico 42. Triazina en diferentes concentraciones con nanopartículas de Ag(0)-Pd(0) estado sólido en presencia de NaCl.

Los gráficos 42 y 43 muestran los espectros de triazina Raman de triazina en Ag(0)-Pd(0) en presencia y ausencia de NaCl. En el gráfico 44 se muestran los incrementos en las señales Raman de las muestras en concentración de 10000 ppm y 100 ppm; en estas muestras se observaron cambios en las posiciones e intensidades de la banda que corresponde a la vibración del enlace **C-S** ($\nu_{\text{C-S}}$), en la muestra de triazina pura esta banda aparece localizada en 664.111 cm^{-1} , mientras que en la muestra de 1000 ppm de concentración de triazina, esta banda aparece recorrida 31.087 cm^{-1} , quedando localizada en 633.024 cm^{-1} , con una intensidad 6 veces más grande que la banda del analito puro.

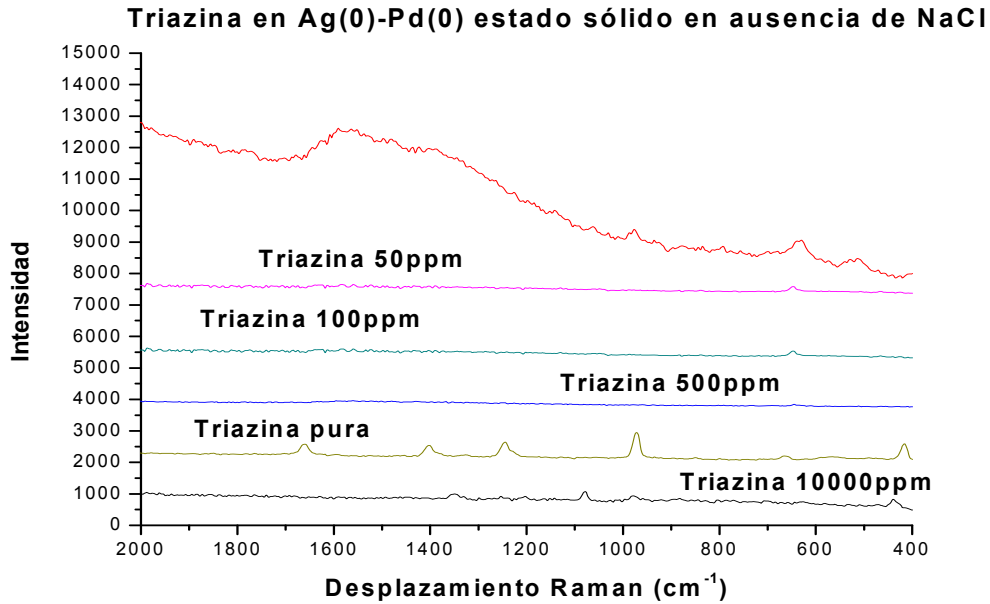


Gráfico 43. Triazina en diferentes concentraciones con nanopartículas de Ag(0)-Pd(0) estado sólido en ausencia de NaCl.

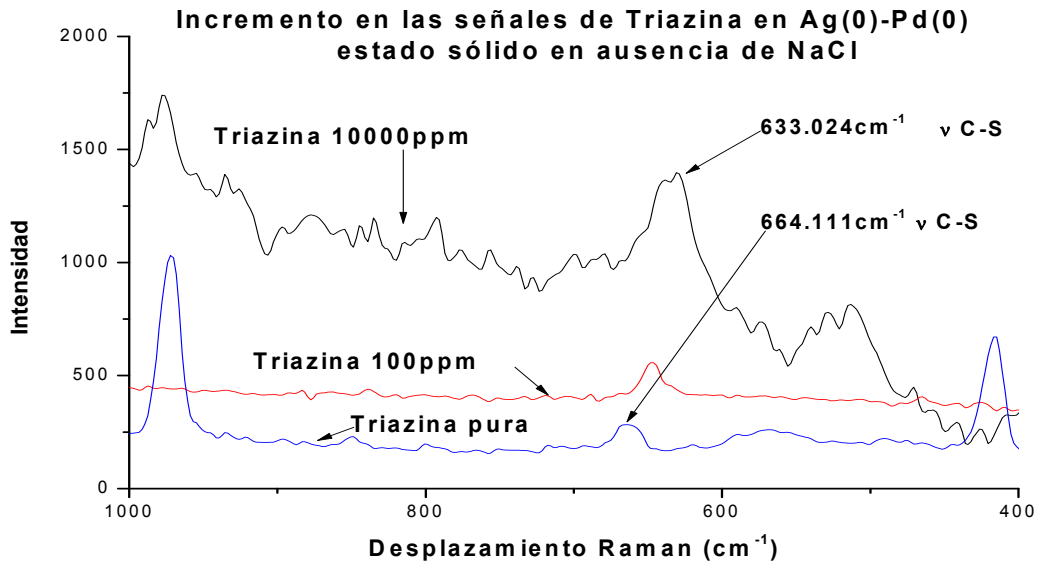


Gráfico 44. Incremento en las señales Raman de una muestra de triazina en concentración 10000 ppm con nanopartículas de Ag(0)-Pd(0) estado sólido en ausencia de NaCl.

Piridina

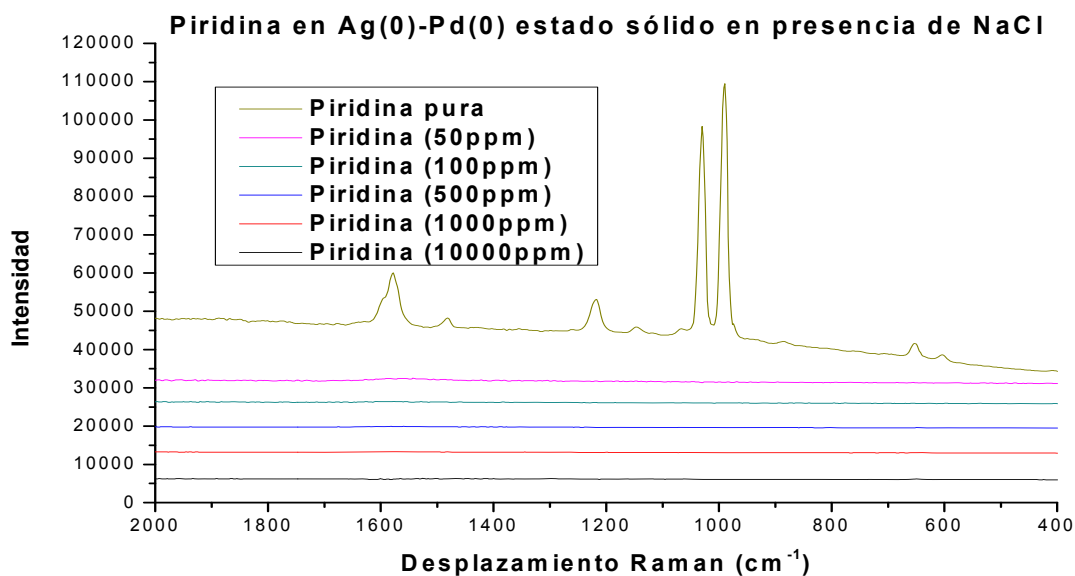


Gráfico 45. Piridina en diferentes concentraciones con nanopartículas de Ag(0)-Pd(0) estado sólido en presencia de NaCl.

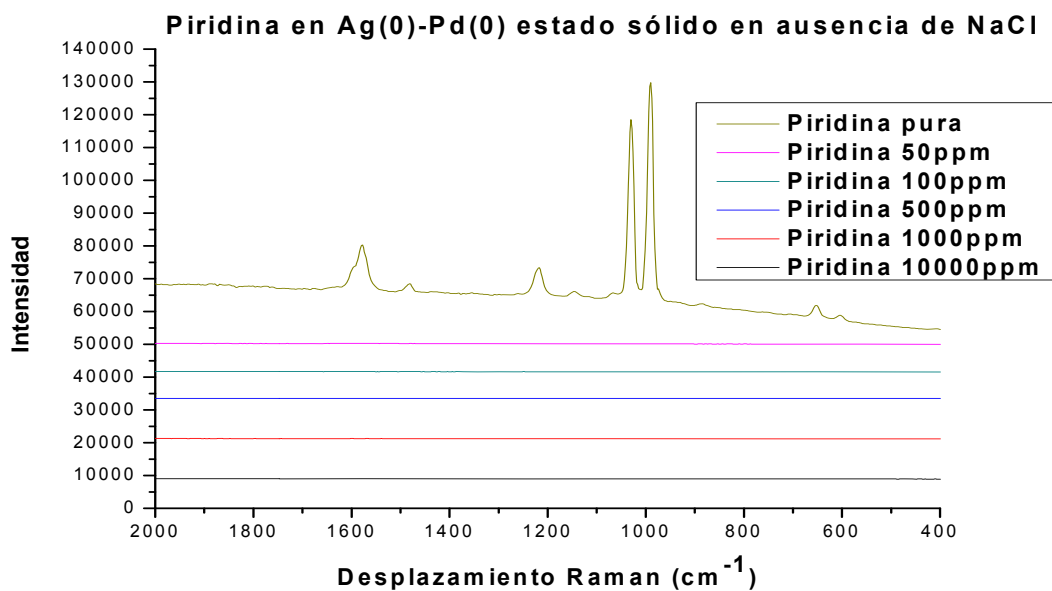


Gráfico 46. Piridina en diferentes concentraciones con nanopartículas de Ag(0)-Pd(0) estado sólido en ausencia de NaCl.

En los gráficos 46 y 47 no se aprecian cambios importantes respecto al espectro Raman de la piridina pura.

Cafeína

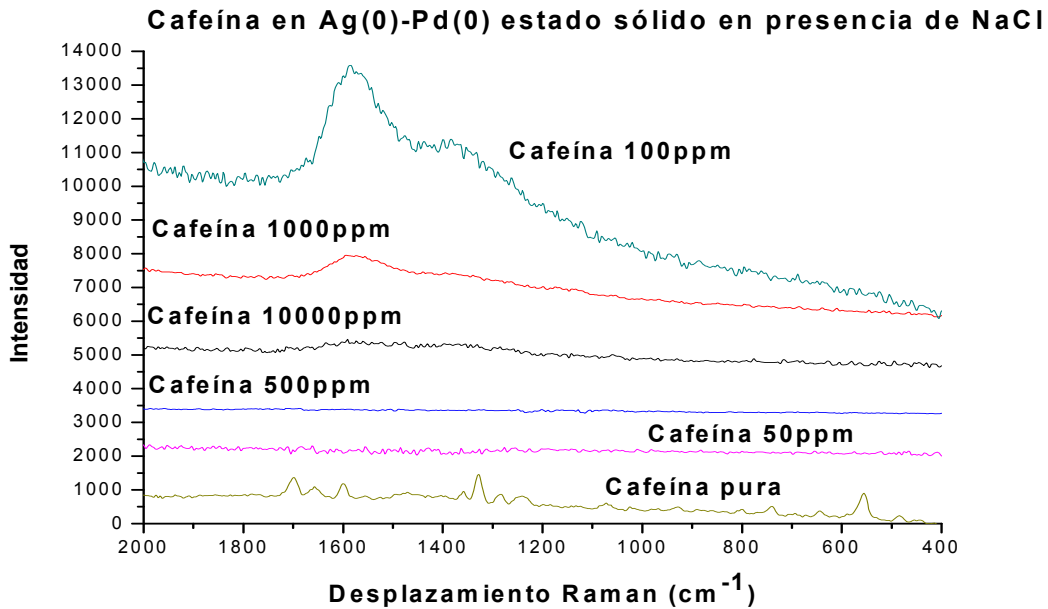


Gráfico 47. Cafeína en diferentes concentraciones con nanopartículas de Ag(0)-Pd(0) estado sólido en presencia de NaCl.

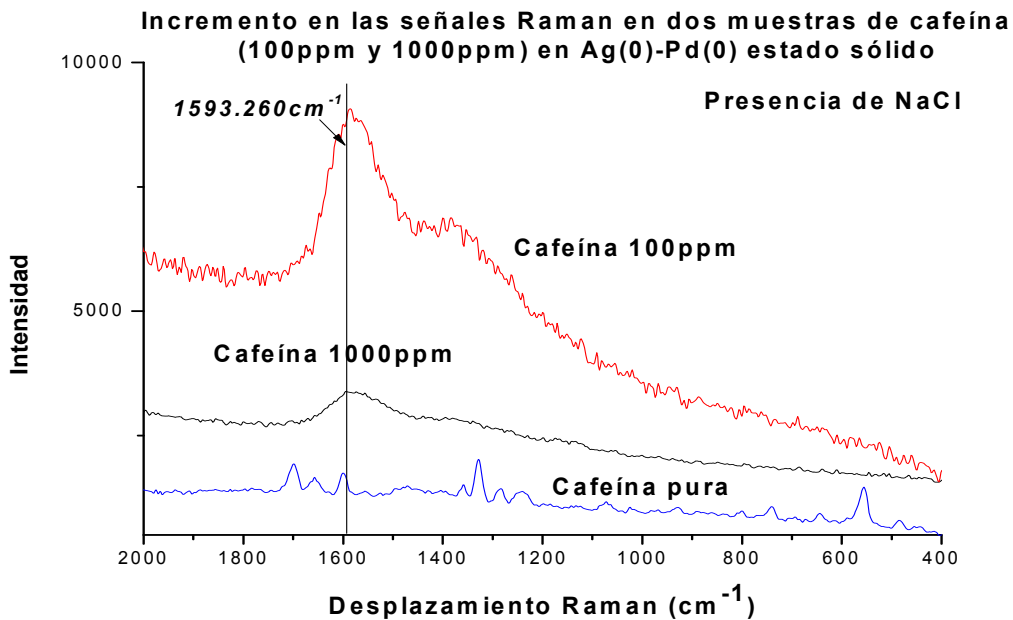


Gráfico 48. Incremento de las señales de cafeína en concentraciones de 1000 ppm y 100 ppm con nanopartículas de Ag(0)-Pd(0) estado sólido, en presencia de NaCl.

El gráfico 48 muestra los incrementos en las señales Raman de las muestras de cafeína en concentraciones de 1000 ppm y 100 ppm, esta banda que aparece localizada en 1593.260 cm^{-1} es cercana a la banda reportada en la literatura [30] - 1600 cm^{-1} - y que

se asigna a la vibración del enlace **C=C** ($\nu_{C=C}$) de la cafeína, probablemente las nanopartículas se encuentran interaccionando con esta parte del enlace de la molécula analizada.

El anillo aromático de la cafeína (imidazol) es un grupo funcional que se encuentra involucrado en la observación del fenómeno SERS en este trabajo. La banda que corresponde a la vibración del anillo de imidazol aparece en 924.26 cm^{-1} , también se observó en muchos de los casos estudiados, la frecuencia de torsión del enlace O=C-N ($\delta_{O=C-N}$) en 646.167 cm^{-1} . En el sistema cafeína-Ag(0)Pd(0) estado sólido (gráfico 48) también se observó la frecuencia de vibración del enlace C=C en 1593.260 cm^{-1} .

La banda que corresponde a la vibración del anillo de imidazol aparece en 924.26 cm^{-1} , también se observó en muchos de los casos estudiados, la frecuencia de torsión del enlace O=C-N ($\delta_{O=C-N}$) en 646.167 cm^{-1} , tal como el sistema cafeína-Ag(0)Pd(0) estado sólido (gráfico 48) en el que la frecuencia de vibración del enlace C=C se detecta en 1593.260 cm^{-1} .

