



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO

**INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA
ÁREA ACADÉMICA DE CIENCIAS DE LA TIERRA Y MATERIALES
INGENIERÍA EN CIENCIA DE MATERIALES**

**“SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE Au y Ag CON TAMAÑO
CONTROLADO USANDO EL POLÍMERO
POLI(ÁCIDO α -ACRILAMINOFENILARSÓNICO)”**

TESIS

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE INGENIERO EN CIENCIA DE
MATERIALES**

PRESENTA:

FRANCISCO JAVIER ESCAMILLA DORANTES

ASESORES:

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO

Dr. Jesús García Serrano

Dr. Oscar Coreño Alonso

1 9 6 1 2 0 1 1

Mineral de la Reforma, Hgo.

Julio del 2011

El presente trabajo se llevó a cabo en el laboratorio de nanoestructuras del Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales de la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, bajo la dirección del **Dr. Jesús García Serrano** y el **Dr. Oscar Coreño Alonso**, con el apoyo financiero del proyecto PROMEP 2009-2010 “*Síntesis y caracterización de nuevos polímeros de intercambio iónico para aplicaciones en membranas de celda de combustible*”.

AGRADECIMIENTOS

A esta gran casa de estudios, la “Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo” formadora de grandes estudiantes y profesionistas, que ha dejado en mi un gran orgullo por haber pertenecido a esta institución.

A mis asesores de tesis Dr. Jesús García Serrano y Dr. Oscar Coreño Alonso por su apoyo en la elaboración de este proyecto de tesis.

A todos los profesores que contribuyeron en mi formación a lo largo de mi carrera.

A todos mis compañeros y amigos de clase por haber compartido experiencias juntos, por su apoyo y amistad.

Al **PROMEP** por la beca de tesis de licenciatura

Y finalmente a los sinodales de tesis por su apoyo:

Dr. Edgar Cardoso Legorreta

Dra. Ana María Herrera González

Dr. Juan Coreño Alonso

Dr. Jesús García Serrano

Dr. Oscar Coreño Alonso

Dr. Jaime Guerrero Paz

Dra. Marissa Vargas Ramírez

PARTICIPACIÓN EN CONGRESOS

Parte del presente trabajo de tesis fue o será presentado en los congresos:

1. “Síntesis de nanopartículas de Au, Ag y Au/Ag por reducción con polímeros iónicos”. A. Aguilera- Alarcón, J. García Serrano, Ana M. Herrera, O. Coreño, **F. Escamilla-Dorantes**. II Congreso Nacional de Ciencia e Ingeniería en Materiales (II CNCIM- 2011). 14-18 de Febrero de 2011, Toluca, México.
2. “Green Synthesis of Au, Ag and Au-Ag alloy nanoparticles at room temperature using aqueous solutions of ionic polymers”. J. García Serrano, Ana M. Herrera Gonzales, A.Aguilera- Alarcón, **F. Escamilla Dorantes**. A presentarse en el **XX Internacional Materials Research Congress (IMRC2011)**, a celebrarse en Cancún, México del 14-19 de Agosto de 2011.

ÍNDICE

	Página
Agradecimientos.....	ii
Participación en congresos.....	iii
Introducción.....	1
Objetivos de tesis.....	3
CAPÍTULO I- ANTECEDENTES	
I.1- Breve Historia de las nanopartículas.....	4
I.2- Síntesis de nanopartículas metálicas de oro y plata.....	7
I.3 - Tamaño y forma de las nanopartículas.....	8
I.4 - Número mágico.....	9
I.5- Control del tamaño y forma de nanopartículas de oro y plata.....	11
CAPÍTULO II- MARCO TEÓRICO	
II.1- Clasificación de la materia por su tamaño.....	13
II.2 - ¿Que es la nanotecnología?	14
II.3 - Métodos de preparación de nanopartículas metálicas.....	15
II.4 - Forma de las nanopartículas.....	16
II.5 - Agregación de las nanopartículas.....	16
II.5.1 - Movimiento browniano.....	17
II.6 - Monodispersidad de las nanopartículas.....	18
II.7- Reducción con el uso de agentes.....	18
II.8 - Polímeros iónicos.....	19
II.9 - Proceso de reducción y estabilización con polímeros.....	20
II.10 - Caracterización de nanopartículas.....	21

II.10.1- Espectroscopia de absorción de UV-Visible.....	22
II.10.1.1- Resonancia del plasmón superficial.....	22
II.10.2- Microscopia electrónica de transmisión.....	23
CAPÍTULO III- DESARROLLO EXPERIMENTAL	
III.1- Reactivos.....	25
III.2- Equipos.....	25
III.3- Síntesis.....	27
III.3.1- Síntesis del monómero ácido <i>o</i> -acriloilaminofenilarsónico.....	27
III.3.2- Polimerización del monómero ácido <i>o</i> -acriloilaminofenilarsónico.....	29
III.3.3 - Síntesis de nanopartículas de Au en medio acuoso usando el polímero ácido poli(<i>o</i> -acriloilaminofenilarsónico).....	31
III.3.4- Síntesis de nanopartículas de Ag en medio acuoso usando el polímero ácido poli(<i>o</i> -acriloilaminofenilarsónico).....	31
CAPÍTULO IV- DISCUSIÓN DE RESULTADOS	
IV.1- Obtención del monómero ácido <i>o</i> -acriloilaminofenilarsónico.....	33
IV.2- Obtención del polímero poli(ácido <i>o</i> -acriloilaminofenilarsónico).....	36
IV.3- Formación de nanopartículas de Au con tamaño controlado estabilizadas por el poli(ácido <i>o</i> -acriloilaminofenilarsónico).....	40
IV.4 – Formación de nanopartículas de Ag con tamaño controlado estabilizadas por el poli(ácido <i>o</i> -acriloilaminofenilarsónico).....	47
CONCLUSIONES.....	55
REFERENCIAS.....	56

INTRODUCCIÓN

La síntesis de nanopartículas metálicas es una parte importante dentro del amplio mundo de la nanotecnología, ya que éstas presentan propiedades únicas (ópticas, eléctricas, magnéticas, térmicas, catalíticas, etc.) muy diferentes a las de los metales en bulto [1]. Debido a sus inusuales propiedades, las nanopartículas metálicas son de gran interés en diversas aplicaciones, tales como nuevos medicamentos especializados para combatir enfermedades como el cáncer y tumores, circuitos electrónicos, catalizadores, dispositivos de almacenamiento de energía, filtros de agua, etc. [2].

Las propiedades y aplicaciones de las nanopartículas metálicas están determinadas por características como la forma, el tamaño e incluso la distribución. Por ejemplo, cuando el tamaño de partícula disminuye, los efectos de confinamiento cuántico son más notorios, por lo que la obtención de nanopartículas con tamaños menores a 10 nm es de gran importancia. Se ha observado que la obtención de nanopartículas metálicas en forma de esferas, discos, triángulos, barras, tubos, prismas, etc. de diversos tamaños depende principalmente de las condiciones de preparación [3].

Aunque al físico Richard Feynmann se le considera el padre de la nanotecnología, el primero en obtener nanopartículas de Au mediante un método científico fue Michael Faraday [4]. Actualmente existen muchos métodos tanto físicos como químicos para obtener nanopartículas metálicas en un amplio rango de formas y tamaños, sin embargo, un aspecto importante en la obtención de nanopartículas es su estabilización, ya que comúnmente después de cierto tiempo las nanopartículas tienden a aglomerarse, incrementando su tamaño, perdiendo la forma y por tanto sus propiedades. Comúnmente los mejores estabilizadores de nanopartículas metálicas son los polímeros, tanto naturales como sintéticos, con afinidad hacia los metales y solubles en los disolventes adecuados [5].

Algo común en la mayoría de métodos de síntesis de nanopartículas metálicas es el uso de agentes reductores tales como borohidruro de sodio, hidracina y dimetilformamida, los cuales tienen el inconveniente de ser químicos altamente

reactivos, que poseen potenciales riesgos al medio ambiente. Una alternativa interesante en la síntesis de nanopartículas metálicas es el uso de polímeros que además de actuar como agentes estabilizadores, también funcionan como agentes reductores de los iones metálicos. Algunos polímeros que han sido estudiados para cumplir el doble rol son: poli(N-vinil-2-pirrolidona) [6], poli (acrilato de sodio) [7], poli (óxido de etileno) [8], poli (vinil alcohol) y polietilenimina [9].

En el presente trabajo de tesis se pretende sintetizar el polímero iónico poli(ácido *o*-acriloilaminofenilarsónico) con dos diferentes pesos moleculares y sintetizar nanopartículas de Au y Ag con tamaño controlado, estables en soluciones coloidales acuosas, usando el poli(ácido *o*-acriloilaminofenilarsónico) como agente reductor de los iones metálicos de Au³⁺ y Ag⁺, y como agente estabilizador de las nanopartículas de Au y Ag, evitando así el uso de algún agente reductor o estabilizador externo.

OBJETIVO GENERAL

Sintetizar nanopartículas de Au y Ag con tamaño controlado estables en soluciones acuosas usando el polímero poli(ácido *o*-acriloilaminofenilarsónico) como agente reductor y estabilizador.

Objetivos particulares

- 1.- Sintetizar y caracterizar el monómero ácido *o*-acriloilaminofenilarsónico.
- 2.- Sintetizar y caracterizar el polímero poli(ácido *o*-acriloilaminofenilarsónico) con dos diferentes pesos moleculares.
- 3.- Sintetizar y caracterizar nanopartículas de Au y Ag estables en soluciones acuosas usando al polímero poli(ácido *o*-acriloilaminofenilarsónico) como agente reductor y estabilizador.
- 4.- Controlar el tamaño de las nanopartículas de Au y Ag.

CAPÍTULO I

ANTECEDENTES

I.1- Breve Historia de las nanopartículas

La nanociencia hoy en día es una de las disciplinas de mayor auge, debido a la importancia que tiene en diferentes áreas y las amplias y prometedoras aplicaciones en las que puede estar presente, tales como celdas de combustible [10], semiconductores [11], micro chips con alta capacidad de almacenamiento [12], medicina [13], catálisis [14], pinturas [15], etc.