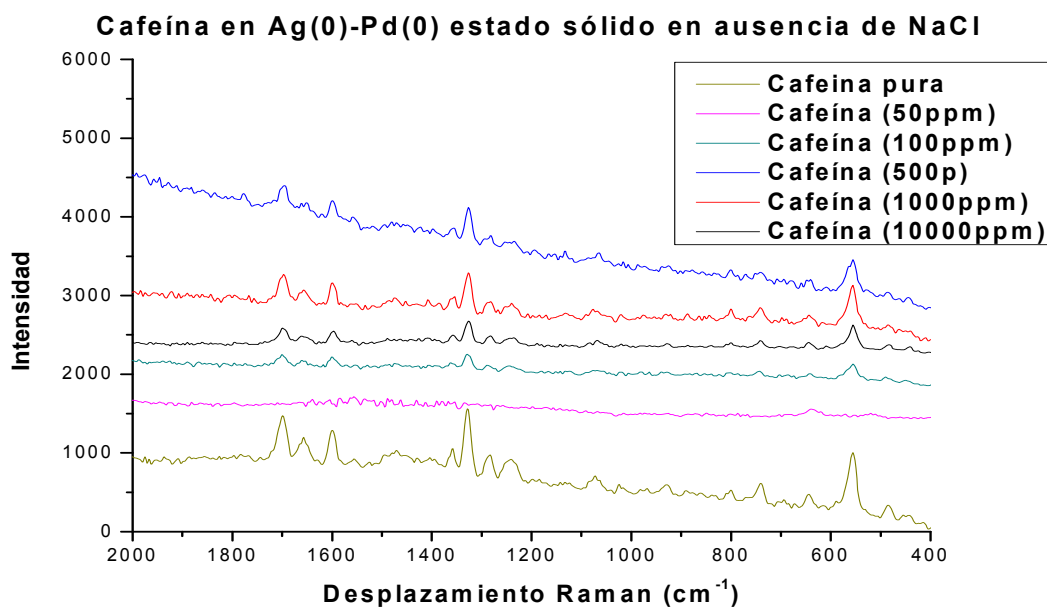


Gráfico 49. Comparativo del análisis de cafeína en diferentes concentraciones con nanopartículas de Ag(0)-Pd(0) estado sólido en ausencia de NaCl.

Ag(0) en estado sólido

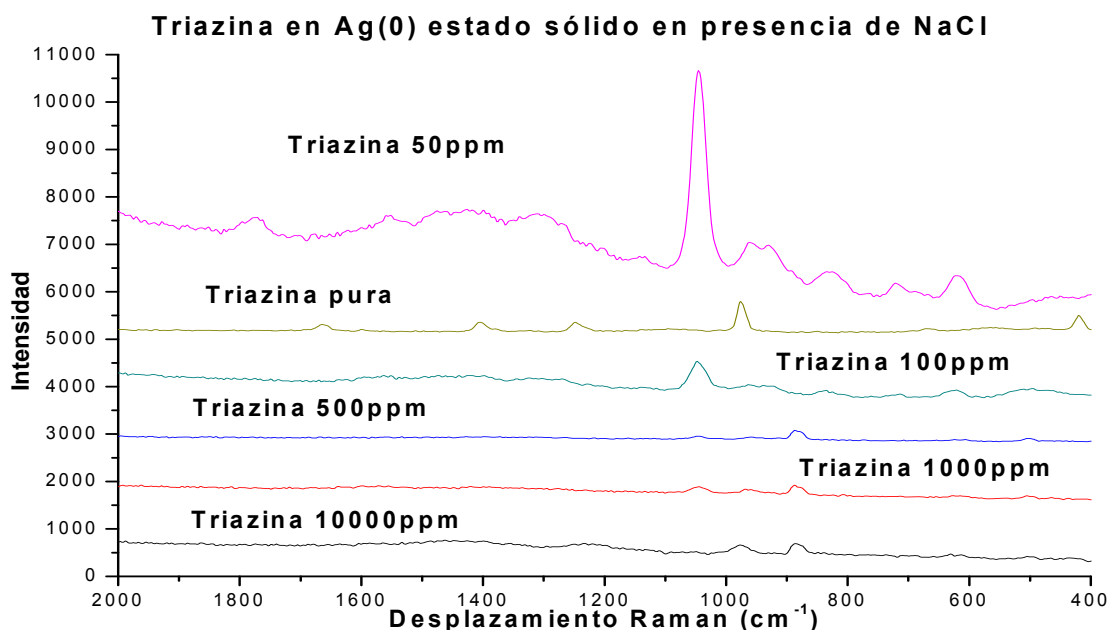


Gráfico 50. Triazina en diferentes concentraciones con nanopartículas de Ag(0) estado sólido en presencia de NaCl.

Los gráficos 50 y 51 muestran los espectros de triazina con nanopartículas de Ag(0) preparada bajo el método libre de disolventes, en presencia y ausencia de NaCl. Por otro lado, en el gráfico 51, se puede observar una banda centrada en 1043.082 cm^{-1} ; se especula que esta banda corresponde a un desplazamiento de la banda que aparece entre 950 cm^{-1} y 980 cm^{-1} del anillo aromático de la triazina por la formación de un complejo de plata cero en estado sólido Ag(0). La aparición y crecimiento de esta banda está relacionado con la adición de NaCl y corresponde a la interacción de este con las NPs de Ag(0) como se puede ver en la gráfica 50A donde se muestran los espectros de cafeína y triazina pura, así como cafeína de concentración 50 ppm y triazina concentración 50 ppm, en presencia de NaCl. Por otro lado se puede observar en el gráfico 52 que la adición de NaCl a las muestras trae consigo una mejor resolución de la banda que aparece en 1043 cm^{-1} . Este incremento, por la presencia de cloruro de sodio en las muestras, ya ha sido estudiado y se explica debido al aumento de la carga eléctrica negativa en la superficie metálica de las nanopartículas, lo cual hace que las nanopartículas se vayan agregando y por lo tanto la superficie rugosa disponible para interactuar con las moléculas de analito también aumenta. Un aumento en la superficie de las nanopartículas metálicas trae consigo un aumento en la dispersión Raman [28].

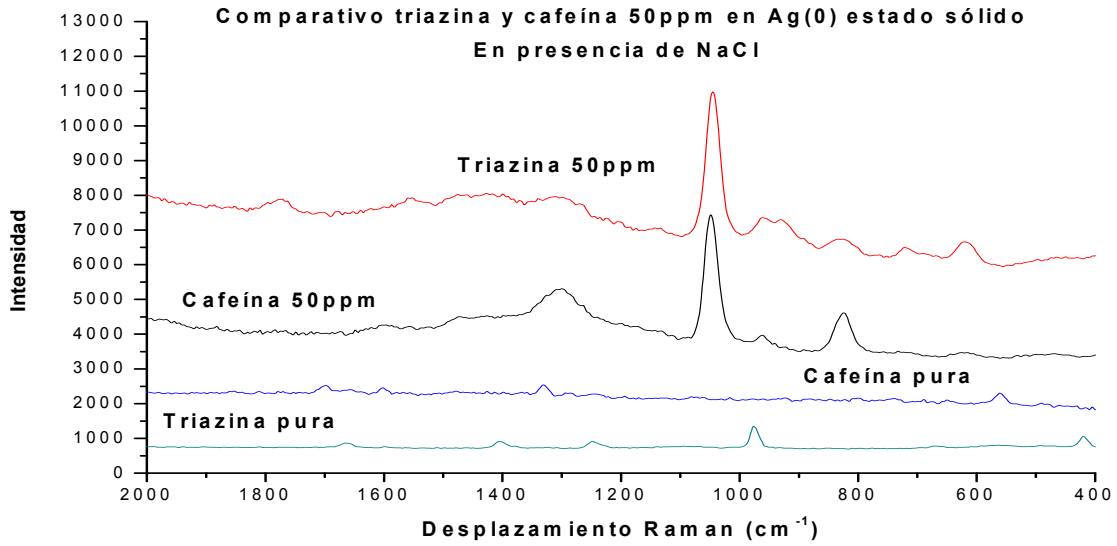


Gráfico 50A. Comparativo cafeína y triazina 50ppm en nanopartículas de Ag(0) estado sólido en presencia de NaCl.

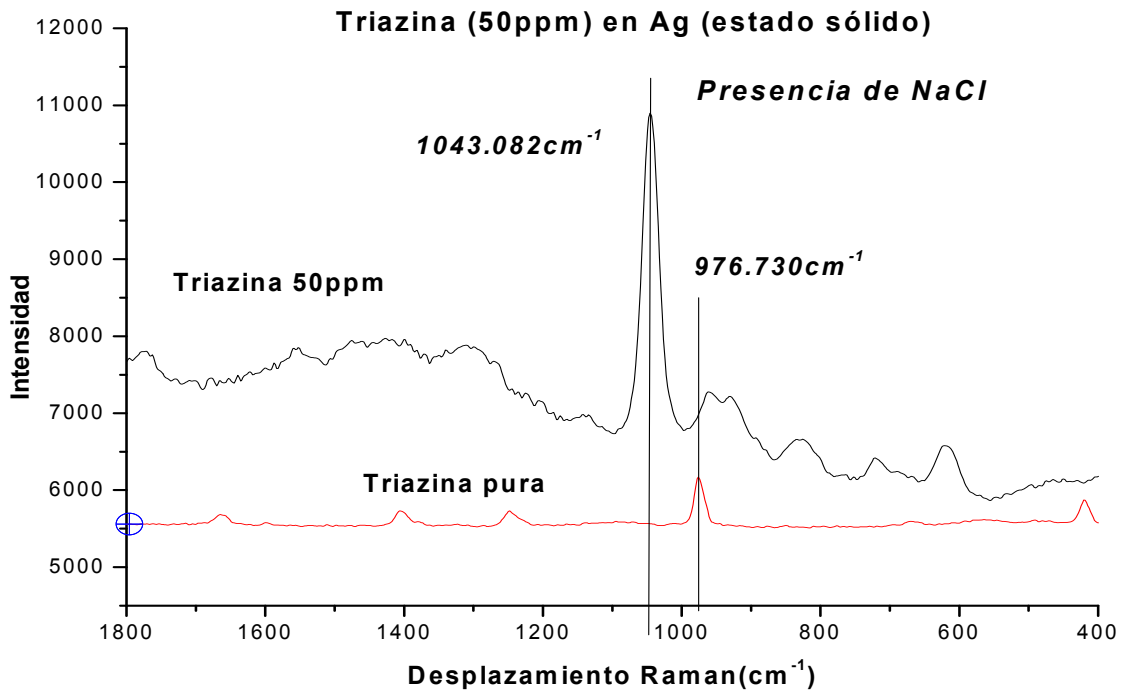


Gráfico 51. Incremento en las señales de triazina con una concentración de 50 ppm con nanopartículas de Ag(0) estado sólido en presencia de NaCl.

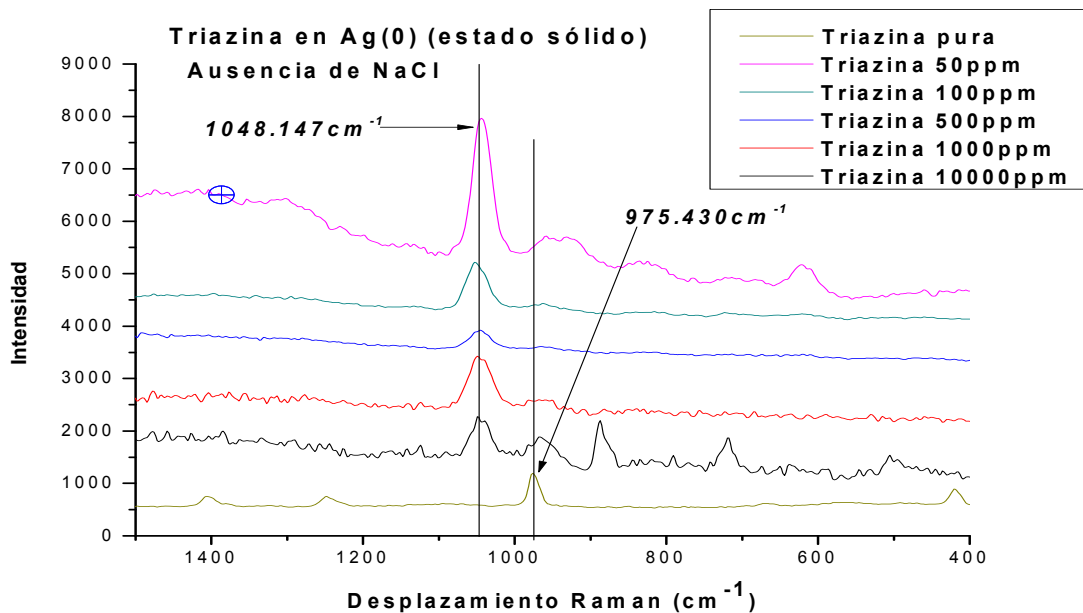


Gráfico 52. Incremento en las señales de triazina en diferentes concentraciones con nanopartículas de Ag(0) estado sólido en ausencia de NaCl.

Cafeína

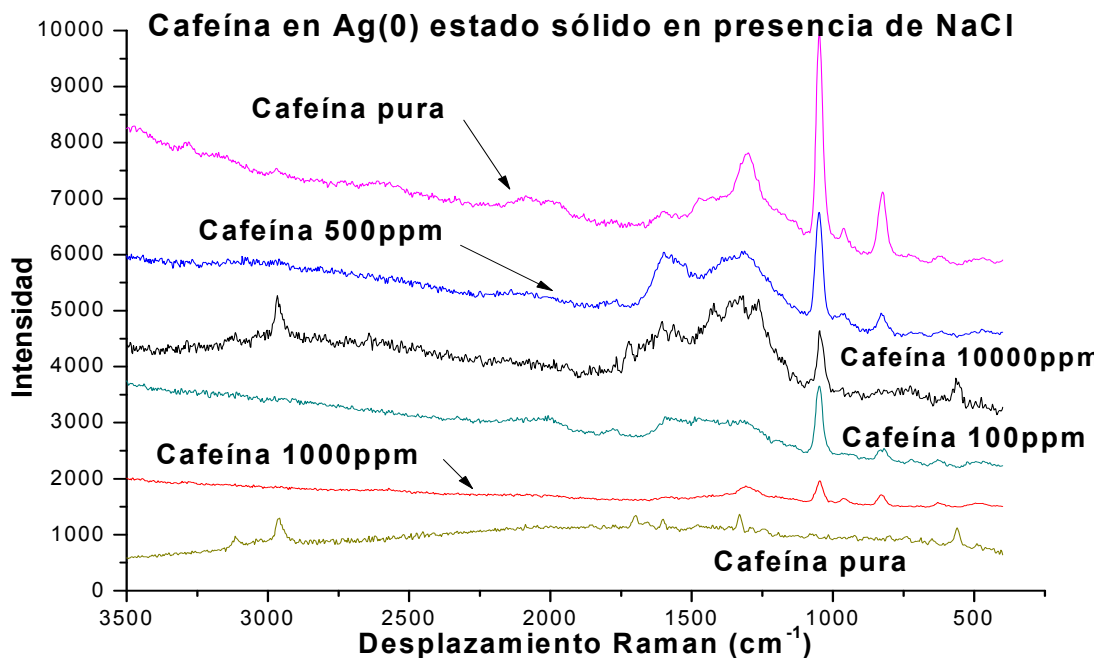


Gráfico 53. Cafeína en diferentes concentraciones con nanopartículas de Ag(0) estado sólido, en presencia de NaCl.

Los gráficos 53 y 56 muestran los espectros de cafeína en Ag(0) en presencia y ausencia de NaCl, la intensidad de la banda que aparece en 1048.15 cm^{-1} esta banda es la misma que aparece en los gráficos 50, 52 y 53, y corresponde a la interacción de NaCl con las NPs de Ag(0) en estado sólido y son independientes al analito -cafeína en este

caso-. El gráfico 54 muestra una banda localizada en 2967.987 cm^{-1} dos veces más intensa que la banda de la cafeína pura; esta banda corresponde a la vibración de $-\text{CH}_3$ (ν_{CH_3}).

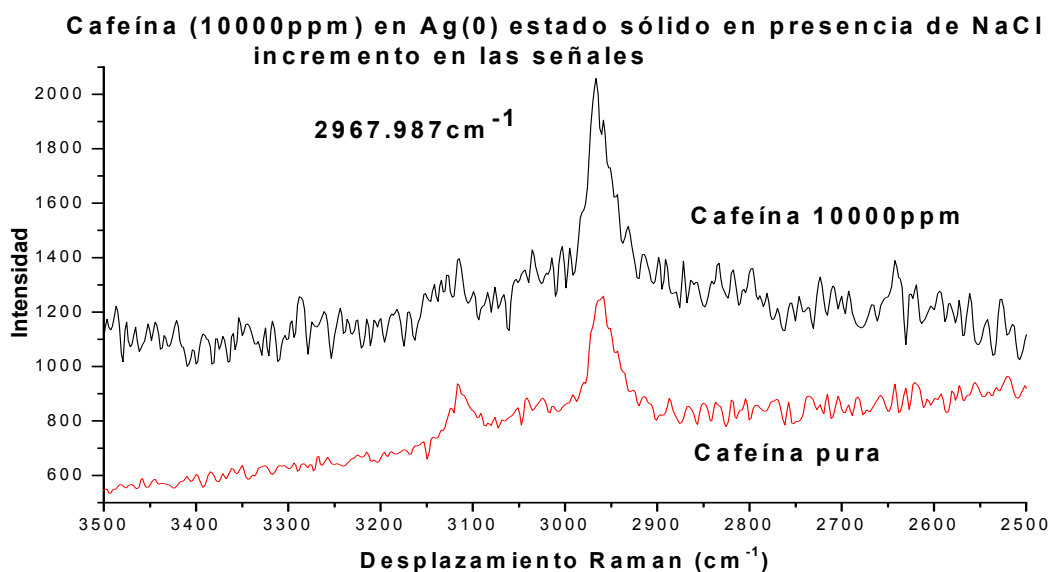


Gráfico 54. Incremento en las señales de cafeína en concentración de 1000 ppm con nanopartículas de Ag(0) estado sólido en presencia de NaCl.

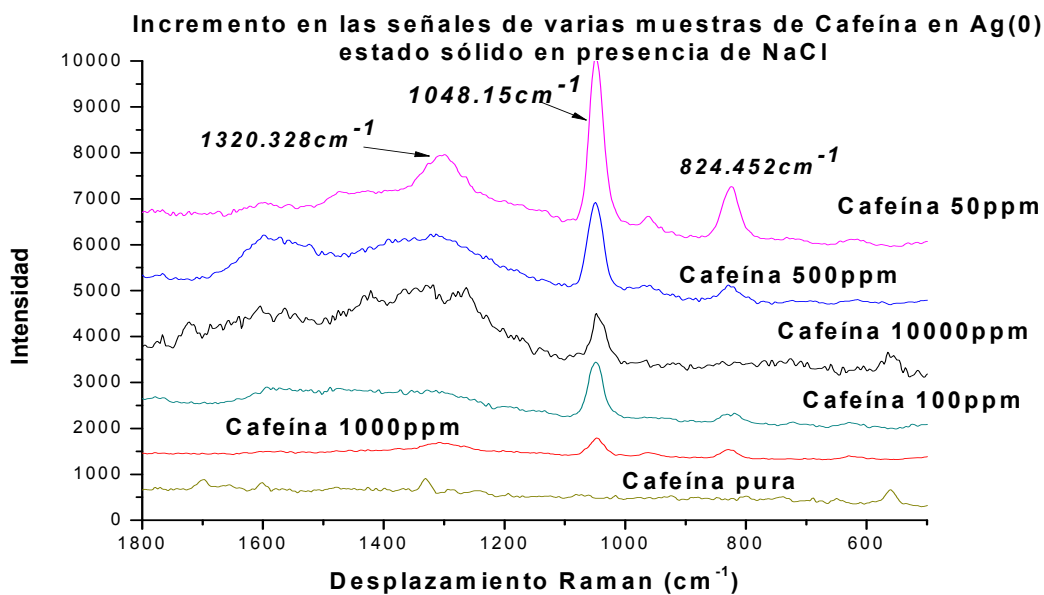


Gráfico 55. Incremento en las señales de cafeína diferentes concentraciones con nanopartículas de Ag(0) estado sólido en presencia de NaCl.

En los gráficos 55 y 56, se observan incrementos en la banda centrada en 1048 cm^{-1} , correspondiente a la vibración del enlace C-H del metilo (ν_{CH_3}). Otras bandas que se observan son las localizadas en 1320.640 cm^{-1} (ν_{CN}) y 1595.956 cm^{-1} ($\nu_{\text{C=C}}$) [30].

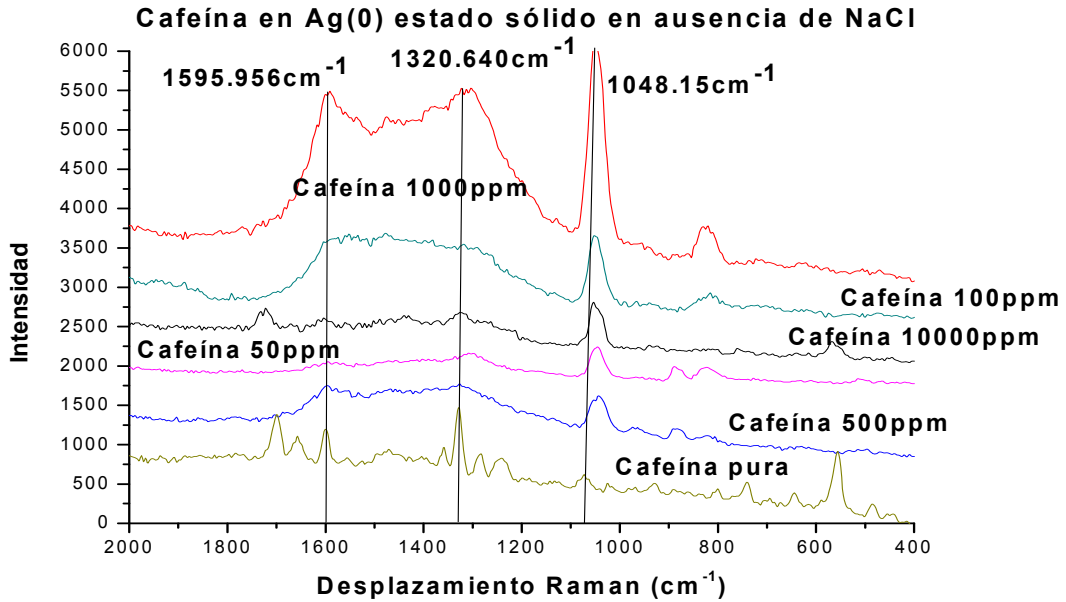


Gráfico 56. Cafeína en diferentes concentraciones con nanopartículas de Ag(0) estado sólido en ausencia de NaCl.

Piridina

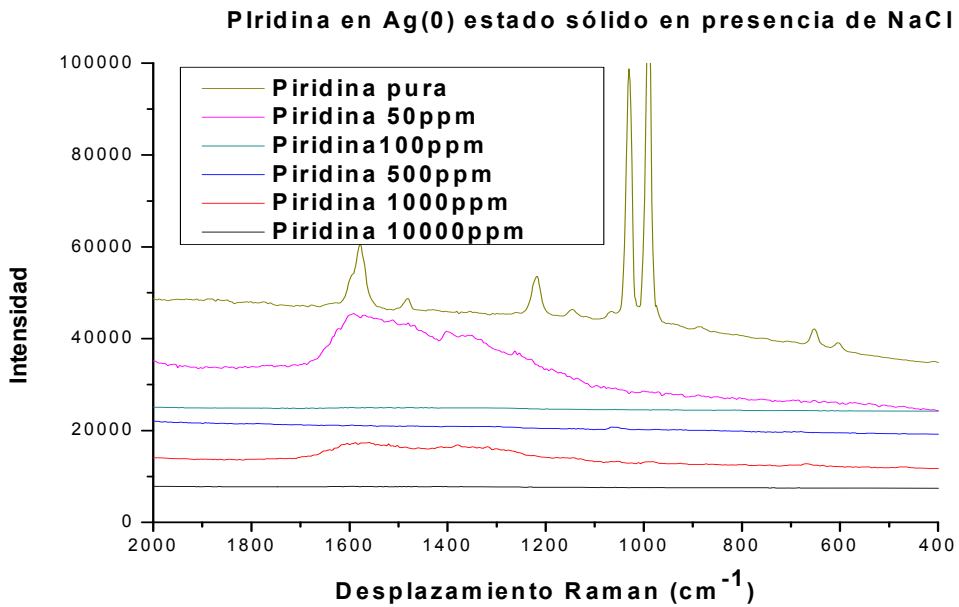


Gráfico 57. Piridina en diferentes concentraciones con nanopartículas de Ag(0) estado sólido en presencia de NaCl.

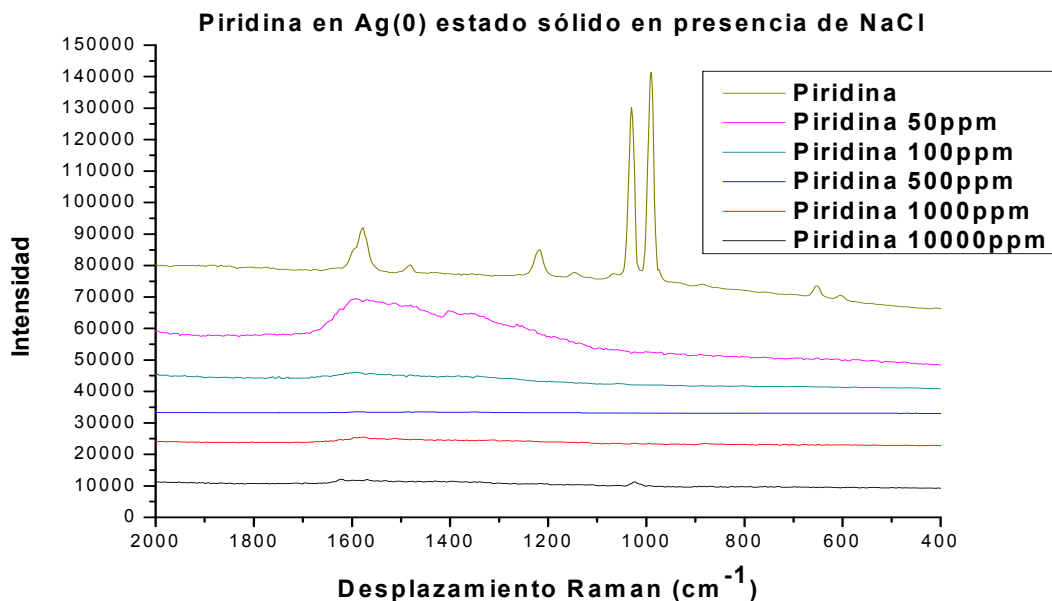


Gráfico 58. Piridina en diferentes concentraciones con nanopartículas de Ag(0) estado sólido en presencia de NaCl.

Gráficos 57 y 58 muestran los espectros Raman de piridina en Ag(0) en presencia y ausencia de NaCl, no se observan cambios apreciables respecto a los espectros de piridina pura.

En el gráfico 59 se muestran los espectros de triazina en Pd(0) en presencia de NaCl, en este grafico se observa el incremento en las bandas, y en el número de bandas que muestra el espectro Raman de triazina pura, concretamente la muestra de triazina 10000ppm –gráfico 60- para asegurar que estas bandas solo corresponden a la triazina en el gráfico 60 también se muestra el espectro Raman de oxido de paladio (PdO). La banda que corresponde al enlace Pd-O no corresponde a alguna banda mostrada en el espectro Raman de triazina 10000ppm, por lo que se puede afirmar que estas bandas corresponden a la triazina y no a PdO.

Pd(0) en estado sólido

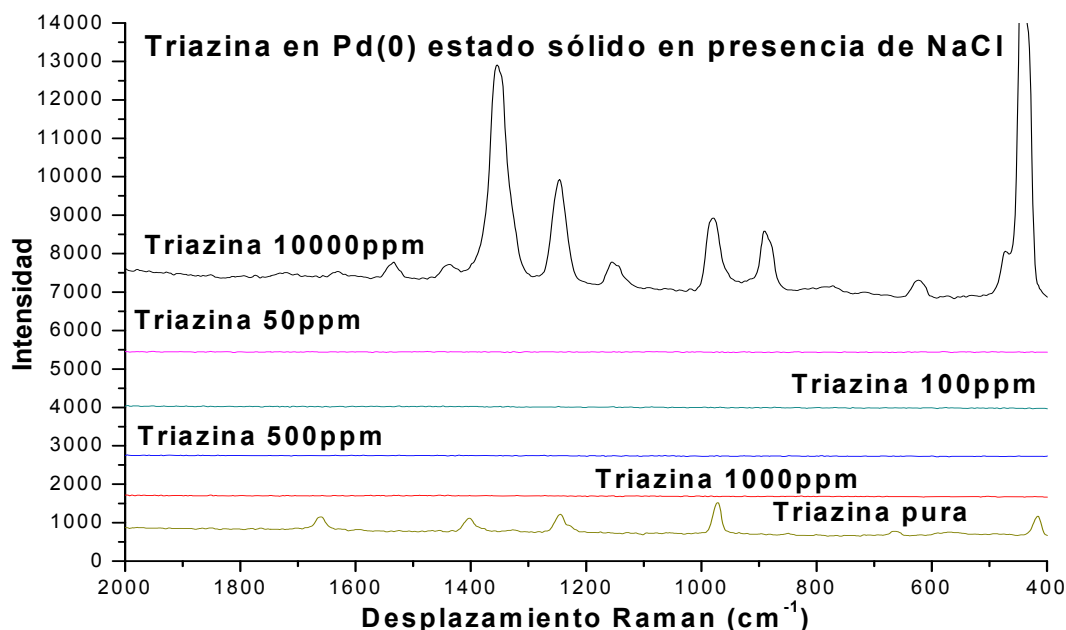
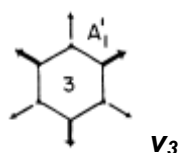
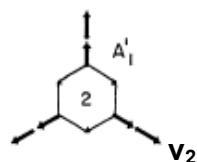


Gráfico 59. Triazina en diferentes concentraciones con nanopartículas de Pd(0) estado sólido en presencia de NaCl.

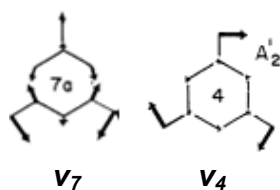
En el gráfico 60, se observan las bandas localizadas en: 443.725 cm^{-1} , esta banda corresponde a la vibración S-Pd, la intensidad de esta banda sobresale entre las demás, por lo que se puede decir que hay una interacción fuerte entre el paladio y los grupos tio de esta molécula. 977.172 cm^{-1} , esta banda corresponde a la vibración del anillo aromático (ν_{anillo}), modo vibracional ν_3 el cual se muestra a continuación [30]:



La banda que aparece en 1151.47 cm^{-1} también corresponde a la vibración del anillo aromático, sólo que ésta corresponde al modo vibracional ν_2 [30], que se muestra a continuación



Esta banda no aparece en el espectro Raman de la triazina pura. Pero la banda que se observa en 443.725 cm^{-1} corresponde a la vibración del enlace S-Pd $\nu_{\text{S-Pd}}$. Por otro lado, en 1530.049 cm^{-1} se detecta el modo vibracional ν_7 de la triazina y en 1352.033 cm^{-1} se localiza el modo vibracional ν_4 .



Finalmente, la banda que aparece en 882.694 cm^{-1} fue asignada por P. J. Larkin [29] como vibración fuera del plano de los C=N v_{12} del anillo aromático. Además puede apreciarse que todas las bandas previamente descritas para la triazina, están incrementadas respecto a las bandas del analito puro.