Aunque la nanociencia es considerada una ciencia relativamente moderna y en pleno estudio, su desarrollo está relacionado con acontecimientos ocurridos desde tiempo atrás. Por ejemplo, en el año de 1959 el físico estadounidense Richard Feynmann, considerado el padre de la nanociencia, hablando por primera vez sobre el futuro de la investigación científica dijo: *“a mi modo de ver los principios de la Física no se pronuncian en contra de la posibilidad de maniobrar las cosas átomo por átomo”*, además propuso la fabricación de productos en base a un reordenamiento de átomos y moléculas [16]. Sin embargo, fue hasta 1974 que el ingeniero japonés Norio Taniguchi utilizó por primera vez la palabra nanotecnología, para diferenciar la nano-escala (10^{-9} m) de la micro-escala (10^{-6} m) [17]. En 1979 Peter Wiles y John Abrahamson de la Universidad de Canterbury, Christchurch, Nueva Zelanda descubrieron pequeños rollos de átomos de carbono, que más tarde llamaron nanotubos [18]. Para el año de 1981, Gerd Binnig y Heinrich Rohrer de la IBM, desarrollaron el microscopio electrónico de efecto túnel de barrido (STM), que hizo posible ver átomos individuales y más tarde moverlos [19]. En 1985 los químicos Richard Smalley, Robert Curl y Harry Kroto, descubrieron el carbono 60, también denominado *“buckminsterfullerene”* siendo el fullereno más conocido y que hoy en día tiene potenciales usos en nanotecnología [20]. Para 1986, K Eric Drexler publicó su libro de nanotecnología

titulado "Máquinas de Creación" [21]. En 1987, Donald Cram, Charles Petersen y Jean-Marie Lehn, ganaron el premio Nobel por su trabajo en química supramolecular, dando las bases para el auto-ensamblaje molecular [22]. Ya en años recientes, en 1997, científicos de la US Company Lucent Technologies construyeron un transistor de silicio de 60 nanómetros de ancho, mientras que en el año 2001, investigadores de la IBM desarrollaron un circuito lógico usando nanotubos de carbono [23]. Finalmente, en el año 2010, la Real Academia Sueca de Ciencias otorgó el Premio Nobel de Física a los físicos rusos Andre Geim y Kostantin Novoselov por sus estudios sobre la síntesis, identificación y caracterización del grafeno [24].

Dentro de la nanotecnología, el campo de las nanopartículas, específicamente las nanopartículas metálicas, tiene gran importancia científica y tecnológica, debido a que presentan propiedades muy interesantes que no se encuentran en los materiales metálicos convencionales o en bulto. Tal ha sido su importancia que desde hace mucho tiempo el hombre sintetizó nanopartículas metálicas, atraído principalmente por sus peculiares propiedades ópticas, pero sin comprender completamente los fenómenos ópticos involucrados. Uno de los primeros reportes documentados data de hace más de mil años y corresponde a la síntesis de oro coloidal, utilizada por artesanos para dar cierta coloración a los cristales usados para elaborar vitrales [25]. Hoy en día, muchos de los vitrales utilizados en la decoración de catedrales desde la edad media aún conservan colores muy vistosos gracias a la presencia de nanopartículas metálicas, principalmente de oro y plata. Por ejemplo, el vitral mostrado en la Figura I.1 presenta diferentes colores y tonalidades, que ahora se sabe son el resultado de la reflexión de la luz por parte de nanopartículas metálicas con diferentes tamaños y formas. Posteriormente, Johann Kunckel realizó experimentos para dar un color rojo transparente al vidrio mediante el uso de agua regia en la preparación de soluciones de oro [26].

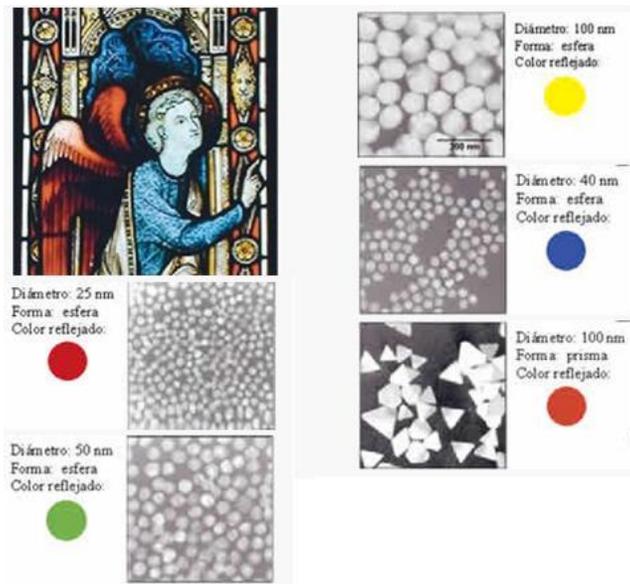


Figura 1.1- Desde hace más de mil años los artesanos vitralistas sabían que al agregar pequeñas cantidades de oro y plata en la fabricación del vidrio podría producir diversas tonalidades [25].

Sin embargo, la síntesis de nanopartículas metálicas mediante un método más científico fue realizada por Michael Faraday en la década de 1850. Faraday preparó la primera muestra pura de oro coloidal, usando una solución de fósforo en disulfuro de carbono para reducir a los iones de oro de una solución de NaAuCl_4 . Se considera que Faraday fue el primero en utilizar el método químico de vía húmeda para la síntesis de nanopartículas metálicas, y fue también él quien reconoció que el color de las soluciones se debe al tamaño de las partículas [4]. Ya que las soluciones coloidales de Au con tamaños de partículas menores a 100 nm suelen presentar colores en tonos rojos intensos, mientras que para partículas de tamaños mayores la coloración suele ser en tonos amarillos. La Figura 1.2 muestra un par de soluciones coloidales de Au preparadas por Faraday hace más de un siglo, las cuales se encuentran en *“The Royal Institution of Great Britain”*. Varios años después de los estudios de Faraday, otros investigadores interesados en la comprensión de la síntesis y propiedades del oro coloidal realizaron algunas aportaciones importantes, entre ellos Mie, quien en 1908 presentó la teoría de la dispersión y la absorción de luz por partículas esféricas [27].



Figura I.2- Solución coloidal de Au preparada por Michael Faraday [24].

I.2- Síntesis de nanopartículas metálicas de oro y plata

La síntesis de partículas de Au y Ag de tamaño nanométrico es de gran importancia ya que este tipo de nanopartículas poseen propiedades ópticas y catalíticas muy interesantes, lo que las hace valiosas en aplicaciones como sensores, dispositivos ópticos y catalizadores. Los métodos para la producción de nanopartículas pueden clasificarse de manera general en métodos físicos y métodos químicos. Entre los métodos químicos más utilizados para la síntesis de nanopartículas de Au y Ag se encuentra el método coloidal. Uno de los pioneros en el uso del método coloidal fue Turkevich, quien en 1951 usó citrato de sodio como agente reductor de iones oro y logró obtener nanopartículas de Au con forma esférica [28]. Posteriormente, en los años de 1972 y 1973, el método de Turkevich fue mejorado por Frens, logrando obtener nanopartículas de Au esféricas y con diámetros entre 10 y 20 nm dispersas en agua [29, 30]. Otros métodos de síntesis de nanopartículas metálicas que permiten obtener tamaños de partícula muy pequeños (menores a 6 nm) y distribuciones de tamaño bastante

estrechas, son el método reportado por Brust y colaboradores en 1994 [31] y el método reportado por Martin y colaboradores en el año 2010 [32]. Sin embargo, el principal inconveniente de dichos métodos es el uso de NaBH_4 (borohidruro de sodio) como agente reductor, ya que el borohidruro de sodio, al igual que otros agentes reductores como la hidracina y dimetilformamida (usados comúnmente en la síntesis de nanopartículas metálicas) son sustancias que representan ciertos riesgos ambientales y biológicos, debido a que estos reductores son corrosivos, reaccionan violentamente desprendiendo vapores y pueden provocar incendios o explosiones, además de ser tóxicos y su alta exposición podría causar enfermedades o la muerte.

Actualmente, en la síntesis de nanopartículas metálicas se explora el uso de reductores, estabilizadores y condiciones de síntesis que no perjudiquen al medio ambiente y que permitan la integración de las nanopartículas en aplicaciones médicas, biológicas y farmacéuticas. En este sentido el uso de polímeros, tanto naturales como sintéticos, como agentes reductores y/o estabilizadores ha demostrado ser muy útil en la obtención de nanopartículas de Au y Ag en soluciones acuosas estables.

I.3 - Tamaño y forma de las nanopartículas

Para que las nanopartículas puedan ser incorporadas en alguna aplicación es importante que presenten buenas propiedades, pero como se comentó anteriormente, las propiedades de las nanopartículas dependen esencialmente de la forma y tamaño.

En general, el tamaño y la forma de las nanopartículas metálicas no depende únicamente de la cinética de los procesos de reducción de los iones metálicos, nucleación y crecimiento de las nanopartículas, sino también de la concentración de los precursores, condiciones de temperatura, la agregación de

capas de átomos en la superficie de las primeras partículas formadas y la capacidad del agente estabilizador para controlar el tamaño y evitar la agregación de las partículas [33]. La adición de capas de átomos está determinada por el llamado número mágico.

I.4 - Número mágico

Se le llama número mágico estructural o simplemente número mágico, al número de átomos que se agregan en cada capa durante el crecimiento de las partículas, formando nanopartículas de mínimo volumen y mínima densidad que se aproximan a la forma esférica y que presentan estructuras compactas, características de un sólido voluminoso [34]. Estos números mágicos comienzan con la nanopartícula más pequeña, la cual solo tiene 13 átomos. La Figura I.3 muestra los 12 átomos contiguos que rodean un átomo dado, siendo estos 13 átomos los que forman la nanopartícula más pequeña de una red cúbica centrada en las caras (FCC). Cuando se conectan estos átomos mediante caras planas forman un poliedro de 14 caras denominado cuboctaedro.