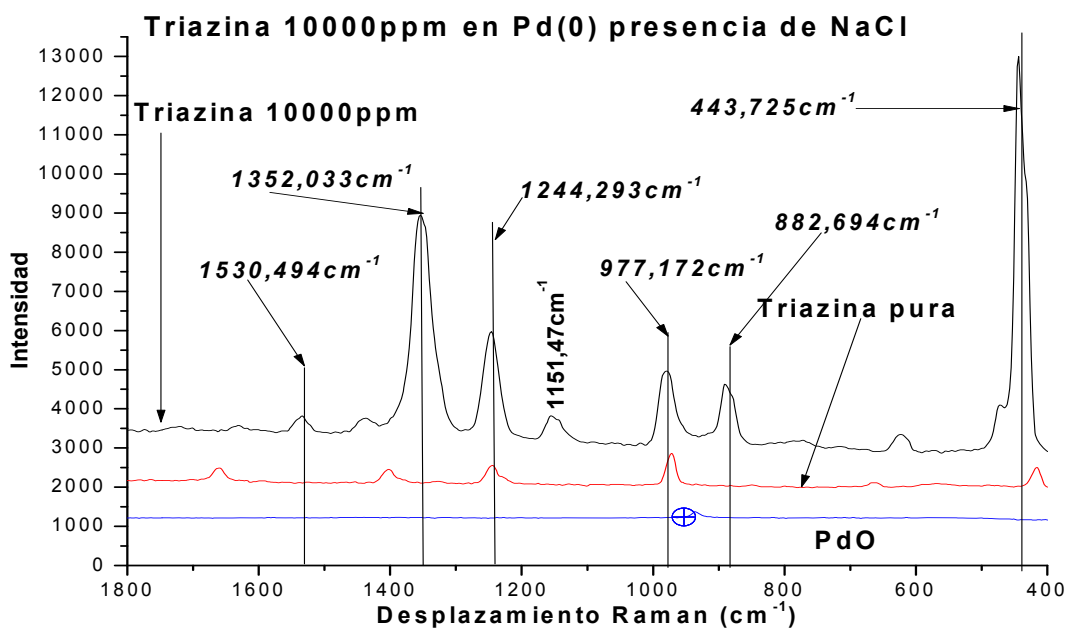
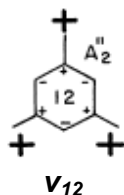


Gráfico 60. Incremento en las señales de una muestra de triazina en concentración de 1000 ppm con nanopartículas de Pd(0) estado sólido en presencia de NaCl.

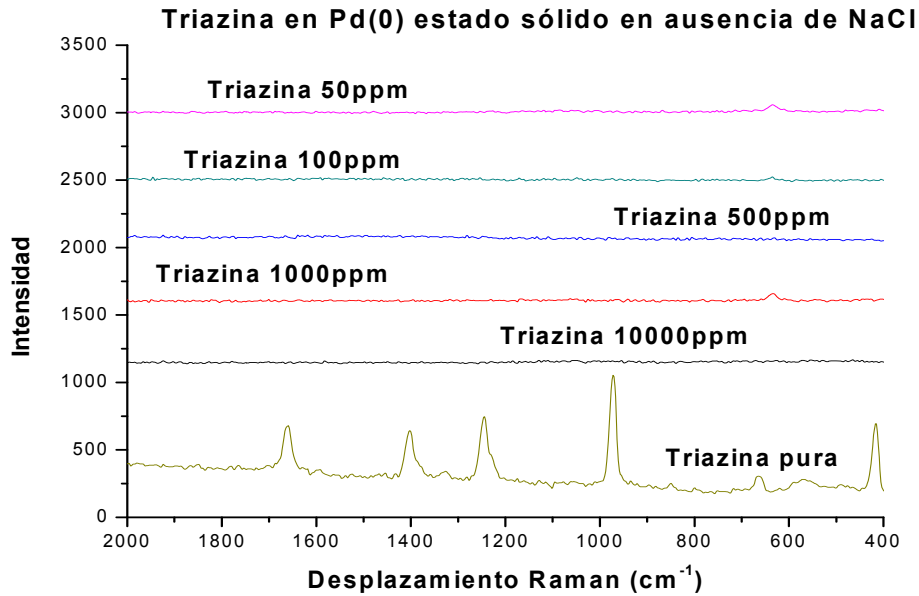


Gráfico 61. Triazina en diferentes concentraciones con nanopartículas de Pd(0) estado sólido en presencia de NaCl.

En el gráfico 61 no se observan incrementos importantes respecto al espectro Raman del analito puro.

Cafeína

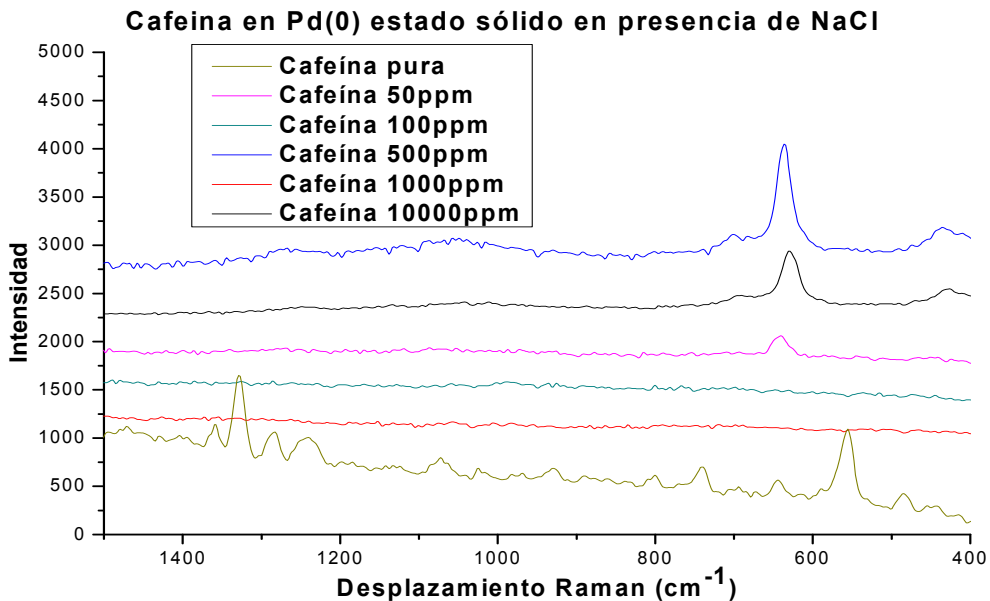


Gráfico 62. Cafeína en diferentes concentraciones con nanopartículas de Pd(0) estado sólido en presencia de NaCl.

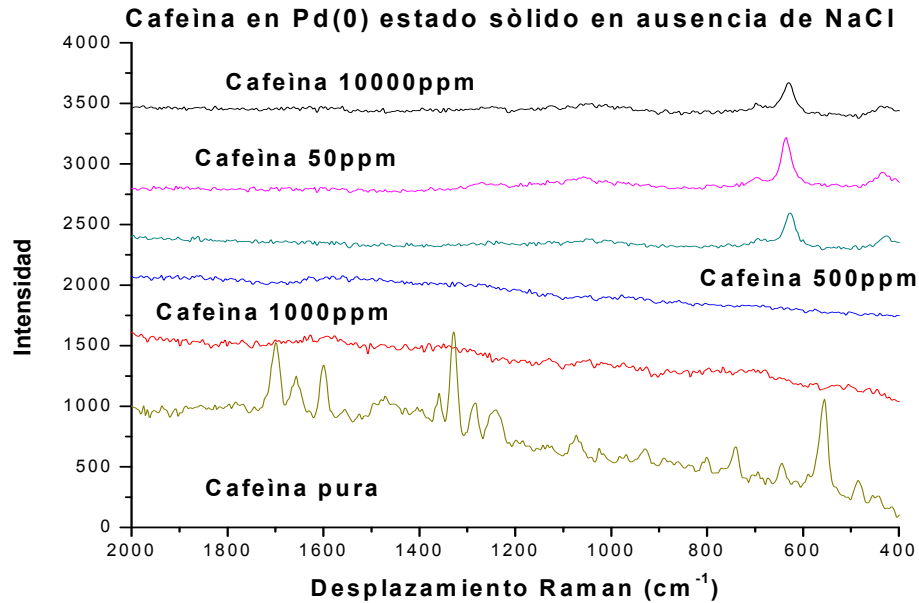


Gráfico 63. Cafeína en diferentes concentraciones con nanopartículas de Pd(0) estado sólido en ausencia de NaCl.

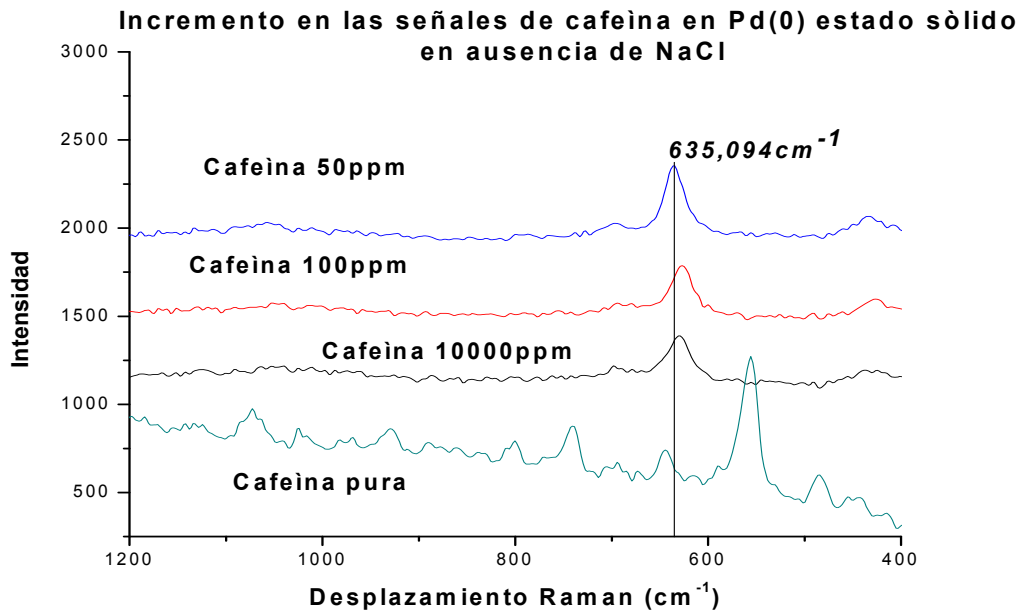


Gráfico 64. Incremento en las señales de cafeína en diferentes concentraciones con nanopartículas de Pd(0) estado sólido en ausencia de NaCl.

En los gráficos 62, 63 y 64 de cafeína con nanopartículas de Pd(0) estado sólido en presencia y ausencia de NaCl. Aparece una banda en 635.094 cm⁻¹, esta banda corresponde a la torsión del enlace **O=C-N** ($\delta_{O=C-N}$) de la cafeína [29], lo que

probablemente nos indique una interacción de esta parte de la molécula con las nanopartículas de paladio.

Piridina

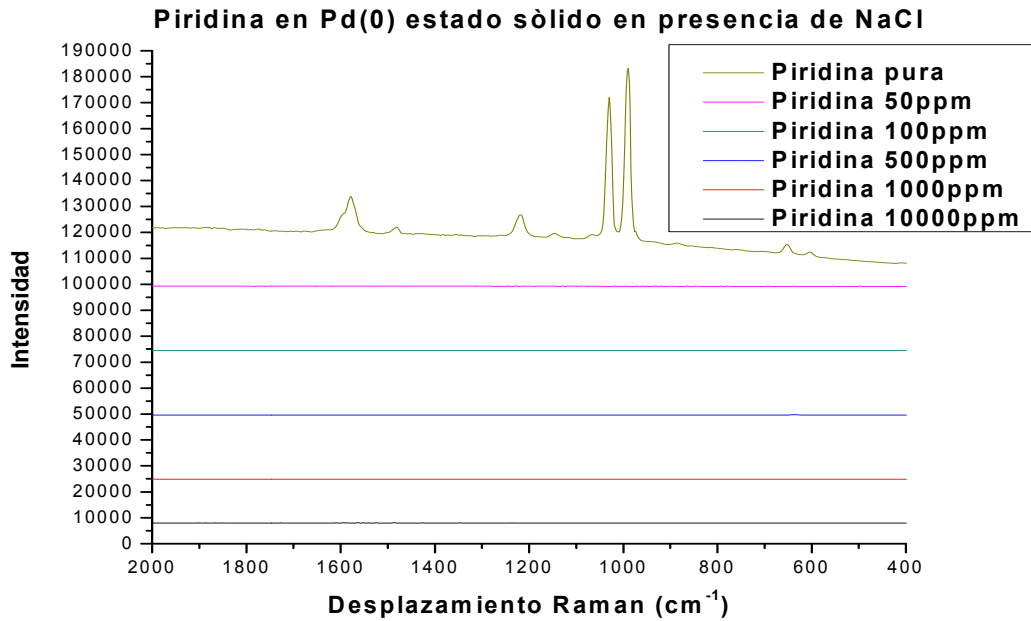


Gráfico 65. Piridina en diferentes concentraciones con nanopartículas de Pd(0) estado sólido en presencia de NaCl.

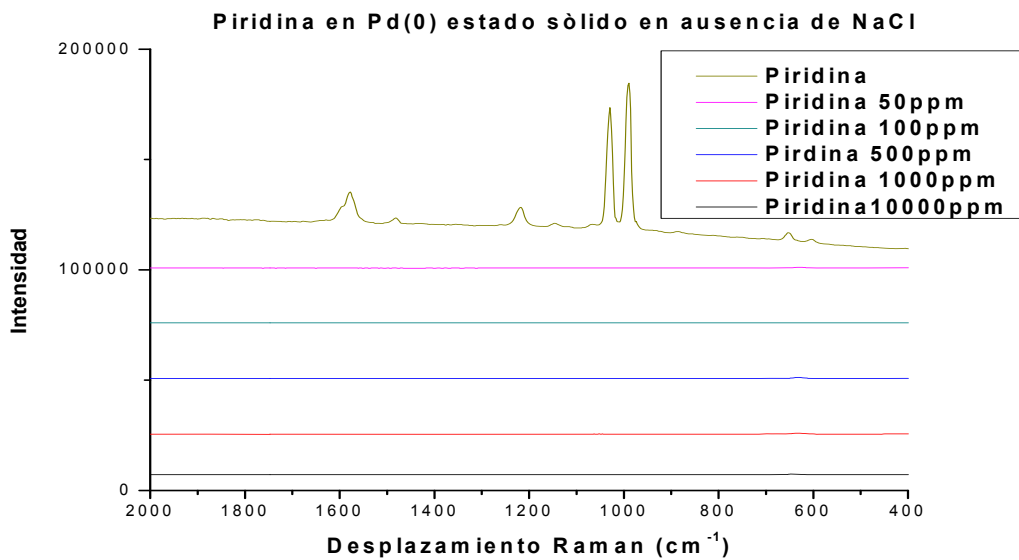


Gráfico 66. Piridina en diferentes concentraciones con nanopartículas de Pd(0) estado sólido en ausencia de NaCl.

En ninguno de los gráficos 66 y 67 se observan cambios importantes respecto al espectro de la piridina pura con las nanopartículas de paladio.

El efecto del NaCl no fue el esperado, en la mayoría de los casos parece que los iones cloruro (Cl^-) interferían en las mediciones. Esto es, los iones Cl^- presentes en la superficie metálica impiden que las moléculas del analito interactúen adecuadamente con el metal, esto ocurrió en los sistemas coloidales. En los sistemas preparados con el método libre de disolventes es diferente; en los gráficos 48, 51, 53, 59, 62 y 64, los incrementos en las señales -efecto SERS- sí se observaron en presencia de NaCl.

Sistemas soportados $\text{Ag}(0)/\text{TiO}_2$; $\text{Pd}(0)/\text{TiO}_2$; $\text{Ag}(0)\text{-Pd}(0)/\text{TiO}_2$; $\text{Pd}(0)\text{-Ag}(0)/\text{TiO}_2$

$\text{Pd}(0)/\text{TiO}_2$ Triazina

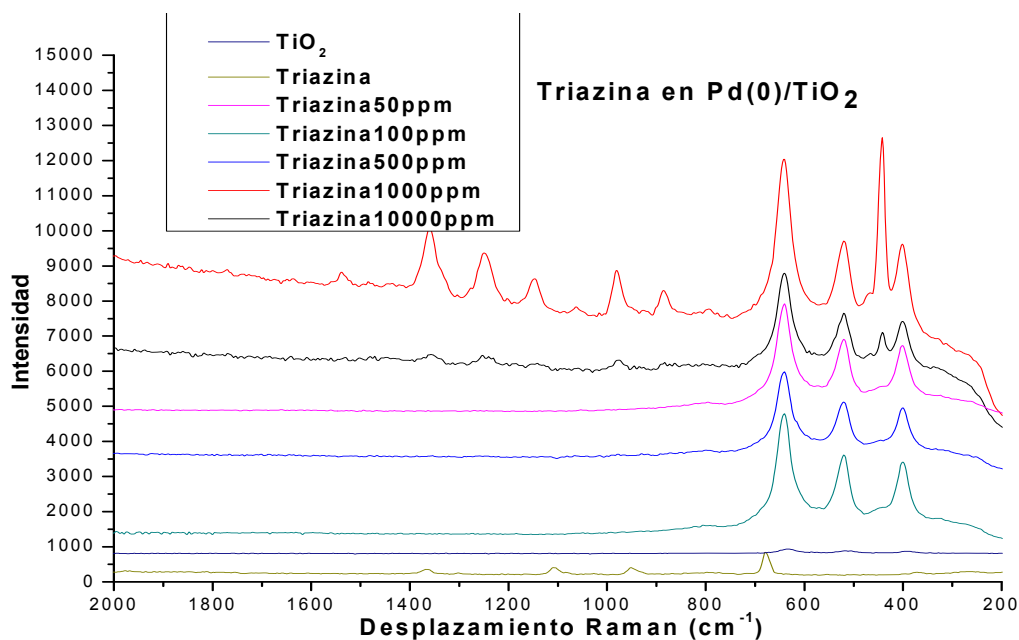


Gráfico 67. Triazina en diferentes concentraciones con nanopartículas soportadas de $\text{Pd}(0)/\text{TiO}_2$ estado sólido.

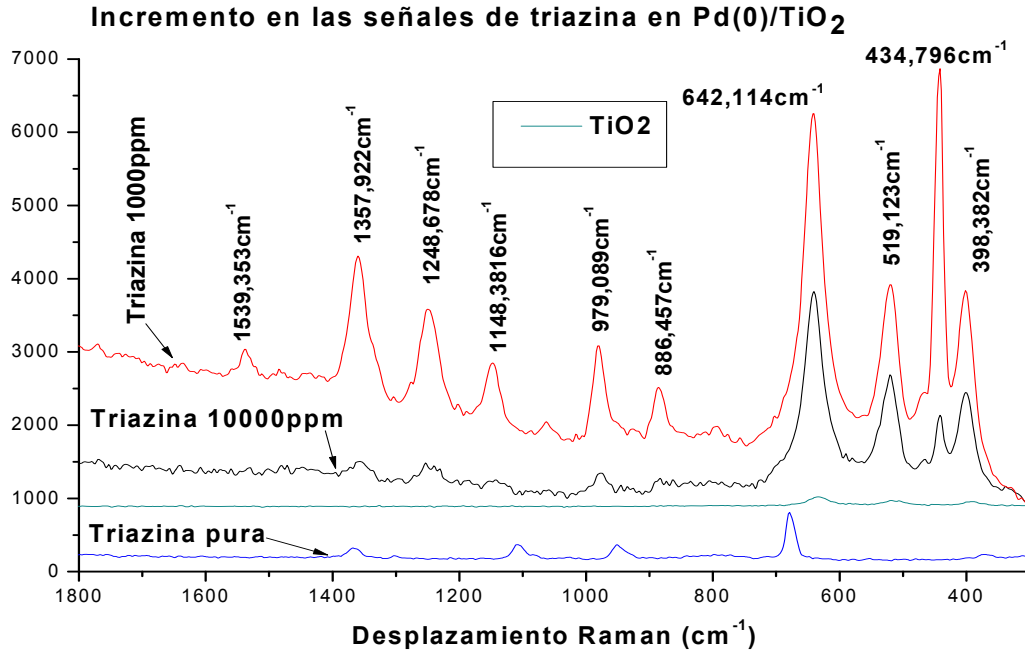


Gráfico 68. Incremento en las señales de triazina en concentraciones de 10000 ppm, 1000 ppm, así como de las señales de TiO₂ con nanopartículas soportadas de Pd(0)/TiO₂ estado sólido.

Los gráficos 67 y 68 muestran los espectros Raman de triazina con nanopartículas de paladio soportadas en óxido de titanio (Pd(0)TiO₂). Puede verse en el gráfico 68 el incremento de las señales de las muestras de triazina en concentraciones de 10000 ppm y 1000 ppm. Además en este gráfico se incluye el espectro Raman del óxido de paladio(II) (PdO) y el TiO₂ para comparar las bandas de estos óxidos con las bandas de los espectros Raman de las muestras de triazina. La banda de PdO no corresponde con alguna de las bandas de las muestras de triazina, sin embargo, si se puede observar el incremento en la intensidad de las bandas de TiO₂ que aparecen en; 642.11 cm^{-1} , 519.12 cm^{-1} y 398.38 cm^{-1} , y corresponden a los modos vibracionales del TiO₂ anatasa reportados por Ohsaka. T [32] y Sekya. T. [33] ν_1 , $\nu_2 + \nu_3$ y ν_4 , respectivamente. Se observa el incremento muy grande en la intensidad de la banda en 434.796 cm^{-1} la cual es similar a la banda que aparece en el gráfico 60 en 443.725 cm^{-1} , esta banda corresponde a la vibración del enlace S-metal (ν_{S-Pd}), la vibración en 979.089 cm^{-1} , corresponde al modo vibracional ν_3 del anillo aromático (ver anotaciones en el gráfico 60), la banda que aparece en 1151.47 cm^{-1} en el gráfico 60, en el gráfico 68 aparece en 1148.382 cm^{-1} y es más intensa –dos veces más intensa–, esta banda corresponde al modo ν_2 de la triazina. Los modos vibracionales ν_{12} (886.487 cm^{-1}), ν_7 (1539.353 cm^{-1}) y ν_4 (1357.922 cm^{-1}) de la triazina también pueden apreciarse.

Pd(0)/TiO₂ Cafeína

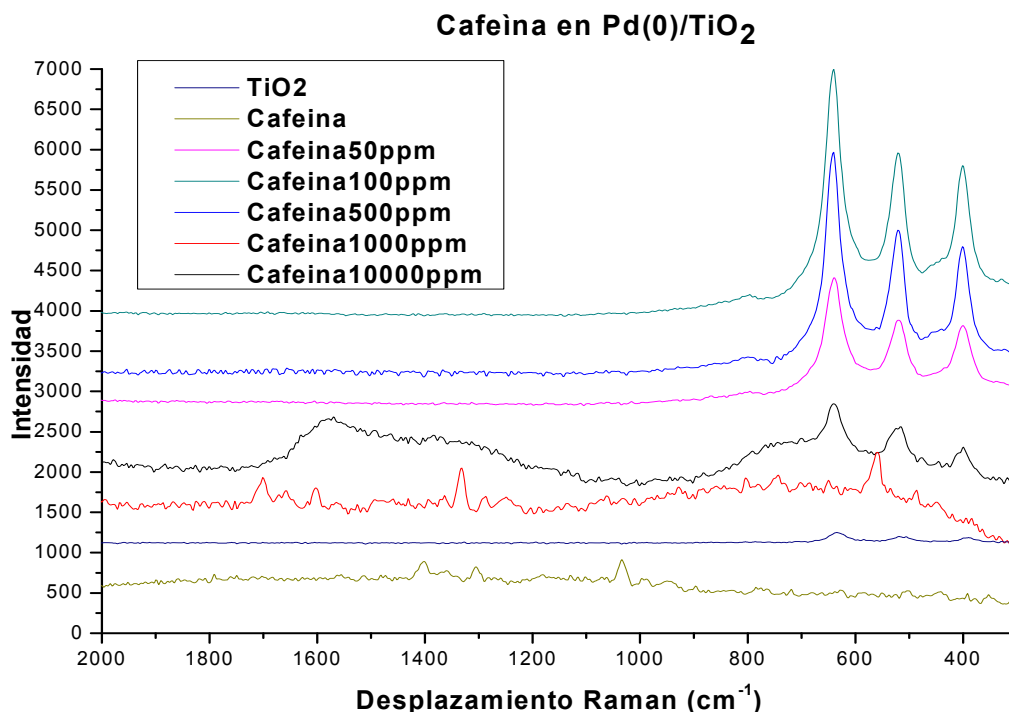


Gráfico 69. Cafeína en diferentes concentraciones con nanopartículas soportadas de Pd(0)/TiO₂ estado sólido.

En el gráfico 69, también se pueden apreciar los tres modos vibracionales del TiO₂, estos modos también se ven incrementados respecto al espectro del TiO₂ puro; sin observarse cambios importantes respecto al espectro de la cafeína pura, sin embargo, se observa el efecto SERS en el TiO₂.

El gráfico 70 muestra algo similar al gráfico 69, se estimó con el programa **OriginPro 8[®]** que el incremento de la intensidad con respecto a las bandas de la muestra cuya concentración es 10000 ppm y las bandas de TiO₂ puro es aproximadamente 2700 veces más grande. No se muestra el espectro de piridina pura, debido a que las bandas de este analito son tan intensas que no se pueden comparar con las bandas de las muestras con concentraciones de 10000 ppm a 50 ppm.

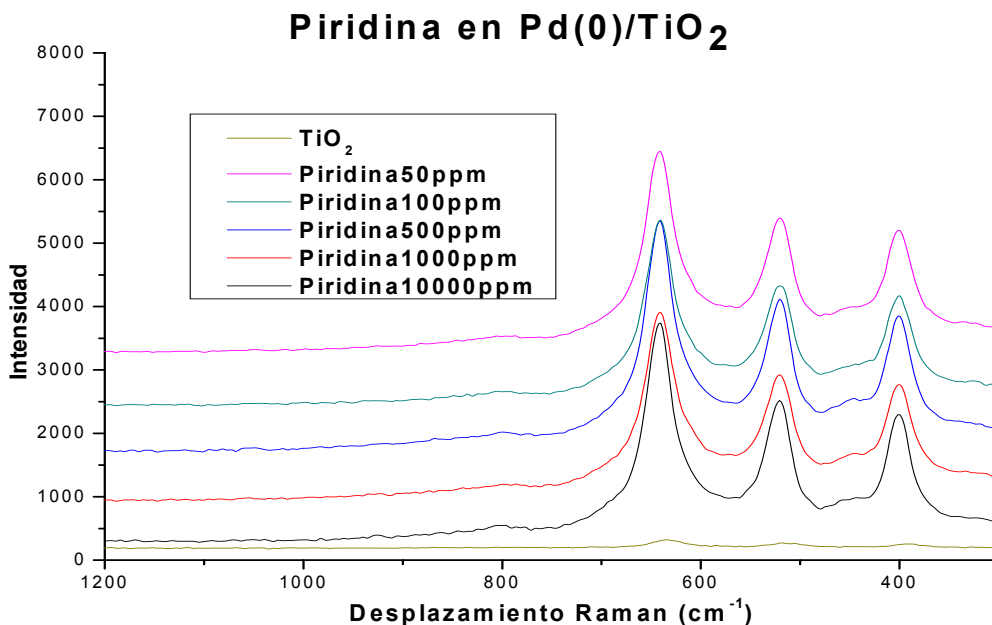


Gráfico 70. Piridina en diferentes concentraciones con nanopartículas soportadas de Pd(0)/TiO₂. Incremento en las señales de TiO₂.

El gráfico 71 muestra los espectros de triazina en concentraciones de 10000 ppm a 50 ppm con nanopartículas soportadas de plata en óxido de titanio -Ag(0)TiO₂-, otra vez se aprecia el incremento en las señales de TiO₂. También se aprecia el incremento en las señales de la muestra de triazina en concentración de 10000 ppm (*gráfico 72*). Por otro lado, se pueden observar los incrementos de las señales de triazina que corresponden a los modos vibracionales mostrados en los gráficos 60 y 68. Al comparar la gráfica 72 con la gráfica 68 con el programa **OriginPro 8**[®], se observa que la banda que aparece en 434.796 cm⁻¹ es dos veces mayor a la banda que aparece en 442.252 cm⁻¹ y que corresponde a la vibración del enlace **S-metal**, basándose en la intensidad de las señales, se puede decir en que este caso la interacción de Ag(0) con los grupos tio de la molécula de triazina es menos fuerte que la interacción de Pd(0) con los grupos tio de la triazina. Las demás bandas corresponden a los modos vibracionales de la triazina que ya se mencionaron en los gráficos 60 y 68.

Ag(0)/TiO₂ Triazina

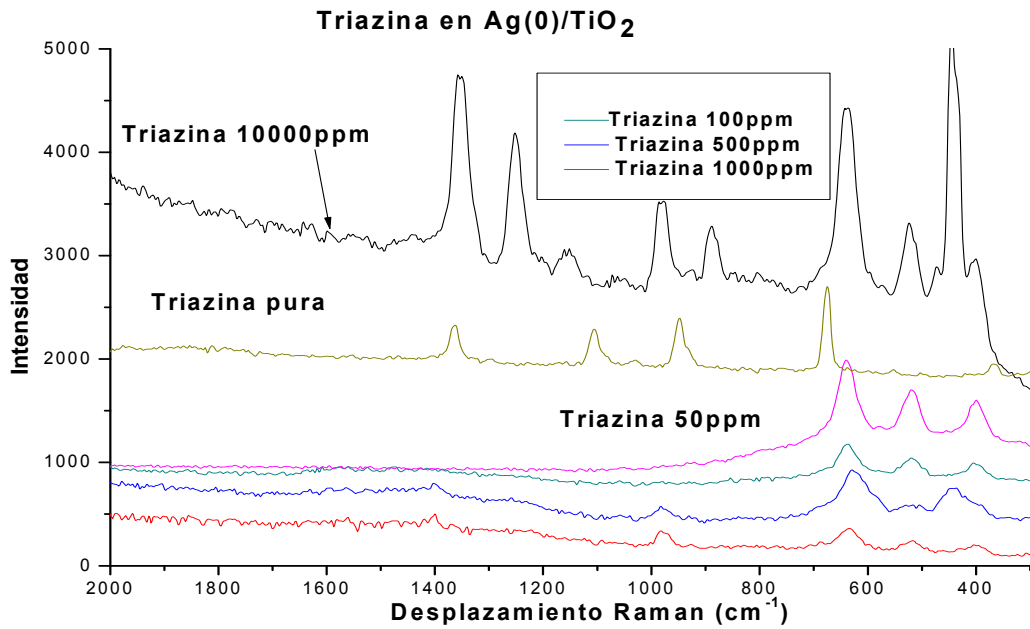


Gráfico 71. Triazina en diferentes concentraciones con nanopartículas soportadas de Ag(0)/TiO₂.