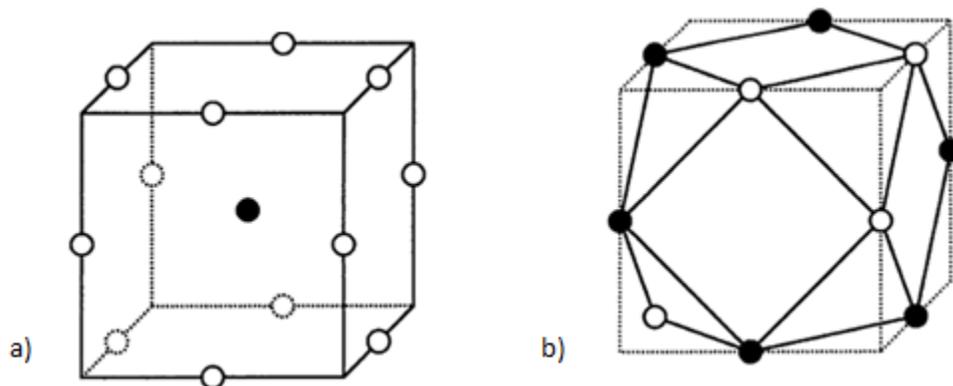


Figura I.3 - Nanopartícula más pequeña con tan solo 13 átomos siendo una estructura FCC, b) Cuboctaedro.

Los números varían dependiendo de la estructura o red de empaquetamiento compacto, para la estructura FCC que comienza con 13 átomos en la primera partícula, la adición de una capa de 42 átomos da como resultado

una nanopartícula de 55 átomos con la misma forma de cuboctaedro de la primera y se pueden seguir obteniendo nanopartículas mayores con la misma forma mediante la adición de más capas y la secuencia de números de átomos en las partículas resultantes será $N = 1, 13, 55, 147, 309, 561, \dots$, estos valores son los números mágicos estructurales para la estructura FCC. En la tabla I.1 se presentan el número total de átomos por cada capa (números mágicos) y el porcentaje de átomos en la superficie para una estructura FCC y en la Figura I.4 se muestra el tamaño de las partículas de acuerdo a cada capa de átomos, manteniendo su misma forma.

Para construir nanopartículas con una estructura hexagonal compacta (HCP) hay una diferencia en el conjunto de números mágicos, sus números mágicos estructurales serían: 1, 13, 57, 153, 321, 581.....

Tabla I.1- Número de átomos por cada capa que permiten mantener una estructura FCC en las nanopartículas y % de átomos en la superficie.

Capas de átomos envolventes	Número total de átomos	% de átomos en la superficie
1 capa	13	92
2 capas	55	76
3 capas	147	63
4 capas	309	52
5 capas	561	45
7 capas	1415	35

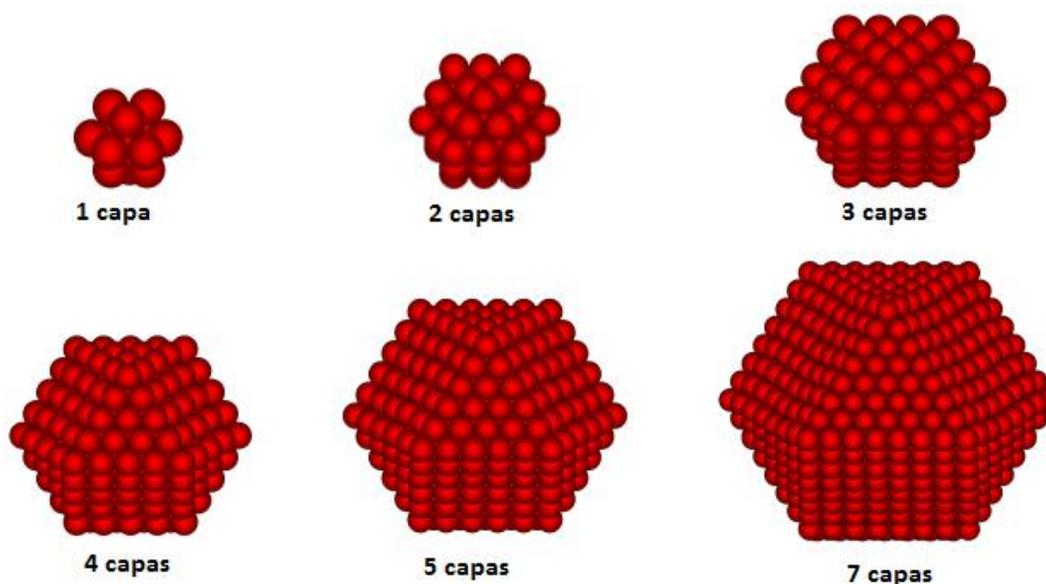


FIGURA I.4- Nanopartículas que mantienen una estructura FCC, después de la adición de capas de átomos [35].

I.5- Control del tamaño y forma de nanopartículas de oro y plata

La preparación de nanopartículas metálicas con tamaño y forma controlados es de enorme importancia y un requisito esencial para la mayoría de aplicaciones, sin embargo, es un hecho que la preparación reproducible y controlada de partículas estables es una tarea bastante difícil. Por tal razón es necesario realizar modificaciones y mejoras de los métodos existentes, y desarrollar nuevos métodos de síntesis. En este contexto varios investigadores han reportado diferentes métodos de síntesis de nanopartículas metálicas destinados a controlar la forma y el tamaño de las partículas [36-43].

En el caso de la forma de las nanopartículas, se ha reportado la síntesis de nanoestructuras de Au con diferentes morfologías tales como esferas, prismas, estructuras hexagonales [36] e incluso la formación de nanocajas [37]. Mientras que para nanopartículas de Ag, también se han reportado diferentes métodos que permiten cierto control en la morfología, por ejemplo, Virender [38] logró sintetizar nanopartículas con formas triangulares y cubos.

En cuanto al control en el tamaño, ya se mencionó anteriormente que Frens en 1973 [30] y Brust en 1994 [31] lograron preparar partículas metálicas con tamaño de 10 a 20 nm y menores a 6 nm, respectivamente. Mientras que en 1995, Left y Ohara reportaron la síntesis de partículas de oro con diámetros aún más pequeños, entre 1.5 y 20 nm, variando la cantidad de iones de Au (III) y su relación molar con respecto al tiol usado como estabilizador [39]. Otro método que se conoce desde 1906 y que permite tener cierto control en la síntesis de nanopartículas, es el llamado método de semilla, en el cual se utilizan pequeñas partículas semillas que sirven como núcleos para generar partículas cuyo tamaño final depende del tamaño de la semilla y de la cantidad de iones precursores de las nanopartículas [40].

Recientemente, se han explorado nuevos métodos para controlar el tamaño de partícula. En el año 2001, Tapan y colaboradores emplearon un método fotoquímico para obtener partículas esféricas con un diámetro entre 5 y 20 nm [41] y en el 2004, Yu Chuan sintetizó partículas de oro coloidales con diámetros de 2-

15 nm usando el método de sonoelectroquímica [42]. Por otro lado, el uso de polímeros ha resultado ser una buena opción, ya que algunos polímeros pueden actuar como reductores y/o estabilizadores. Por ejemplo, en el año 2005, Hussain y colaboradores reportaron el uso del polímero poli(ácido metacrílico) funcionalizado con grupos alquil tioéter como agente estabilizador para la síntesis de nanopartículas de Au esféricas con tamaños en el rango de 1-4 nm. Los autores concluyeron que la concentración de polímero fue de gran importancia para el control del tamaño [43].

Debido a que las nanopartículas metálicas tiene una gran variedad de aplicaciones que dependen de sus características y propiedades, el desarrollo de métodos de síntesis que permitan controlar el tamaño, morfología, distribución y estabilidad de las partículas es un tema realmente interesante e importante en ciencia de materiales.

CAPÍTULO II

MARCO TEÓRICO

II.1- Clasificación de la materia por su tamaño

La Figura II.1 muestra los diferentes tamaños en los que podemos encontrar a la materia. En el rango macroscópico la materia es visible a simple vista. Las partículas, tales como bacterias y células que tienen dimensiones del orden de micrómetros y se pueden observar en un microscopio óptico. Los átomos y la mayoría de las moléculas tienen dimensiones menores a 1 nm, es decir, se encuentran en la escala mesoscópica. Entre lo microscópico y lo mesoscópico está la escala nanoscópica, en la cual se encuentran las especies con dimensiones entre 1 y 100 nm.

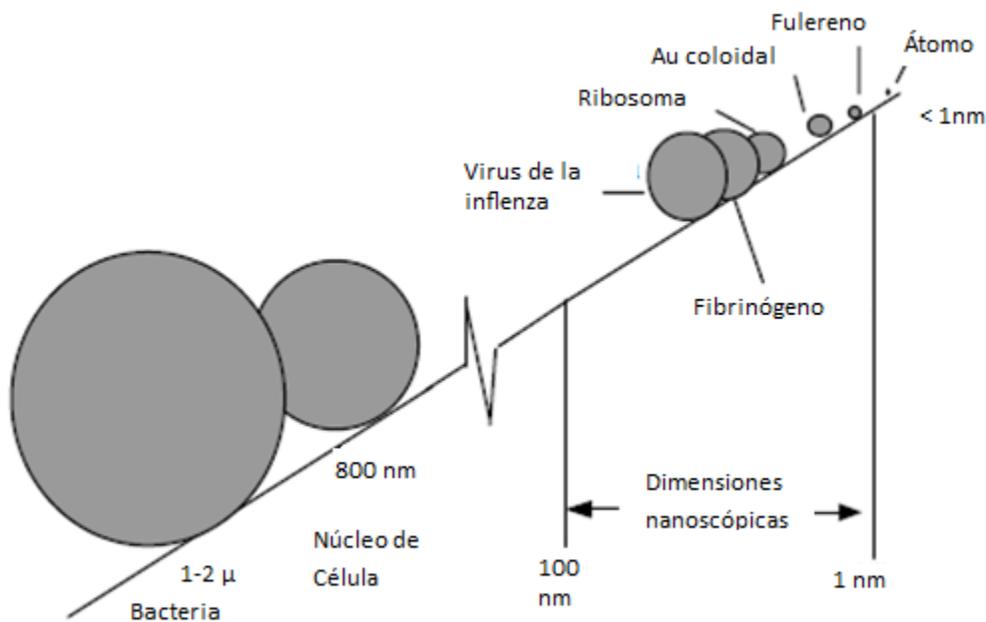


Figura II.1. – Clasificación de la materia de acuerdo al tamaño [35].

Las partículas con tamaño nanométrico tienen gran relevancia ya que comúnmente presentan propiedades muy diferentes a los materiales en bulto. Por ejemplo, en oro en bulto el punto de fusión es de 1064 °C; mientras que en partículas de oro con tamaño de 11-12 nm es de 1000 °C, disminuyendo drásticamente a 900 °C en partículas de 5-6 nm y a 700 °C en partículas de 2-3 nm [35]. Debido a que el punto de fusión de partículas metálicas depende del tamaño de las partículas, a medida que disminuye el tamaño, el número de átomos de la superficie es igual o incluso superior al número de átomos en el interior de la partícula. Los átomos de la superficie son más fáciles de reordenar que los del centro de la partícula, por lo que el proceso de fusión, que depende de destruir el orden del cristal o la red, puede empezar a una temperatura más baja. Para un típico material en bulto el número de átomos de la superficie es despreciable en comparación con el número de átomos en el volumen total.

II.2 - ¿Que es la nanotecnología?

La nanotecnología es un campo de las ciencias aplicadas dedicado al estudio de la materia a una escala nanométrica, mediante el control y manipulación de átomos, moléculas y partículas. La nanotecnología también se puede definir como una ciencia moderna que se encarga del estudio, diseño, creación, síntesis, manipulación y aplicación de materiales, aparatos y sistemas funcionales de escala nanométrica [44]. Un material de escala nanométrica es un sólido en el que al menos una de sus dimensiones tiene tamaño de nanómetros, si tiene tamaño nanométrico en una sola dimensión, se les conoce como nanotubos, nanoalambres, etc., si es en dos dimensiones, como nanopelículas o películas ultra delgadas, mientras que si tiene tamaño nanométrico en las 3 dimensiones se consideran como nanopartículas.

II.3 - Métodos de preparación de nanopartículas metálicas

Para la síntesis y estabilización de las nanopartículas se pueden emplear métodos físicos y métodos químicos. Los métodos físicos implican la subdivisión de los precursores del metal a granel hasta obtener nanopartículas, mientras que en los métodos químicos se realiza la reducción de iones del metal, seguida por el control de la agregación de los átomos, hasta tener nanopartículas [45]. En la Figura II.2, se muestran ambos métodos de síntesis de nanopartículas.

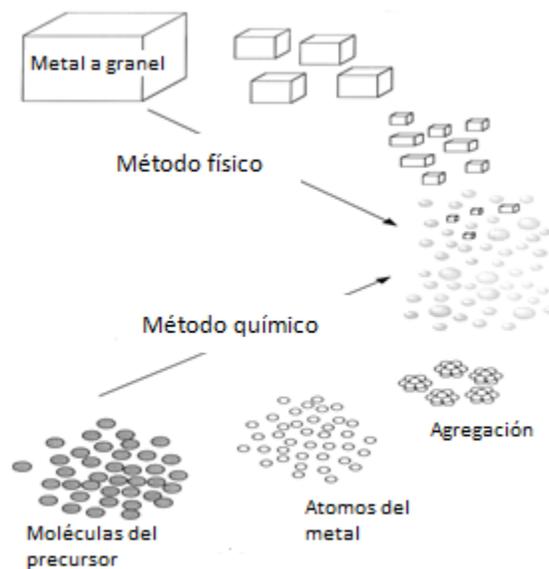


Figura II.2 - Métodos de preparación de las nanopartículas metálicas [45].

Los métodos físicos, como la irradiación de protones, la ablación por láser, la deposición de vapor por vacío y los métodos de radiación son capaces de producir una amplia gama de nanopartículas metálicas, pero comúnmente a costos de producción muy elevados.

Entre los métodos químicos podemos mencionar el método de microemulsión coloidal, la síntesis por medio del uso de dendrímeros, el método de crecimiento por semilla y la síntesis coloidal. Este último método es uno de los más utilizados ya que ofrece una gran variedad de opciones para el control de la

composición, tamaño, forma y estructura cristalina, debido a la flexibilidad en la selección del sistema de reacción (precursores, reductores, agentes estabilizadores, surfactantes, etc. y las condiciones de síntesis (concentración, temperatura, solvente, etc. [46].

II.4 - Forma de las nanopartículas

Al igual que el tamaño, la forma de las nanopartículas metálicas es de gran importancia, ya que es un factor para su posterior aplicación. Generalmente, se tiene mejor control en la forma de las nanopartículas cuando el proceso de reducción es lento. La morfología de las nanopartículas se determina por la forma en que los átomos se agregan a los núcleos atómicos, es decir, del ordenamiento atómico durante el crecimiento de las partículas, lo cual está relacionado con el número mágico. Como en el caso de las nanopartículas de Au y Ag que adoptan una estructura cúbica centrada en las caras y poseen diferentes energías de superficie para diferentes planos cristalográficos, esta anisotropía usualmente resulta en la formación de poliedros. Es por eso que las nanopartículas esféricas no resultan ser totalmente esféricas [47].

II.5 - Agregación de nanopartículas

No siempre se logra tener una buena forma y tamaño de las partículas, debido a que comúnmente sufren un fenómeno llamado agregación, el cual es una fusión irreversible de nanopartículas individuales que al estar libres y en contacto entre sí, se unen formando agregados [48]; esta agrupación de nanopartículas forma partículas más grandes y de forma irregular que pierde las características físicas, y todavía más importante, sus propiedades. Incluso pueden salir del rango de las dimensiones consideradas para una nanopartícula, formando partículas tan grandes que son muy difíciles de estabilizar. Este fenómeno de agregación está íntimamente relacionado con el movimiento browniano.

II.5.1 - Movimiento browniano

El movimiento browniano rige el comportamiento de las suspensiones coloidales y es un movimiento aleatorio que se observa en partículas microscópicas inmersas en un medio fluido. El movimiento browniano se debe a que la superficie de las partículas está sometida a fuerzas ejercidas por las pequeñas moléculas del medio que la rodean; este bombardeo de fuerzas a escala atómica no siempre es uniforme en toda la superficie, sino que existen variaciones importantes. De tal manera que la presión ejercida sobre los lados puede variar ligeramente con el tiempo, provocando el llamado movimiento browniano. Este movimiento puede hacer colisionar nanopartículas cercanas y puede generar una fusión de éstas, dando como resultado una agregación y, por tanto, una desestabilización de las mismas. En la Figura II.3 se muestra el efecto del movimiento browniano sobre la agregación de nanopartículas.

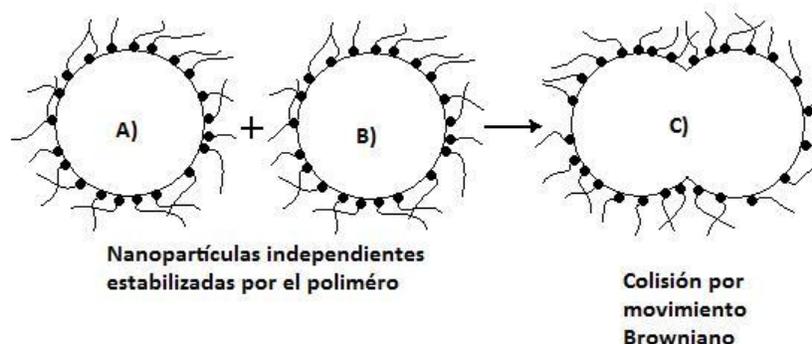


Figura II.3 - Agregación de las nanopartículas debido al movimiento browniano.

II.6 - Monodispersidad de las nanopartículas

Una definición rigurosa de nanopartículas monodispersas requiere que todas las partículas sean idénticas e indistinguibles, es decir que todas las nanopartículas tengan el mismo tamaño, la misma distancia entre cada una de las nanopartículas o distribución e incluso la misma estructura cristalina [49]. Sin embargo, esto es muy difícil de lograr, de manera que se puede considerar como una buena monodispersidad cuando se tienen nanopartículas con una distribución de tamaños en un rango bastante estrecho.

II.7- Reducción de iones metálicos con el uso de agentes

La mayoría de métodos útiles en la preparación de nanopartículas metálicas implican la reducción de iones metálicos, ya sea mediante reducción química, reducción electroquímica o reducción fotoquímica [49]. En general, en la reducción química se hace uso de agentes externos o bien de algún medio que bajo ciertas condiciones sea capaz de reducir a los iones metálicos.

Compuestos como borohidruro de sodio e hidracina son ampliamente utilizados como agentes reductores. Ambos agentes han demostrado ser eficaces para producir nanopartículas en sistemas coloidales. Estos reductores pueden ser considerados reductores fuertes debido a que promueven rápidamente la interacción y reducción de los iones metálicos. El agente reductor induce la formación de centros de nucleación que luego crecen por la adición de átomos, ocasionando la formación y crecimiento de nanopartículas, cuyo tamaño final puede estar determinado por la naturaleza del agente reductor. Otros agentes como ácido ascórbico, citrato de sodio e incluso hidróxido de sodio pueden considerarse reductores débiles debido a que el proceso de reducción es lento. La Tabla II.1 presenta algunos reductores comúnmente usados en la síntesis de nanopartículas de Au y Ag.

Tabla II.1- Agentes reductores para la síntesis de nanopartículas metálicas de Au y Ag [50].