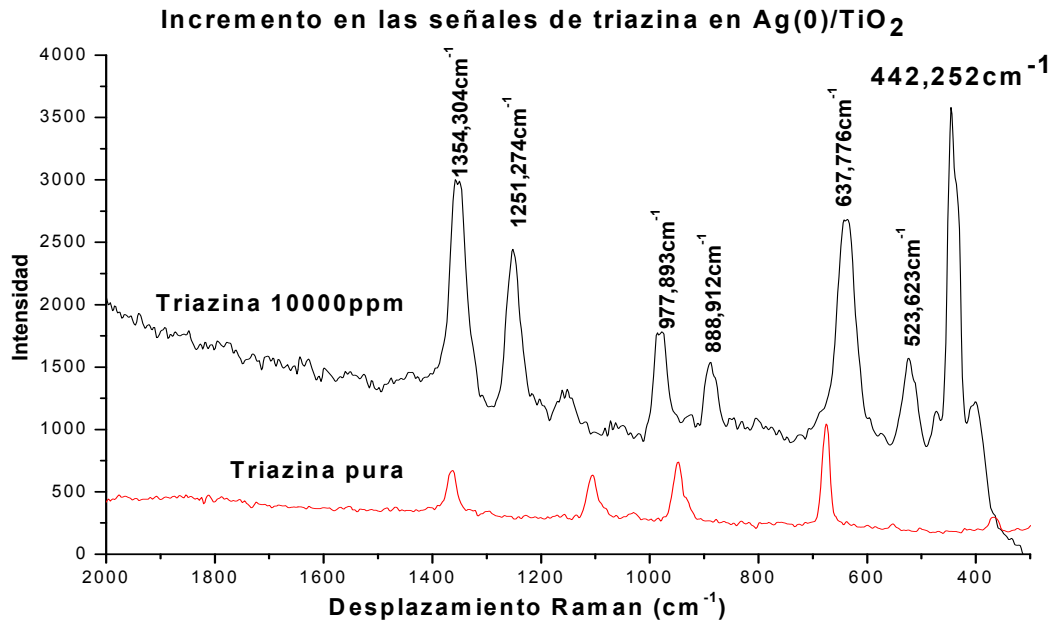


Gráfico 72. Incremento en las señales de triazina en concentración de 10000 ppm con nanopartículas soportadas de Ag(0)/TiO₂.

Ag(0)/TiO₂ Cafeína

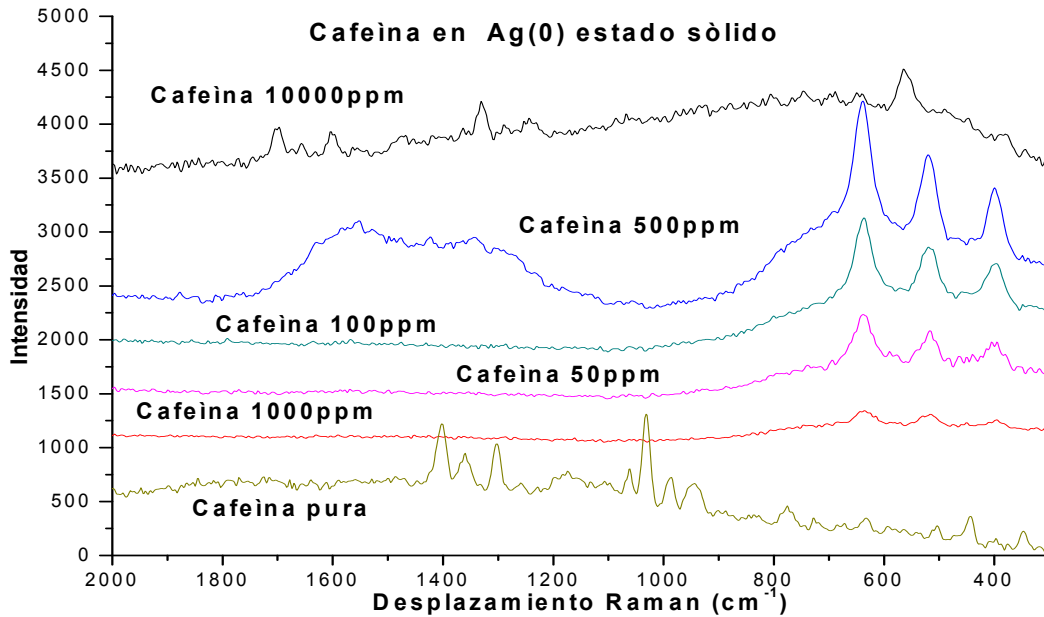


Gráfico 73. Cafeína en diferentes concentraciones con nanopartículas soportadas de Ag(0)/TiO₂.

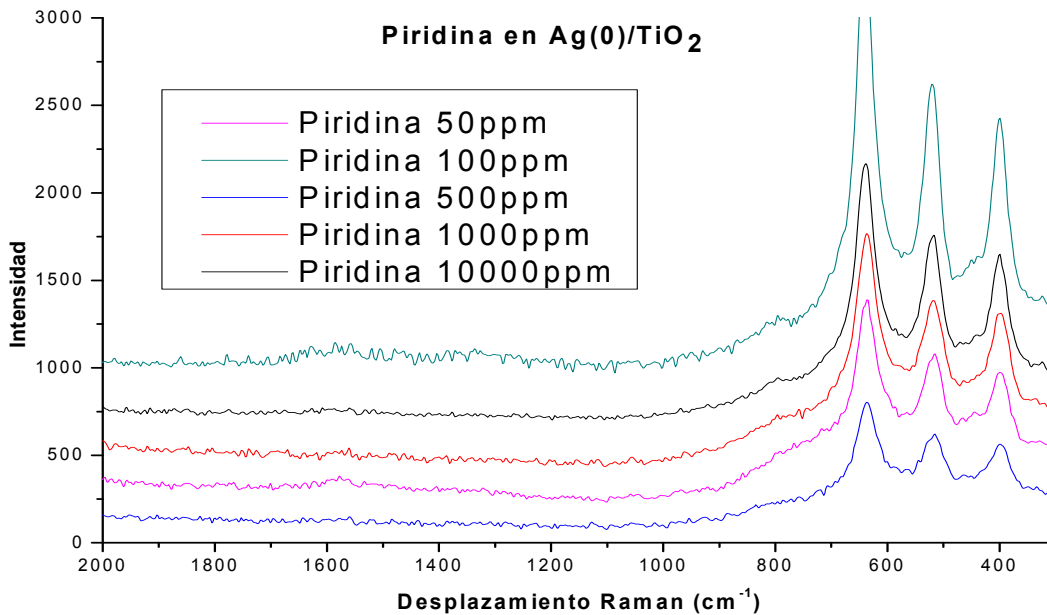


Gráfico 74. Piridina en diferentes concentraciones con nanopartículas soportadas de Ag(0)/TiO₂. Incremento en las señales de TiO₂.

Los gráficos 73 y 74 muestran los espectros de cafeína y piridina en diferentes concentraciones de nanopartículas de plata soportadas sobre óxido de titanio -Ag(0)TiO₂-, no apreciándose cambios importantes en el gráfico 73 de cafeína. En el gráfico 70

tampoco se observan cambios importantes respecto al espectro de la piridina pura, pero si se observa el incremento en las señales de TiO_2 .

Ag(0)-Pd(0)/TiO₂ Triazina

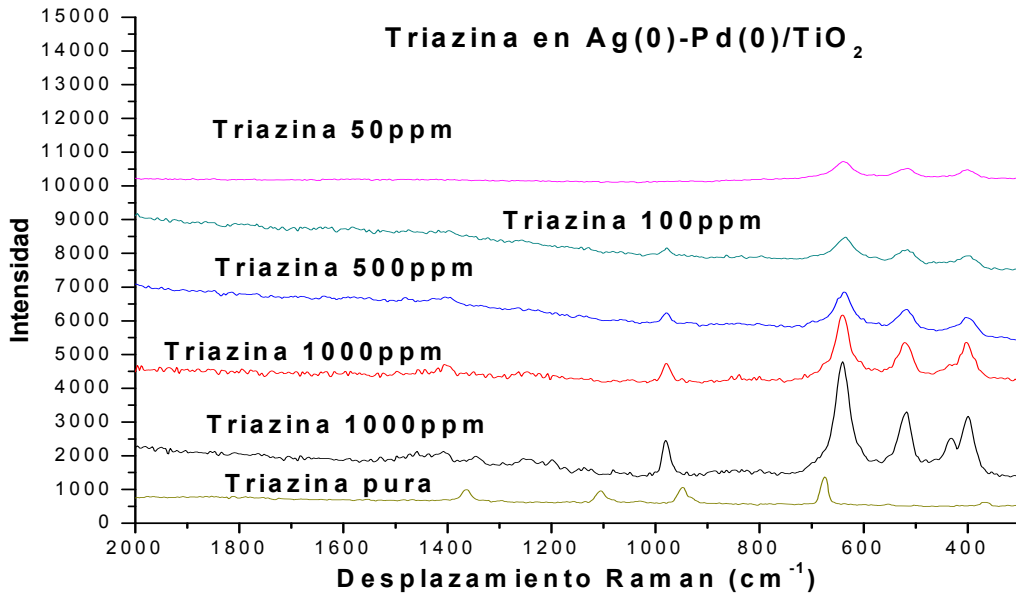


Gráfico 75. Triazina en diferentes concentraciones con nanopartículas soportadas de Ag(0)-Pd(0)/TiO₂.

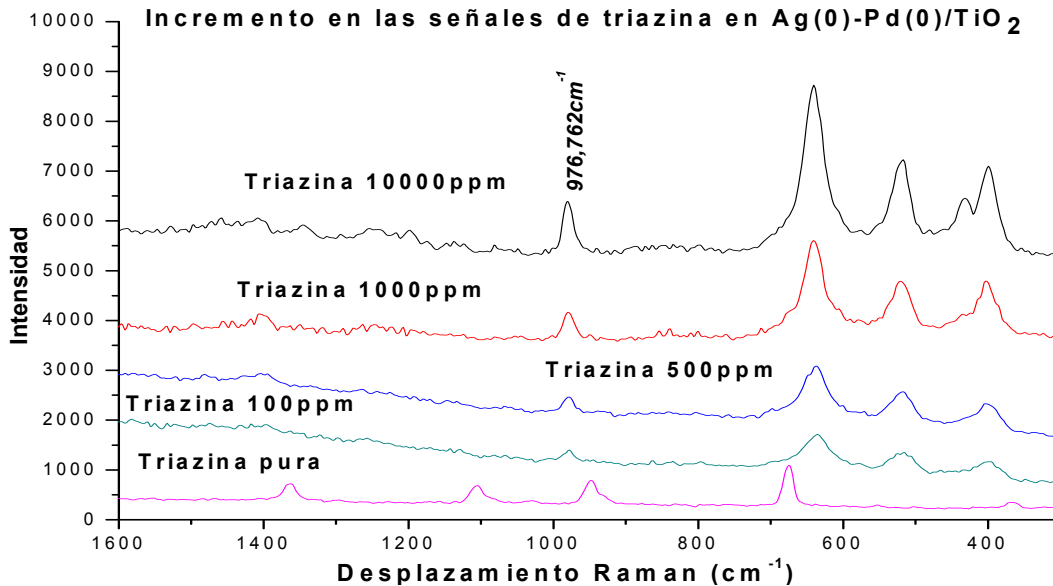


Gráfico 76. Incremento en las señales de triazina en diferentes concentraciones con nanopartículas soportadas de Ag(0)-Pd(0)/TiO₂.

En el gráfico 76 se detecta el incremento en las señales de triazina en una concentración de 10000 ppm con nanopartículas soportadas de plata sobre óxido de

titanio -Ag(0)TiO₂-; la banda que aparece en 976.762 cm⁻¹ corresponde al modo vibracional ν_3 mostrado en la grafica 60. También se observa la banda en 442.252 cm⁻¹ que corresponde a la vibración del enlace **S-Metal**.

Ag(0)-Pd(0)/TiO₂ Cafeína

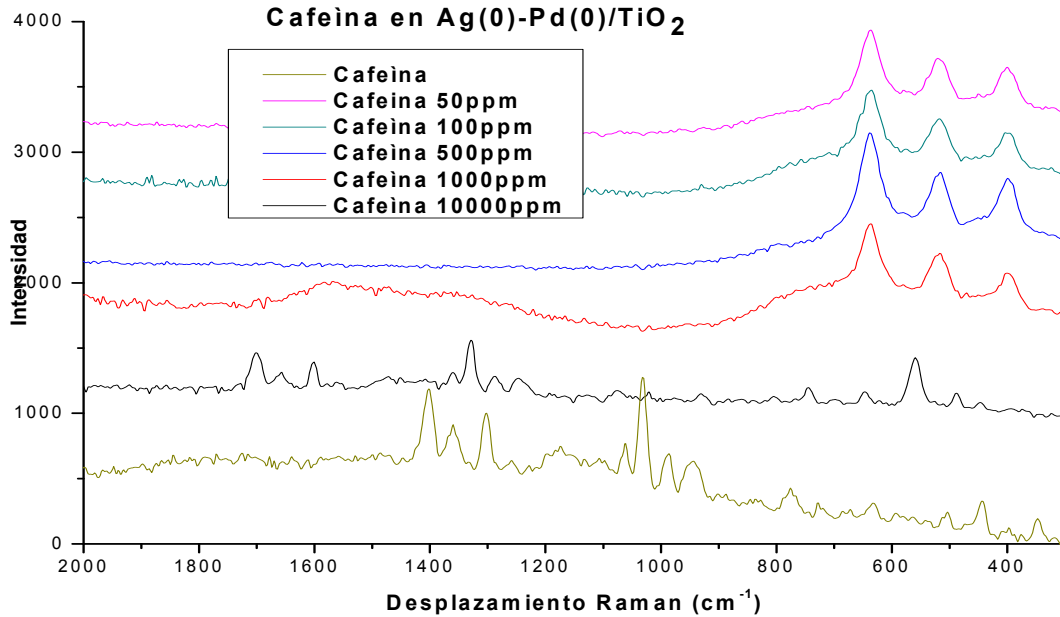


Gráfico 77. Comparativo de cafeína en diferentes concentraciones con nanopartículas soportadas de Ag(0)-Pd(0)/TiO₂.

En el gráfico 77 no se observan cambios importantes respecto a los espectros del analito puro.

Ag(0)-Pd(0)/TiO₂ Piridina

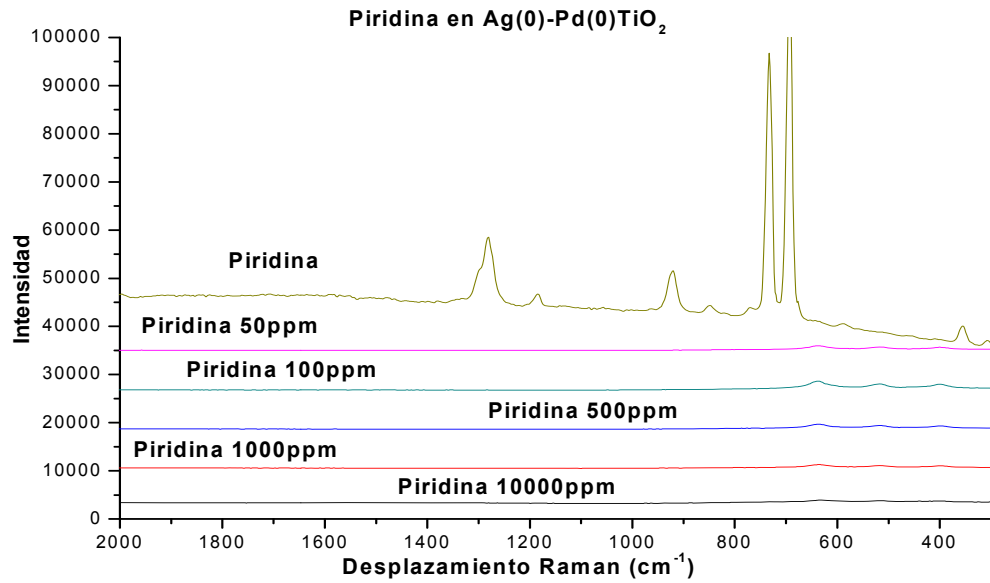


Gráfico 78. Piridina en diferentes concentraciones con nanopartículas soportadas de Ag(0)-Pd(0)/TiO₂.

En el gráfico 78 no se observan cambios importantes en cuanto al incremento en las señales del analito con la presencia de las nanopartículas soportadas de plata-paladio.