Agente Reductor	Temperatura	Velocidad de reducción
Alcoholes, Polioles	> 70°C	Lenta
Aldehídos y azúcares	< 50°C	Moderada
Hidracina, H ₃ PO ₄	Ambiente	Rápida
NaBH ₄	Ambiente	Muy rápida
Citratos	> 70°C	Moderada

II.8 - Polímeros iónicos

De acuerdo a la IUPAC, un monómero es una molécula de bajo peso molecular que pueden unirse a otras moléculas para formar largas cadenas macromoleculares. Mientras que un polímero es una molécula de relativamente alto peso molecular, que se compone esencialmente de la repetición de unidades estructurales de bajo peso molecular llamadas monómeros [51]. Macromolécula y polímero son términos equivalentes, el primero se utiliza para referirnos a propiedades relativas a la escala molecular mientras que el segundo se emplea más para referirnos al material y sus propiedades macroscópicas. Los polímeros pueden ser de origen natural como la celulosa, el caucho natural, las proteínas, etc. y sintéticos como los poliésteres, poliamidas, poliacrilatos, poliuretanos, etc. [52]. Por otro lado, según la IUPAC, un polímero iónico es aquél que está compuesto de macromoléculas que contienen grupos iónicos, ionizables o ambos independientemente de su naturaleza, contenido y localización [51].

Los polímeros tienen una amplia variedad de aplicaciones en la ciencia de materiales. En la síntesis de nanopartículas se han utilizado diversos polímeros como agentes estabilizadores, aunque polímeros como el poli(N-vinil-2-pirrolidona) [6], poli (acrilato de sodio) [7], poli (óxido de etileno) [8], poli (vinil alcohol) y polietilenimina [9] han sido estudiados para cumplir un doble rol, es decir, desempeñar las funciones de reductor y estabilizador.

II.9 - Proceso de reducción y estabilización con polímeros

Ciertos polímeros tanto naturales como sintéticos con cierta afinidad por los metales son frecuentemente utilizados como estabilizadores de nanopartículas metálicas [53, 54]. La preparación de nanopartículas estabilizadas por polímeros mediante métodos químicos involucra 2 procesos: la reducción de los iones metálicos a átomos con valencia cero y la adsorción de los polímeros en la superficie de las nanopartículas metálicas. La reducción puede ocurrir antes o después de la interacción entre las especies metálicas y el polímero. Si la reducción precede a la interacción, las propiedades estructurales de las nanopartículas metálicas son determinadas únicamente por las condiciones de reducción. Sin embargo, si la interacción precede a la reducción, las fuerzas interactivas entre el polímero y los iones metálicos pueden afectar el tamaño y la estructura de las nanopartículas metálicas. En la Figura II.4 se ilustra el proceso de reducción de sales metálicas en presencia de un polímero estabilizador, para el caso cuando la reducción es precedida por la interacción polímero-iones metálicos [45].

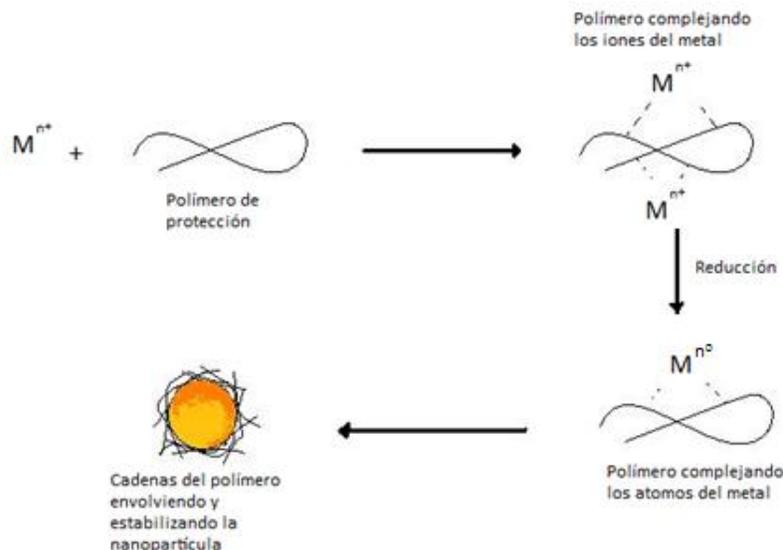


Figura II.4 - Proceso de reducción de iones metálicos en presencia de un polímero estabilizante [45].

La estabilización de las nanopartículas metálicas por parte de los polímeros, tanto naturales como sintéticos, se da por la interacción entre ellos, comúnmente el polímero se adsorbe sobre la superficie de las partículas metálicas como se observa en la Figura II.5 y el mecanismo de estabilización es por efecto estérico. Sin embargo, en el caso de polímeros iónicos, además de que las cadenas de polímero interactúan con la superficie de una nanopartícula, la presencia de los grupos iónicos o ionizables permite una interacción electrostática con los iones metálicos y la estabilización de las partículas además de ser por efecto estérico es también por efecto electrostático.

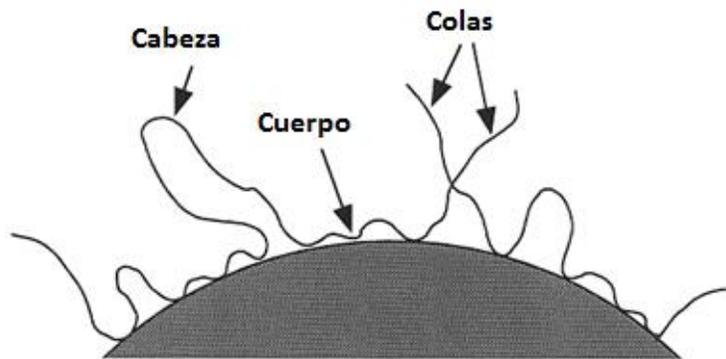


Figura II.5 - Cadena del polímero interactuando con la superficie de una nanopartícula [45].

II.10 - Caracterización de las nanopartículas

Una parte importante en la síntesis de las nanopartículas es conocer su evolución, desde la formación de las primeras partículas, su posterior crecimiento, ya sea en número o tamaño, hasta el tiempo en que permanecen estables, esto se puede determinar mediante el análisis de las soluciones que contienen las nanopartículas usando la técnica de espectroscopía de absorción UV-Visible, técnica indispensable para su caracterización. Otras características importantes en el estudio de nanopartículas, además del tamaño, son la forma y distribución de las partículas, para lo cual, la microscopía electrónica de transmisión es la técnica idónea para determinar tales características, mediante la interpretación de imágenes.

II.10.1- Espectroscopía de UV-Visible

La técnica de espectroscopía de ultravioleta-visible (UV-Vis) mide e interpreta la radiación electromagnética en el rango de longitudes de onda de 200 nm a 800 nm que es absorbida por las partículas o moléculas que forman el material. La absorción de radiación ultravioleta-visible causa cambios en los estados electrónicos de las moléculas, de manera que a un nivel fundamental, los espectros de absorción óptica UV-Vis proporcionan información sobre la densidad electrónica. El espectro de UV-Vis es una herramienta indispensable para la caracterización de nanopartículas metálicas. El efecto físico de la absorción de la radiación UV-Vis por las nanopartículas metálicas es conocida como resonancia de plasmón de superficie (SPR por sus siglas en inglés, *surface plasmon resonance*) [55]. En los espectros de UV-Vis de nanopartículas, la posición e intensidad de la banda de SPR depende del tamaño, forma y número de partículas. En general, partículas de menor tamaño presentan la banda de SPR a menores longitudes de onda y partículas más grandes generan bandas a longitudes de onda mayores. Las nanopartículas metálicas de Au, Ag y Cu en estado coloidal tienen colores característicos relacionados con el tamaño de partícula y frecuentemente sus propiedades son elucidadas a través de la espectroscopía de absorción óptica en la región UV-Vis [55].

II.10.1.1- Resonancia de plasmón superficial

La resonancia de plasmón superficial es una oscilación de la densidad de carga que existe en la interface entre dos medios con constantes dieléctricas de signos opuestos, por ejemplo, un metal y un dieléctrico [55]. Una onda electromagnética que incide sobre la superficie de una partícula metálica tiene una cierta profundidad de penetración (≈ 50 nm para Ag y Au), por lo que sólo los electrones de la superficie son los que interaccionan con la onda electromagnética y como resultado oscilan colectivamente, tales oscilaciones son llamadas

resonancia de plasmón superficial (SPR). En la Figura II.6 se representa cómo el campo eléctrico de la luz incidente puede crear un dipolo eléctrico en la superficie de una partícula de metal por el desplazamiento y oscilación de los electrones libres.

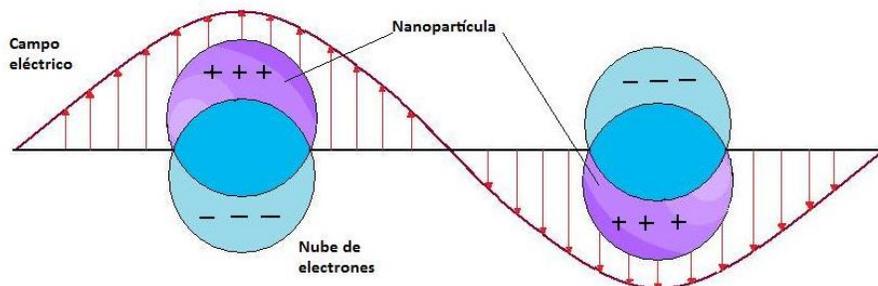


Figura II.6- Formación de la resonancia de plasmón superficial por la interacción de la luz con la superficie de la nanopartícula.

El fenómeno de resonancia de plasmón de superficie de nanopartículas de Au, Ag y Cu se presenta bajo ciertas condiciones de tamaño y forma de las partículas, constantes dieléctricas del metal y del material que lo rodea, etc. En el caso del tamaño, la partícula debe ser mucho más pequeña que la longitud de onda de la luz incidente. Mientras que la forma de las partículas define la superficie de las mismas y produce variaciones en la frecuencia de oscilación de los electrones, de tal manera que nanopartículas con diferente forma poseen diferentes resonancias de plasmones de superficie [56].

II.10.2- Microscopía electrónica de transmisión

La óptica de un microscopio electrónico de transmisión es muy similar a la de un microscopio óptico pero se diferencia en que éste utiliza un haz de electrones en vez de un haz de luz visible para estudiar la muestra. Un microscopio electrónico de transmisión nos permite obtener información sobre morfología, composición y cristalografía de la muestra. Para obtener una imagen

de la muestra bajo estudio, el microscopio electrónico de transmisión utiliza un haz de electrones, el cual se forma en la fuente de emisión (cañón de electrones) mediante un proceso conocido como emisión termoiónica o mediante emisión de campo. Este haz de electrones es dirigido hacia lentes condensadoras, que focalizan y reducen el diámetro del haz. Cuando un haz de electrones incide sobre la muestra, ocurren una serie de interacciones entre los electrones incidentes y la muestra, generándose diferentes señales entre ellas los electrones transmitidos, éstos son recogidos por una lente objetiva que aumenta el tamaño de la proyección de los electrones en una pantalla fluorescente. Cabe mencionar que las muestras que se desean analizar deben ser lo suficientemente delgadas para que el haz de electrones logre atravesarlas, ya que son estos electrones (transmitidos) los que nos brindan información acerca de la muestra [48].

Es evidente que la microscopía electrónica de transmisión es una técnica indispensable para el estudio de nanopartículas ya que nos permite analizar con detalle partículas con dimensiones de uno o varios nanómetros, observar el espacio entre ellas y poder identificar con precisión el tamaño y la forma de cada partícula.

CAPÍTULO III

DESARROLLO EXPERIMENTAL

III.1- REACTIVOS

A continuación se mencionan las características de los reactivos utilizados.

Ácido o-arsanílico: $C_6H_8O_3Na_3$ (Aldrich), pureza del 98 %, P.M. 216.92 g/mol, sólido en forma de cristales color blanco, reactivo tóxico.

Cloruro de acrilóilo: C_3H_3OCl (Fluka), pureza del 97 %, P.M. 90.51 g/mol, líquido incoloro estabilizado con 0.05 % de fenotiacina, temperatura de ebullición de 74-76 °C.

2,2'-azobis(isobutironitrilo) (AIBN): $C_8H_{12}N_4$ (J.T. Baker), pureza del 98%, P.M. 196 g/mol, temperatura de fusión de 104 °C.

Ácido tetracloroáurico tri-hidratado: $HAuCl_4 \cdot 3H_2O$ (Aldrich), pureza del 99%, P.M. 361.77 g/mol, sólido en forma de cristales amarillos, baja toxicidad.

Nitrato de plata: $AgNO_3$ (Aldrich), pureza del 99 %, P.M. 169.86 g/mol, sólido blanco, tóxico.

Hidróxido de Sodio: $NaOH$ (Aldrich), pureza del 98%, P.M. 39.99 g/mol, sólido blanco.

Agua destilada: H_2O con una conductividad de 12 MΩ. Todos los reactivos y disolventes (dimetilformamida, etanol, metanol y acetona) fueron utilizados directamente de su empaque, excepto el cloruro de acrilóilo, el cual fue purificado por destilación con la finalidad de quitar el inhibidor.

III.2- EQUIPOS

a) Cromatografía en capa fina: El curso de las reacciones se siguió por cromatografía en capa fina usando cromatoplacas de sílica gel 60 F254 con espesor de capa 0.25 mm y utilizando diversos disolventes como eluentes y como revelador una lámpara Mineralight, modelo UVGL-25.

b) Medidor de punto de fusión: Las temperaturas de fusión se determinaron en un aparato para punto de fusión marca Melt-Temp, modelo electrothermal.

c) Espectroscopía de absorción infrarrojo (IR): Las mediciones de absorción infrarroja se realizaron en un espectrofotómetro Infrarrojo con Transformada de Fourier (FT-IR), marca Perkin-Elmer (modelo FT-IR System 2000) con una resolución espectral de 4 cm^{-1} . Las mediciones se realizaron sobre pastillas preparadas mezclando 1 mg de muestra con 99 mg de KBr.

d) Espectroscopía RAMAN: Los espectros RAMAN fueron obtenidos en un espectrofotómetro FT-RAMAN marca Perkin-Elmer (modelo system 2000). Las mediciones se realizaron directamente sobre la muestra pura.

e) Resonancia Magnética Nuclear de Protón (RMN- ^1H): Los espectros de RMN- ^1H fueron obtenidos en un espectrofotómetro de RMN marca Varian (modelo Mercury 400) usando dimetilsulfóxido deuterado ($(\text{CD}_3)_2\text{SO}$) como disolvente y tetrametilsilano (TMS) como referencia interna.

f) Espectroscopía de absorción ultravioleta-visible: Las mediciones de absorción ultravioleta-visible de las soluciones coloidales de nanopartículas metálicas se realizaron en un espectrofotómetro UV/Vis marca Perkin-Elmer (modelo UV-Vis Lambda 2S). Las soluciones se colocaron en celdas de cuarzo de 1 cm x 1 cm x 3 cm y las mediciones se realizaron a temperatura ambiente.

g) Microscopía electrónica de transmisión (MET): Las imágenes de microscopía electrónica de transmisión (MET) de las nanopartículas metálicas fueron obtenidas en un microscopio electrónico marca JEOL (modelo JEM2100). Las muestras fueron preparadas colocando una gota de la solución coloidal sobre una rejilla de cobre cubierta con una capa de carbón amorfo y secando a vacío. Para obtener la distribución de tamaños de partícula se midieron con un

perfilómetro electrónico digital el 100% de las partículas de cada una de las imágenes y los datos se procesaron en el programa Origin 7.0.

III.3- Síntesis

Enseguida se describe el procedimiento usado para la síntesis del monómero ácido *o*-acriloilaminofenilarsónico, la síntesis del polímero poli(ácido *o*-acriloilaminofenilarsónico) y la preparación de las soluciones coloidales de nanopartículas metálicas de Au y Ag.

III.3.1- Síntesis del monómero ácido *o*-acriloilaminofenilarsónico.

El ácido *o*-acriloilaminofenilarsónico fue sintetizado mediante una reacción de condensación entre el ácido *o*-arsanílico y cloruro de acrilóilo (Figura III.1) siguiendo el método reportado por J. García-Serrano [58].

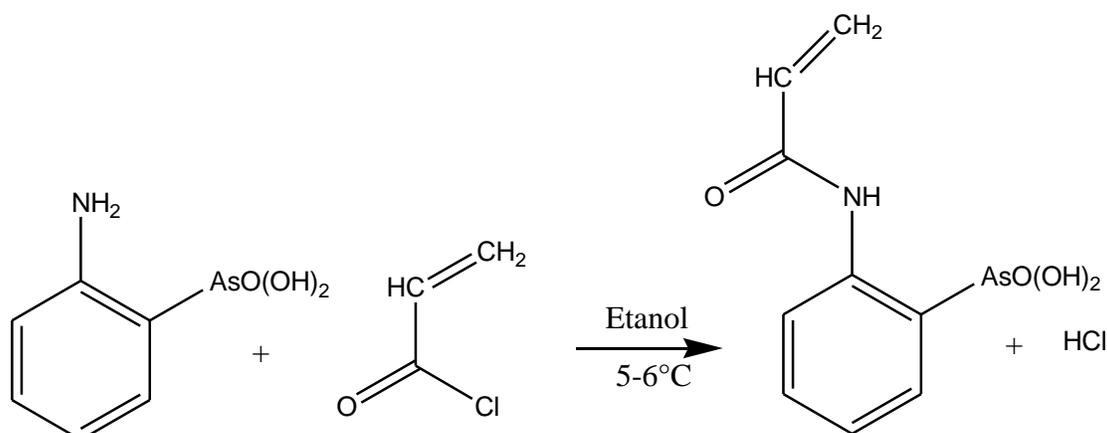


Figura III.1- Reacción de condensación del ácido *o*-arsanílico con cloruro de acrilóilo.

Como se muestra en la Figura III.2, en un matraz de bola equipado con un embudo de adición se colocaron 5 g (23.04 mmol) de ácido *o*-arsanílico y 25 ml de etanol. La mezcla fue agitada hasta que el ácido *o*-arsanílico se disolvió completamente. Por otro lado, 10 ml de cloruro de acrilóilo colocados en un equipo de destilación que contenía 1.5 g de hidroquinona fueron destilados lentamente a 65 °C. Después la solución de ácido *o*-arsanílico se llevó a un baño con hielo y

con ayuda del embudo de adición se agregaron 2.4 ml (29.53 mmol) de cloruro de acrilóilo recién destilado, la adición se realizó gota a gota durante un tiempo aproximado de 25 minutos. La mezcla se mantuvo a una temperatura entre 5-6 °C y con agitación constante. Trascurridas 20 h de reacción, la mezcla resultante de color blanco fue vertida en 75 ml de acetona fría, formándose un precipitado de color blanco que fue filtrado y posteriormente recristalizado en una mezcla etanol-acetona en una relación en volumen de 80:20. El compuesto obtenido en forma de un polvo de color blanco fue secado a 80 °C en vacío durante 8 h. Se obtuvieron 4.6 g (17.03 mmol) del monómero ácido *o*-acrilóilaminofenilarsónico que representan un rendimiento de reacción del 73.02%.

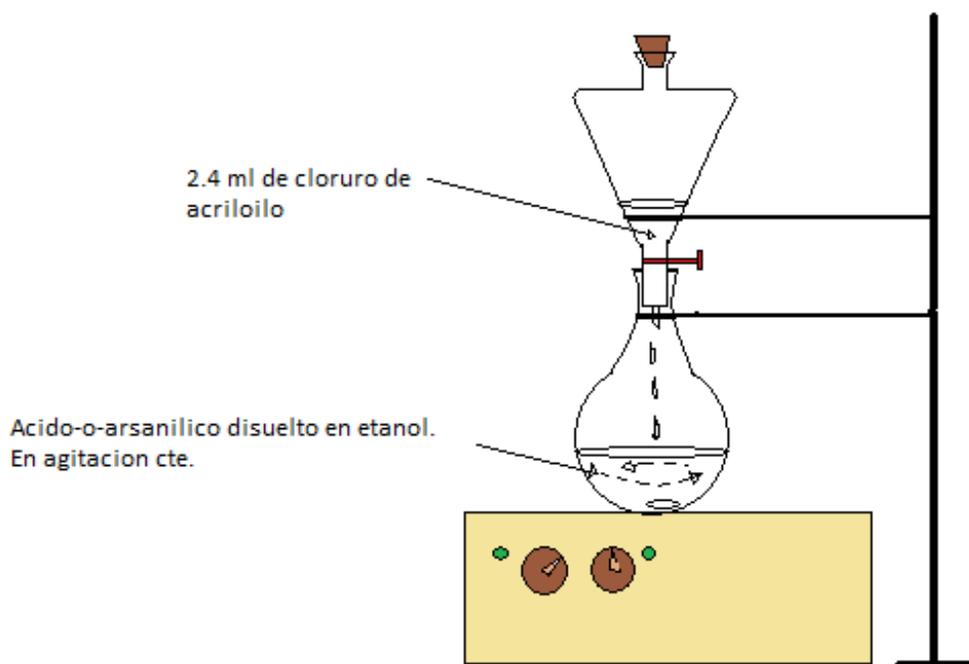


FIGURA III.2 – Equipo utilizado en la reacción de condensación del cloruro de acrilóilo con ácido *o*-arsanílico.