Triazina en Pd(0)-Ag(0)/TiO₂

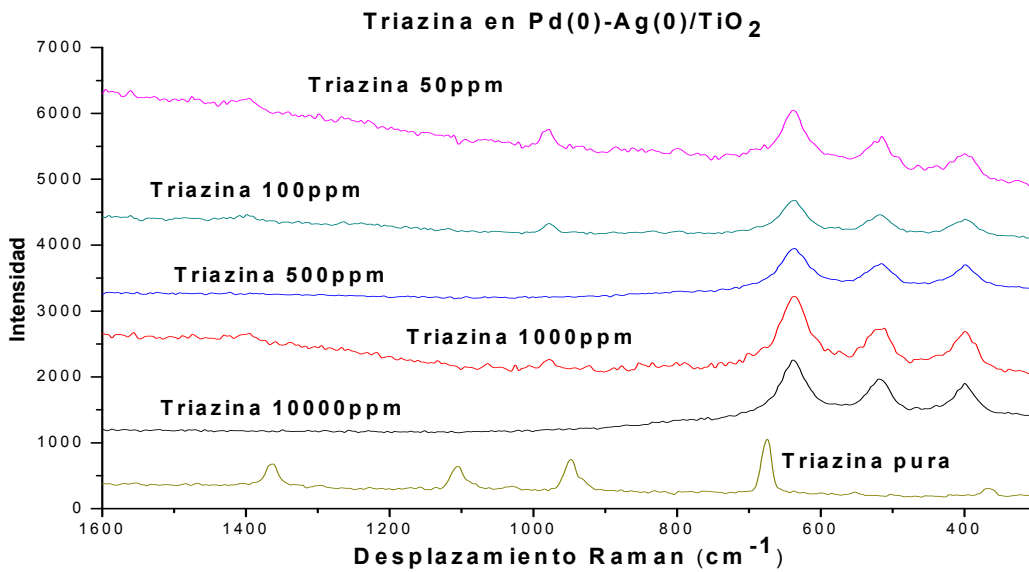


Gráfico 79. Triazina en diferentes concentraciones con nanopartículas bimetálicas soportadas Pd(0)-Ag(0)/TiO₂.

En el gráfico 79 no se observan cambios importantes de la influencia de las nanopartículas bimetálicas soportadas en el incremento de las señales Raman de la triazina.

Cafeína en Pd(0)-Ag(0)/TiO₂

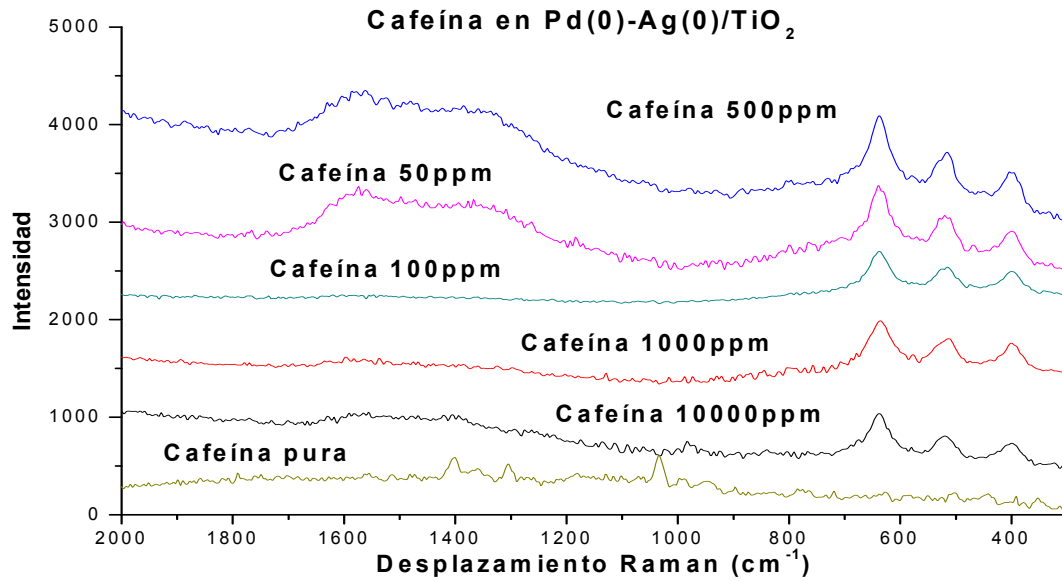


Gráfico 80. Cafeína en diferentes concentraciones con nanopartículas bimetálicas soportadas de Pd(0)-Ag(0)/TiO₂.

En el gráfico 80, no se observan cambios importantes, respecto al incremento de las señales en el espectro Raman de la cafeína pura.

Piridina en Pd(0)-Ag(0)/TiO₂

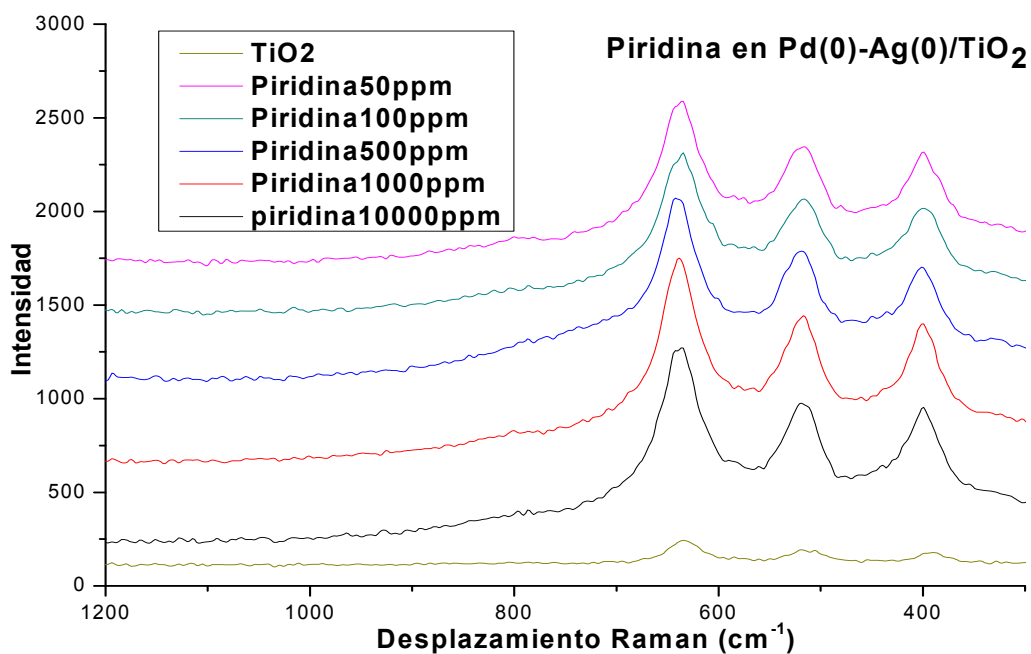


Gráfico 81. Piridina en diferentes concentraciones con nanopartículas bimetálicas soportadas de Pd(0)-Ag(0)/TiO₂.

En el gráfico 81 se muestran los espectros de piridina en diferentes concentraciones con nanopartículas bimetálicas de paladio-plata soportadas en óxido de titanio -Pd(0)-Ag(0)TiO₂-, donde se puede observar que las bandas que corresponden a los modos vibracionales de TiO₂ son mas intensas si las comparamos con el espectro TiO₂ en fase anatasa puro.

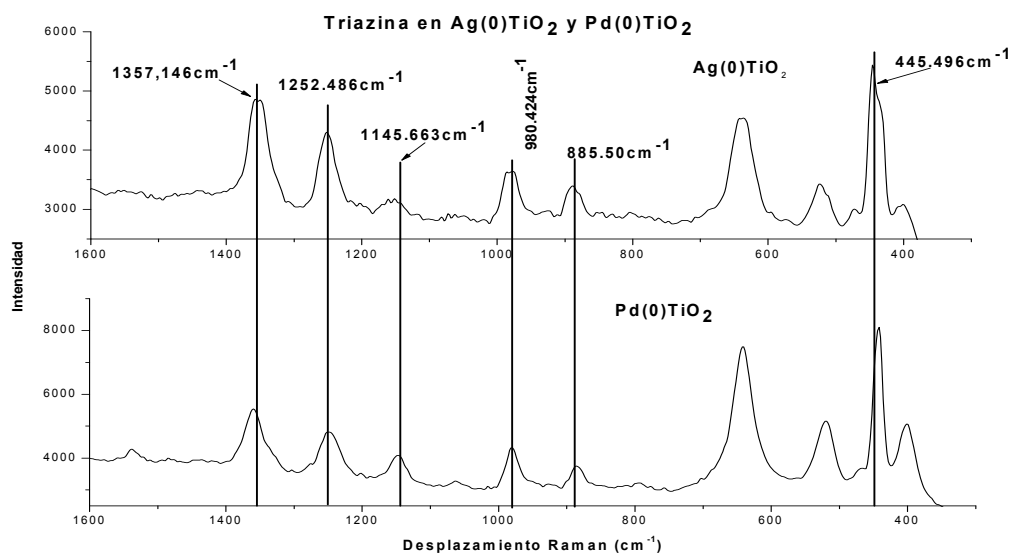


Gráfico 82. Comparativo triazina en diferentes concentraciones con nanopartículas bimetálicas de Pd(0) y Ag(0) en TiO₂.

Los mejores resultados se observaron en los sistemas soportados en TiO₂ –anatasa-, esto puede deberse a que estos sistemas favorecen la absorción de los analitos por la porosidad de estos sistemas a nivel macroscópico [20]. Otro factor que puede estar contribuyendo, es la afinidad de algunos grupos funcionales de las moléculas a analizar con los metales empleados para incrementar las señales Raman, en este caso paladio y plata. Lo que explicaría por qué los mejores resultados se obtuvieron con la triazina (ácido tritocianúrico trisódico), esta molécula tiene tres grupos tio (-SH) con un par de electrones libre, esto aumenta la afinidad de esta molécula por el paladio en primera instancia y por plata en segundo término. Los resultados obtenidos coinciden, en cuanto a los incrementos obtenidos en las señales –efecto SERS- de triazina con un incremento mayor de la banda que corresponde a la vibración del enlace **S-Metal** (de 430 cm⁻¹ a 440 cm⁻¹) (gráfico 82). Se puede decir que esta unión esta relacionada al fenómeno observado.

A continuación se muestra una tabla comparativa de algunos métodos de síntesis de nanopartículas bimetalicas reportados en la literatura, así como de los tamaños obtenidos. En la literatura se ha reportado el empleo de estos sistemas nanoparticulados principalmente en catálisis heterogénea, en la oxidación de CO a CO₂ a baja temperatura –menor o igual a 150°C-. Pergolese. *et al* [20] y Zhong L. *et al* [35] reportan incrementos en las señales de muestras de 4-nitrobenzonitrilo y ácido *p*-hidroxibenzoico, con la desaparición de las señales que se encuentran en la región de los grupos nitro del 4-nitro benzonitrilo, y la aparición de bandas en la región asignada para los grupos amino, lo cual habla de una reacción de reducción [20]. Los incrementos de las señales son veinte veces más grandes que los espectros Raman de los analitos puros. No hay reportes para cafeína y triazina en la literatura.

Referencia	Tamaño de nanopartículas (nm)/ Método	Actividad SERS	Incremento
Sampath. S <i>et. al</i> [26]	3.2 nm Ag(0)-Pd(0) coloidal soportado en SiO ₂	No aplica	No aplica Presentan actividad catalítica –oxida CO a CO ₂ a baja temperatura-
Remita. H <i>et. al</i> [13]	5 nm cúmulos de Ag(0)-Pd(0) radiólisis	No aplica	No aplica
Pergolese. B <i>et. al</i> [20]	50 nm Ag(0)-Pd(0) coloidal soportadas en cuarzo	Actividad SERS en NBN ¹ y NPC ²	Hasta veinte veces más intenso que los espectros Raman originales. Presenta actividad catalítica reduciendo el grupo nitro de estas moléculas
Liang. S <i>et. al</i> [34]	150 nm cúmulos de Pd(0)/TiO ₂ método coloidal	No aplica	Actividad catalítica oxida CO a CO ₂
Zhao L <i>et. al</i> [35]	Ag(0) 60 nm reducción química Ag(0) 25 nm ablación láser a 532 nm Ag(0) 12 nm ablación láser a 248 nm	Actividad SERS PHBA ³	20 veces más intenso que el espectro Raman original

Nosotros (Síntesis de nanopartículas bimetalicas Ag(0)-Pd(0))	Ag(0), Pd(0), Pd(0)-Ag(0), Ag(0)-Pd(0) soportados y no soportados en TiO ₂ método coloidal y estado sólido. Cúmulos de 3 nm a 12 nm	Actividad SERS en cafeína, TiO ₂ y acido tritiocianúrico trisódico	Hasta 60 veces más para triazina, 10 veces para cafeína y 2700 veces más en TiO ₂ . Comparados con los espectros de los analitos puros
---	--	---	---

- 1.- 4-nitrobenzonitrile.
- 2.- 4-nitro-3-pirazole carboxylic acid.
- 3.- Parahydroxybenzoic acid.

4. Conclusiones

- ✓ En este trabajo he presentado un método de síntesis de nanopartículas diferente al método coloidal. La característica principal de este método de síntesis de nanopartículas es que no necesita estabilizantes, disolventes ni condiciones especiales para su preparación.
- ✓ De acuerdo a los resultados obtenidos por difracción de rayos X se puede afirmar que se han obtenido nanopartículas de una aleación Pd(0)Ag(0). Las imágenes obtenidas a través de HRTEM confirman los resultados de difracción de rayos X y muestran que las nanopartículas obtenidas son del tipo *core-shell*.
- ✓ En el método libre de disolventes no es fácil controlar el tamaño de la nanopartículas obtenidas, ni tampoco su composición, pues en algunas imágenes se observa la presencia de partículas de Pd(0) aisladas.
- ✓ Se lograron sintetizar nanopartículas de los metales y las aleaciones de los metales soportadas en TiO₂ –anatasa- estos sistemas forman cúmulos de esferas de aproximadamente 3.5 nm.
- ✓ Los coloides metálicos a los que se les agregó NaCl, no presentaron el incremento esperado, al parecer, en la mayoría de los casos los iones cloruro (Cl⁻) interferían en las mediciones.
- ✓ En los sistemas preparados con el método libre de disolventes si se observaron incrementos en las señales -efecto SERS- en presencia de NaCl.
- ✓ Los mejores resultados en cuanto al efecto SERS, se observaron en los sistemas soportados en TiO₂ –anatasa-, esto puede deberse a que estos sistemas favorecen la absorción de los analitos por la porosidad de estos sistemas a nivel macroscópico, aunados a una importante interacción entre las nanopartículas metálicas de paladio y plata con los grupos funcionales de los analitos en los que se observó el incremento en las señales Raman.
- ✓ En este trabajo los grupos funcionales polares estuvieron involucrados en la observación del efecto SERS, así como la forma y la superficie de las nanopartículas.
- ✓ Al preparar nanopartículas por mecano-síntesis se pretendió que las nanopartículas obtenidas por este método tuviesen una superficie de contacto muy grande en comparación con las nanopartículas obtenidas por el método coloidal, sin embargo resulto mejor un método intermedio, es decir, preparar los sistemas coloidales para luego soportarlos en otro material que fuese muy poroso y que tuviese grupos polares que pudiesen interactuar con las nanopartículas metálicas y de esta manera fijarlas. Al ocurrir esto, también se observaron incrementos en la intensidad de las bandas que corresponden a los modos vibracionales de TiO₂.
- ✓ Los mejores resultados en cuanto al incremento en las señales Raman, se obtuvieron soportando los metales individualmente -Ag(0) en TiO₂ ó Pd(0) en TiO₂-.

En el método coloidal, los mejores resultados se obtuvieron con Ag(0) en ausencia de NaCl.

- ✓ En el caso de la piridina, otro analito que se estudio en este trabajo. No se obtuvo más que un resultado (gráfico 13), un ligero incremento en la banda que aparece en 644.97 cm^{-1} , esta banda puede deberse a la interacción del par electrónico del nitrógeno de la piridina con las partículas bimetálicas, sin embargo, no se ha reportado la correspondencia de dicha banda.