El monómero ácido *o*-acrilóilaminofenilarsónico fue caracterizado mediante pruebas de solubilidad, temperatura de fusión, cromatografía de capa fina y por las técnicas espectroscópicas de infrarrojo, Raman y resonancia magnética nuclear. Los resultados de la caracterización se darán a conocer en la sección de resultados y discusión.

III.3.2- Polimerización del monómero ácido *o*-acrililaminofenilarsónico.

La polimerización del monómero ácido *o*-acrililaminofenilarsónico se realizó mediante el método reportado por J. García-Serrano [58]. El monómero fue polimerizado mediante una reacción por radicales libres usando 2,2'azoisobutironitrilo (AIBN) como iniciador de radicales libres y dimetilformamida como medio de reacción, como se muestra en la Figura III.3.

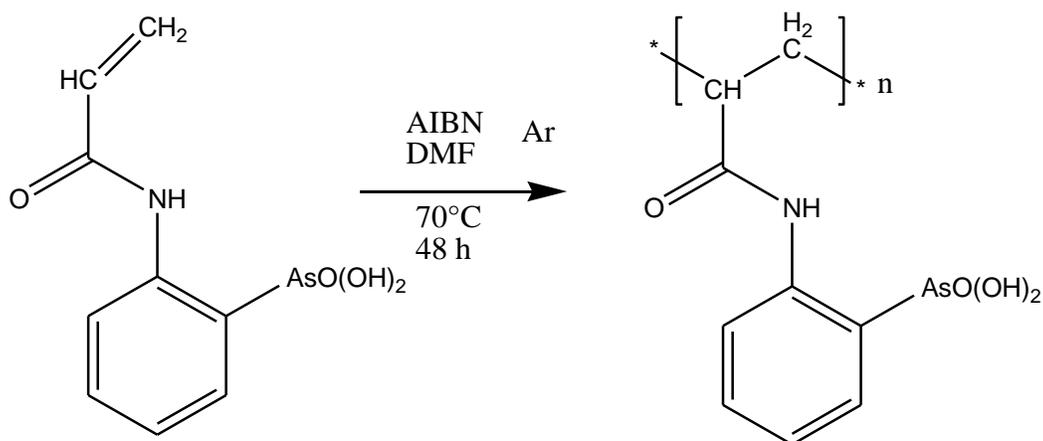


Figura III.3- Reacción de polimerización del monómero ácido *o*-acrililaminofenilarsónico.

El procedimiento de síntesis fue el siguiente: en un tubo de vidrio se prepararon 25 ml de una solución que contenía 1.6944 g del monómero ácido *o*-acrililaminofenilarsónico y 4.2 mg (0.026 mmol) de iniciador (AIBN) disueltos en dimetilformamida. Posteriormente, la solución fue burbujeada con argón durante 20 minutos e inmediatamente después el tubo fue tapado y sellado perfectamente. El tubo fue colocado en un baño de agua a una temperatura de 70 °C durante un tiempo de 48 h para garantizar que se llevara por completo la reacción de polimerización. El proceso de polimerización se mantuvo continuamente en observación, registrando los cambios en la solución, tanto de volumen como de apariencia y color. Como se observa en la Figura III.4, a las 48 h de reacción la solución presenta un color amarillo intenso. En ese momento la solución fue enfriada hasta temperatura ambiente y adicionada gota a gota en 250 ml de acetona fría, formándose un precipitado de color blanco. Al momento de retirar la

acetona, el sólido adquiere la apariencia de un chicle, por lo que fue lavado varias veces con acetona fría hasta obtener un polvo de color blanco. El polímero poli(ácido *o*-acrililaminofenilarsónico) fue obtenido con un rendimiento del 76.72 % (1.3 g).

La reacción de polimerización se llevó a cabo 3 veces, primero con la finalidad de obtener una mayor cantidad de polímero y en el caso de la tercera polimerización para obtener un polímero de mayor peso molecular. La segunda polimerización se realizó bajo las mismas condiciones que la primera polimerización, mientras que en la tercera solo cambio la cantidad de iniciador (AIBN), que fue de 1.15 mg (0.007 mmol).

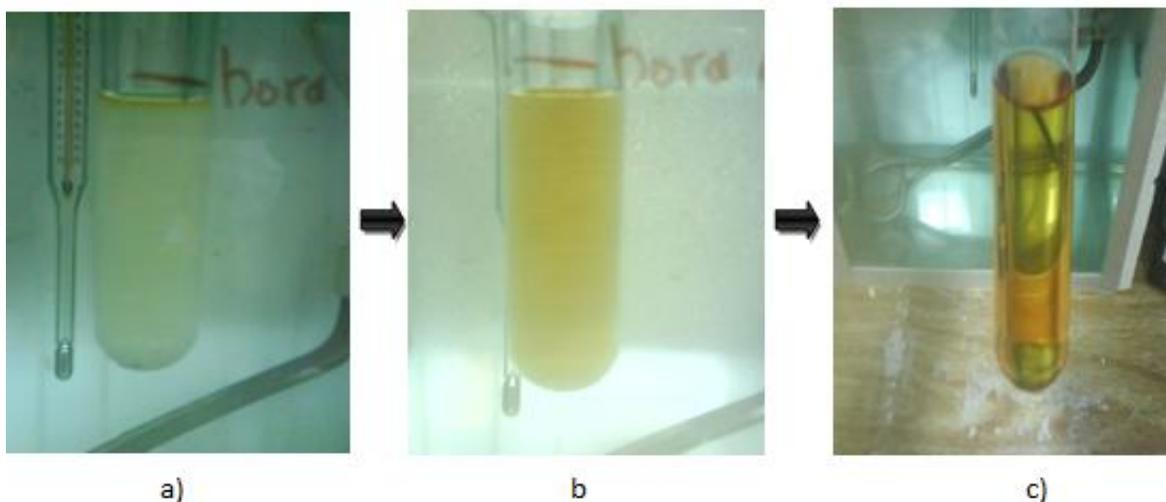


Figura III.4- Evolución del proceso de polimerización- a) A 6 horas de iniciada la polimerización el color era amarillo tenue, b) A las 24 horas el color se había intensificado, c) Transcurridas las 48 horas el color amarillo es muy intenso.

Los polímeros obtenidos fueron caracterizados por pruebas de solubilidad, temperatura de fusión y por las técnicas espectroscópicas de IR y Raman. Los resultados se presentan más adelante en la sección de discusión de resultados.

III.3.3- Síntesis de nanopartículas de Au en medio acuoso usando el polímero poli(ácido o-acriloilaminofenilarsónico).

El método de preparación de nanopartículas coloidales de Au que dio los mejores resultados en cuanto al control del tamaño y forma de las nanopartículas de Ag consistió en lo siguiente:

- 1) Se prepararon soluciones acuosas del polímero ácido poli(o-acriloilaminofenilarsónico), tanto de bajo como alto peso molecular, con una concentración de 1×10^{-2} M y un volumen de 100 ml. Las soluciones obtenidas en forma ácida fueron transformadas a su forma básica mediante la adición de 80 mg de NaOH. Las soluciones que en forma ácida se notaban turbias, fueron completamente transparente al pasarla a su forma básica, indicando que el polímero se había disuelto completamente.
- 2) Se prepararon 50 ml de una solución acuosa del ácido cloroáurico $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ a una concentración de 1×10^{-3} M.
- 3) Se mezclaron 2.5 ml de la solución del polímero de menor peso molecular con 2.5 ml de la solución de $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. También se mezclaron 2.5 ml de la solución del polímero de mayor peso molecular con 2.5 ml de de $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.
- 4) Las dos soluciones resultantes fueron monitoreadas mediante espectroscopía de absorción UV-visible con la finalidad de estudiar la evolución de la formación de las nanopartículas de Au.

Es importante mencionar que las soluciones fueron preparadas a temperatura ambiente, sin el uso de algún agente reductor externo y con agitación durante los primeros minutos de haber realizado la mezcla.

III.3.4- Síntesis de nanopartículas de Ag en medio acuoso usando el polímero poli(ácido o-acriloilaminofenilarsónico).

Se siguió el mismo método de síntesis de las nanopartículas de Au, primero preparando las soluciones madre, tanto del polímero poli(ácido o-

acrililaminofenilarsónico) como de la sal de plata (AgNO_3) y posteriormente realizando diversas mezclas de prueba polímero/sal metálica para encontrar las condiciones adecuadas para la formación de las nanopartículas.

Las concentraciones con las cuales se logró la formación de nanopartículas de Ag con tamaño y forma controlados, fue de 1×10^{-3} M para la solución de AgNO_3 y 1×10^{-2} M para la solución del polímero.

Es importante mencionar que la síntesis de nanopartículas de Ag se realizó a temperatura ambiente, sin calentamiento posterior, sin agentes reductores externos y con agitación sólo durante los primeros minutos de haber realizado la mezcla. Las soluciones se mantuvieron a temperatura ambiente y sin exposición a la luz. Además, las soluciones fueron monitoreadas mediante espectroscopía de UV-visible.