5. Desarrollo experimental

Instrumentos, disolventes y reactivos

5.1. Instrumentos

- Espectrofotómetro de absorción electrónica en la región ultravioleta visible, *Ocean optics*®, USB 2000 miniature fiber glass optics.
- Equipo Raman *Nicolet Almega XR*, dispersive Raman, *THERMO electron corporation*®. Las muestras fueron enfocadas con una lente de 10 x 0.25.
- Microscopio electrónico de alta resolución (HRTEM), JEOL 200F operado a 200kV.

5.1.2. Disolventes

- Agua destilada.
- Acetona (capillary GC grade, ≥99.9% (Fluka)).
- Piridina anhidra (99.8% (Sigma-Aldrich))

5.1.3. Reactivos

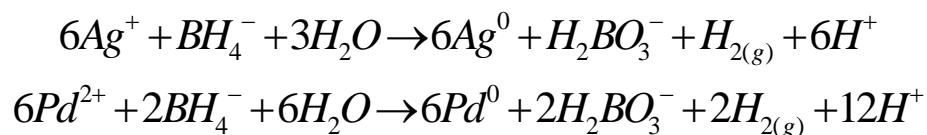
- Cloruro de paladio (II) PdCl₂ (Sigma-Aldrich pureza 98%).
- Nitrato de plata AgNO₃ (Sigma-Aldrich pureza 99.9%).
- Pd(CH₃CN)₂Cl₂ (sintetizado en nuestro laboratorio).
- NaBH₄ (Sigma-Aldrich pureza 99.9%).
- Cafeína (Sigma-Aldrich pureza 98%).
- Ácido tritiocianúrico trisódico (Sigma-Aldrich pureza 99%).

5.2.1. Síntesis de los sistemas nanoparticulados obtenidos.

En esta sección se describen brevemente las técnicas empleadas en la síntesis de los nanosistemas obtenidos.

5.2.2. Síntesis de nanopartículas de Ag(0), Pd(0), Ag(0)-Pd(0), Pd(0)-Ag(0), Ag(0)/TiO₂, Pd(0)/TiO₂, Ag(0)-Pd(0)/TiO₂ y Pd(0)-Ag(0)/TiO₂

Reacciones



5.2.3. Síntesis de las nanopartículas en ausencia de disolventes

Preparación de nanocompositos bimetálicos Pd(0)-Ag(0) síntesis libre de disolventes

Se pesan (0.282 mmol) 0.05 g de PdCl₂ y 0.042 g (0.247 mmol) de AgNO₃, se mezclan y se trituran ambas sales en un mortero de ágata hasta que la apariencia de la mezcla sea homogénea. Una vez obtenida esta mezcla se adicionan 0.03 g (0.793 mmol) de NaBH₄, dentro de una campana de extracción, se trituran y mezclan bien. Se observa un cambio de color mientras transcurre la reacción, de polvo rojizo a polvo café oscuro, con un tiempo de reacción de 45 minutos. Una vez que ha transcurrido este tiempo, la mezcla se lava con agua siguiendo este orden: a un vaso de precipitados con 10 mL de agua destilada, se le añade poco a poco la mezcla obtenida, para evitar que el NaBH₄ sobrante reaccione violentamente con el agua. Se observa nuevamente un cambio en la mezcla; de un polvo café oscuro, a un polvo negruzco con brillo metálico, una parte de esta muestra se disuelve en agua. La mezcla anterior se centrifuga y se decanta tres veces (3,000 rpm por 7 min). Por último, el exceso de agua se elimina agregando 5 mL de acetona, se centrifuga y decanta dos veces, se deja secar en una estufa a 60 °C durante 4 horas, obteniéndose un sólido negro metálico como el que se muestra en la figura 18.



Figura 18. Composito Ag(0)Pd(0) ó Pd(0)Ag(0) método libre de disolventes.

5.2.4. Dispersión coloidal

Preparación de dispersión coloidal de Ag(0)

Reacción

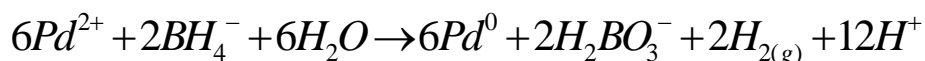


Se pesan 0.0005 g (2.94×10^{-3} mmol) de AgNO_3 y se disuelven en 10 mL de H_2O (Ag : 1.47×10^{-4} M), se pesan 0.001 g (0.026 mmol) de NaBH_4 , y se disuelven en 10 mL de H_2O (hielo). La disolución de NaBH_4 debe usarse inmediatamente.

Se añade gota a gota la disolución de AgNO_3 a la disolución de NaBH_4 recién preparada con agitación, hasta observar la desaparición de burbujas de H_2 . La dispersión obtenida es de color ámbar, con un máximo de absorción en 378 nm.

Preparación de dispersión coloidal de Pd(0)

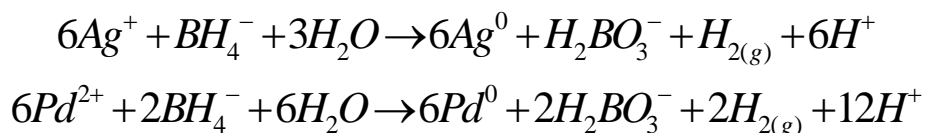
Reacción



Se disuelven 0.0005 g (1.93×10^{-3} mmol) de $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{Cl}_2$ en 10 mL de H_2O destilada. Siguiendo el procedimiento descrito para la preparación de la dispersión de $\text{Ag}(0)$, se añade la disolución de $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{Cl}_2$ a la disolución de NaBH_4 (Pd : 1×10^{-4} M). La reacción concluye cuando se deja de observar la aparición de burbujas de H_2 . La dispersión obtenida es de color café oscuro. Y el máximo de absorción se encuentra localizado en 363 nm.

Preparación de nanocompositos bimetálicos Pd(0)-Ag(0), Ag(0)-Pd(0)

Dispersión coloidal de Ag(0)-Pd(0) (Ag/Pd)



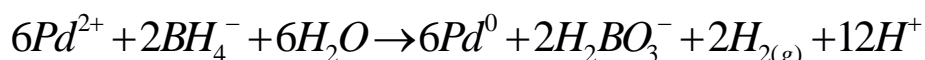
Se pesan 0.003 g (0.017 mmol) de AgNO_3 (Ag^+ 3.89×10^{-4} M) y se disuelven en 10 mL de H_2O , a esta disolución se le llamará disolución (A) de ahora en adelante. Se pesan 0.01 g (0.26 mmol) de NaBH_4 y se disuelven en 10 mL de H_2O –hielo–; a esta disolución se le llamará disolución (B) de ahora en adelante. Se agrega gota a gota la disolución (A) a la disolución (B) y a esta nueva disolución, la llamaremos disolución (AB); ésta se deja reaccionar durante 10 minutos en agitación, a temperatura ambiente. Se pesan 0.001g (3.85×10^{-3} mmol) de $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{Cl}_2$ – soluble en H_2O –, y se disuelve en 10 mL de H_2O ; a esta disolución se le llamara disolución (C) de ahora en adelante. La disolución (C) es añadida gota a gota con agitación vigorosa a la disolución (AB); la cual tiene NaBH_4 en exceso. Se deja reaccionar hasta observar la desaparición de burbujas de H_2 , la dispersión obtenida es de color ámbar (Figura 19).



Figura 19. Coloide Ag(0)Pd(0).

Dispersión coloidal de Pd(0)-Ag(0)

(Pd/Ag)



Se pesan 0.0014g (2.50×10^{-3} mmol) de $Pd(CH_3CN)_2Cl_2$ y se disuelven en 10 mL de H_2O ; se denominara disolución (A') de ahora en adelante. Se pesan 0.003g (0.018 mmol) de $AgNO_3$ y se disuelven en 10 mL de H_2O ; esta nueva disolución se denominara disolución (B'). Se disuelven 0.01g (0.264 mmol) de $NaBH_4$ en 10 mL de H_2O –hielo-; esta nueva disolución se llamará disolución (C') de ahora en adelante. Se agrega gota a gota la disolución (A') a la disolución (C') y esta nueva disolución, se nombrará disolución (A'C') de ahora en adelante; después de 10 minutos en agitación vigorosa se añade gota a gota la disolución (B') hasta observar la desaparición de burbujas de H_2 . La dispersión obtenida es de color verde oscuro –casi negro- (Figura 20).



Figura 20. Coloide Pd(0)Ag(0).

Preparación de sistemas soportados Pd(0)-Ag(0)/TiO₂; Ag(0)-Pd(0)/TiO₂; Pd(0)/TiO₂; Ag(0)/TiO₂.

Para cada uno de estos sistemas se siguen los métodos antes descritos para la preparación de los coloides; una vez obtenidos estos coloides, se agregan 0.05 g (0.626 mmol) de TiO_2 a cada dispersión coloidal, se forma una suspensión que se deja reposar durante todo un día, para que se evapore el disolvente sobrante. Una vez que ha transcurrido este tiempo, se centrifugan las suspensiones durante cinco minutos a 3,000 rpm y después se decantan los sólidos y se dejan secar durante un día en una estufa a temperatura constante de 98°C. Cada una de estos compositos tiene un color muy parecido a la dispersión coloidal de la cual proviene (Figura 21).

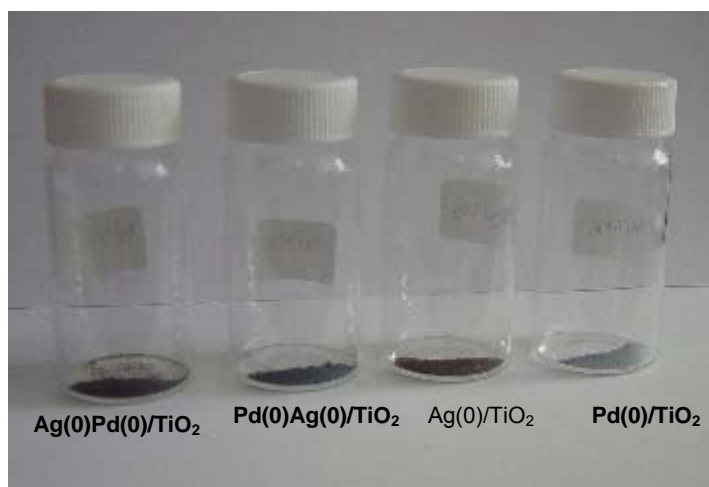


Figura 21. Fotografía de los sistemas soportados

Preparación de las muestras a medir en equipo Raman.

Para los sistemas coloidales el procedimiento es el siguiente: Se toma 1 mL de coloide y se le añade 1mL de disolución de analito –piridina, triazina o cafeína-. Se deja reposar durante 1 hora. En aquellas muestras coloidales que se midieron en presencia de NaCl, se añadieron, 0.2 mL de una disolución de NaCl [0.01 M]. Las mediciones se llevaron a cabo en un equipo Raman, **Nicolet Almega XR**, *Dispersive Raman*, **THERMO electron corporation**. Potencia de operación del láser 100%, lente 10 x 0,25.

6.0 Bibliografía

- [1] Daniel. M, Astruc, D., **Chem. Rev.**, **2004**, **104**, 293-346.
- [2] D. J. Barber and I. C. Freestone, **Archaeometry**, **1990**, **32**, 33.
- [3] G. L. Hornyak, C. J. Patrissi, E. B. Oberhauser, C. R. Martin, J. C. Valmalette, L. Lemaire, J. Dutta and H. Hofmann, **Nanostruct. Mater**, **1997**, **9**, 571.
- [4] **Encyclopedia of Physical Sciences and Technology**, Inorganic chemistry, Third edition, **2004**, Chapter 17 "Noble Metals (Chemistry)", Robert. A. Meyers (Editor), 463-492.
- [5] *Ibid.*, p 513-514.
- [6] Toshima. N, Yonesawa. T., **New J. Chem.**, **1998**, pp 1179 -1201.
- [7] Sánchez. C. S., **Opt. Pur. y Apl.**, **37**, **2**, **2004**, 36-42.
- [8] Tan. S, Erot. M, Attygalle. A, Du. H, Sukhishvili. S., **Langmuir**, **2007**, **23** (19), 9836–9843.
- [9] Kaneko. K, Sun. H, Duan. X, Kawata. S., **Applied Physics Letters**, **2003**, **83**, **7**, 1426-1428.
- [10] Zhou. Y, Yu. S, Wang. Y, Li. X, Zhu. R, ZY., **Advanced Materials.**, **1999**, **11**, **10**, 850-852.
- [11] Nemamcha. A, Rehspringer. J L, Khatmi. D., **J. Phys. Chem. B.**, **2006**, **110**, 383-387.
- [12] Suslick. K S, Price. G J., **Annu. Rev. Mater. Sci.**, **1999**, **29**, 295–326.
- [13] Remita. H, Khatouri. M, Tréguier. M, Amblard. J, Belloni. J., **Z. Phys. D.**, **40**, **1997**, 127-130.
- [14] Abdelsayed. V, Saoud. K M, Samy El-Shall M., **Journal of Nanoparticle Research**, **2006**, **8**: 519–53.
- [15] Hutter. E J, Fendler. H., **Adv. Mater.**, **2004**, **16**, 19, 1685-1706.
- [16] Mallik. K, Mandal. M, Pradhan. N, Pal. T., **Nano Lett.**, **2001**, **1**, 6, 319-322.
- [17] R. Ricceri. R, Matteazzi. P., **Journal of Alloys and Compounds**, **2003**, **358**, 71–75.
- [18] Coreño A, Coreño A, Cruz R, Rodríguez C., **Optical Materials.**, **2005**, **27**, 1281–1285.
- [19] Grigoryeva T F, Barinova. A P, Ancharov A. I, Lyakhov N Z., **Journal of Alloys and Compounds.**, 434–435 (**2007**) 540–541.
- [20] Pergolese. B, Muniz-Miranda. M, Bigotto. A., **Chemical Physics Letters.**, **2007**, **438**, 290–293.

- [21] Glaspell. G, Fuoco. L, El-Shall. S., **J. Phys. Chem. B**, **109**, 37, **2005**, 17350-17355.
- [22] Young-Min, Chung and Hyun-Ku Rhee., **Journal of Colloid and Interface Science.**, **271**, **2004**, 131–135.
- [23] Moores. A, Goettmann. F., **New J. Chem.**, **2006**, 30, 1121–1132.
- [24] Ren Bin, Xiao-Bing Lian, Zhi-Lin Yang, Zhong-Qun Tian., **Anal Bioanal Chem.**, **2007**, 388, 29–45.
- [25] Campion. A, Kambhampati. P., **Chem. Soc. Rev.**, **1998**, 27, 241-250.
- [26] D'Souza. L, Bera. P, Sampath., **Journal of Colloid and Interface Science.**, **2002**, **246**, 92-99.
- [27] Chien-Liang Lee¹, Yu-Ching Huang, Li-Chen Kuo, Jung-Chou Oung and Fu-Chi Wu., **Nanotechnology.**, **17**, **2006**, 2390–2395.
- [28] Otto. A, Bruckbauer. A, Chen. Y., **Journal of Molecular Structure.**, **2003**, **661-662** , 501–514.
- [29] Larkin P J, Makowsky M P, Colthup N P., **Spectrochimica Acta Part A**, **55**, **1999**, 1011–1020.
- [30] M. Baranska, L.M. Proniewicz ., **Vibrational Spectroscopy.**, **48**, **2008**, 153–157.
- [31] Jiang X, Li J F, Yang Z L, Ren B, Hu J W, Chou Y L, Tian Z Q., **Chem Commun.**, **2007**, 4608-4610.
- [32] T. Sekiya, S. Ohta, S. Kamei, M. Hanakawa, S. Kurita., **Journal of Physics and Chemistry of Solids.**, **62**, **2001**, 717±721.
- [33] N. Hosaka, T. Sekiya, T. Satoko, S. Kurita., **J. Phys. Soc. Jpn.**, **66**, **1997**, 877.
- [34] Liang-Shu Zang., *et. al.*, **Chem Mater.**, **6**, **2007**, A-F
- [35] Zhao Y., *et. al.*, **Spectrochimica Acta Part A**, **65**, **2006**, 1003-1006.