CAPÍTULO IV

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

IV.1- Obtención del monómero ácido *o*-acriloilaminofenilarsónico

Como se mencionó en el desarrollo experimental, el monómero ácido *o*-acriloilaminofenilarsónico fue obtenido mediante la reacción de condensación del ácido *o*-arsanílico con cloruro de acrilóilo, y dicha reacción fue monitoreada por cromatografía en placa fina. La Figura IV.1 muestra la cromatoplaqueta correspondiente a las 20 h de reacción, se aprecia claramente que el desplazamiento del producto de la reacción es menor que el del ácido *o*-arsanílico, lo que sugiere que son compuestos diferentes. Además, el producto de reacción no muestra rastros del ácido *o*-arsanílico, indicando que todo se consumió en la reacción de condensación. Por lo tanto, la reacción se detuvo a las 20 horas y se aisló y purificó el producto por recristalización.

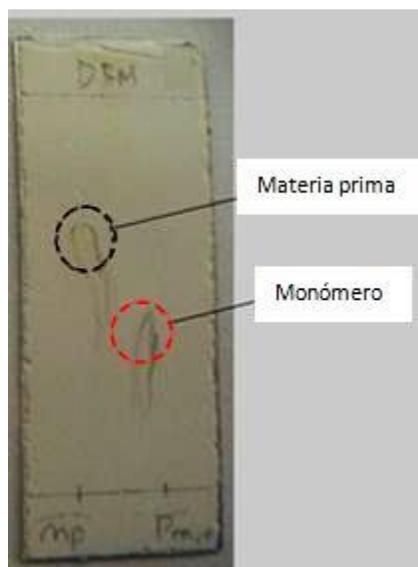


Figura IV.1- Cromatoplaqueta del ácido *o*-arsanílico contra el producto de reacción a las 20 h.

La temperatura de fusión del compuesto obtenido fue de 185 °C, mientras que para el ácido *o*-arsanílico fue de 154 °C. Esta diferencia de 31 °C entre el producto y la materia prima indica que son compuestos diferentes. Por otro lado, las pruebas de solubilidad mostraron que el producto es soluble a temperatura

ambiente en disolventes como isopropanol, etanol, metanol, dimetilformamida y dimetilsulfóxido. En la Tabla IV.1 se muestra la solubilidad del ácido *o*-arsanílico y del producto de la reacción de condensación.

Tabla IV.1- Resultado de las pruebas de solubilidad del ácido *o*-arsanílico y del producto de reacción.

Disolvente	Materia prima	Producto
Hexano	Insoluble	Insoluble
Diclorometano	Insoluble	Insoluble
Iso-propanol	Soluble	Soluble
Cloroformo	Insoluble	Insoluble
Acetato de etilo	Insoluble	Insoluble
Dimetilformamida	Soluble	Soluble
Ciclo hexano	Insoluble	Insoluble
Acetona	Soluble	Insoluble
Agua	Insoluble	Insoluble
Etanol	Soluble	Soluble
Metanol	Soluble	Soluble
Dimetilsulfóxido	Soluble	Soluble

Los resultados de cromatografía en capa fina, temperatura de fusión y solubilidad evidenciaron la obtención de un nuevo compuesto. Sin embargo, su identificación estructural fue realizada mediante las técnicas espectroscópicas de infrarrojo (IR) y resonancia magnética nuclear (RMN).

En la Figura IV.2 se muestra el espectro IR y la estructura molecular del ácido *o*-arsanílico. Como el ácido *o*-arsanílico es una amina primaria, su espectro presenta las bandas de absorción debidas a los modos de vibración de elongación simétrica y asimétrica del grupo amina (R-NH₂) en 3354 y 3436 cm⁻¹, respectivamente. Sin embargo, cuando el ácido *o*-arsanílico reacciona con el cloruro de acrilóilo, se condensan formando un compuesto amida (R-NHCO-R₁) y H₂O. Por esta razón, el espectro (ver Figura IV.3) del compuesto obtenido no tiene las bandas debidas a la amina primaria, pero si presenta las bandas ocasionadas por los modos de vibración del grupo amida que son la elongación del C=O (conocida como banda de amida I) en 1647 cm⁻¹, torsión N-H (banda de amida II) a 977 cm⁻¹ y elongación C-N (banda de amida III) en 1161 cm⁻¹. Otra banda que demostró la obtención del ácido *o*-acrilóilaminofenilarsónico fue la banda debida a la vibración C=C del grupo vinílico la cual se localizó a 1608 cm⁻¹.

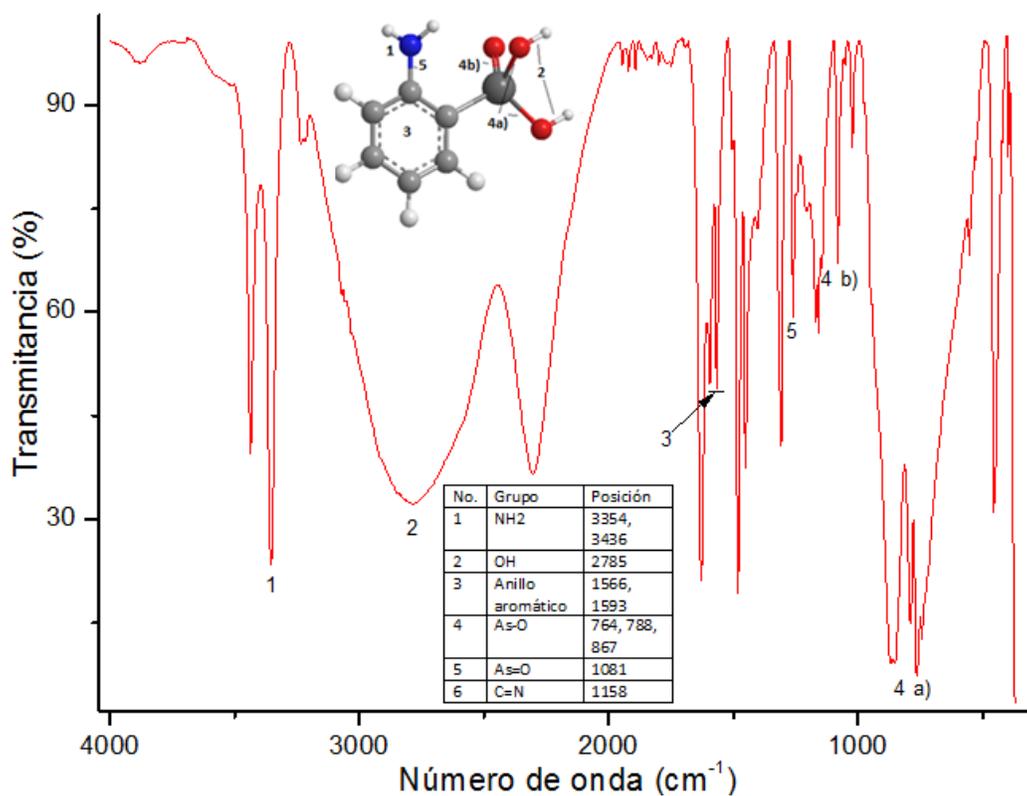


Figura IV.2 – Espectro IR y estructura molecular del ácido o-arsánico (materia prima).

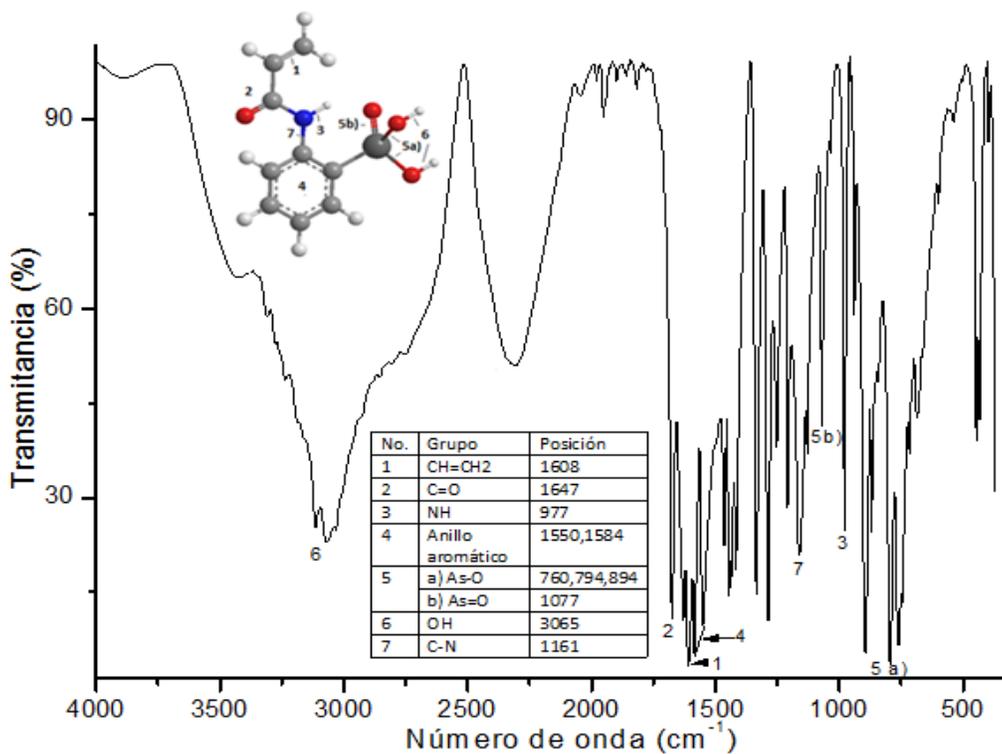


Figura IV.3.- Espectro IR y estructura molecular del monómero ácido o-acrililaminofenilarsónico.

En la Figura IV.4 se muestra el espectro de RMN-¹H del monómero ácido o-acriloilaminofenilarsónico, el cual corroboró la identificación estructural del monómero debido a que las señales múltiples en 6.31 y 6.25 ppm corresponden a los dos tipos de protones del C=CH₂ y la señal triple en 5.8 ppm es asignada al protón del CH. La señal correspondiente al protón del grupo amida se encuentra localizado a 11.96 ppm. Mientras que las señales a 8.57, 7.70, 7.62 y 7.27 ppm son debidas a los cuatro diferentes tipos de protones aromáticos del compuesto.

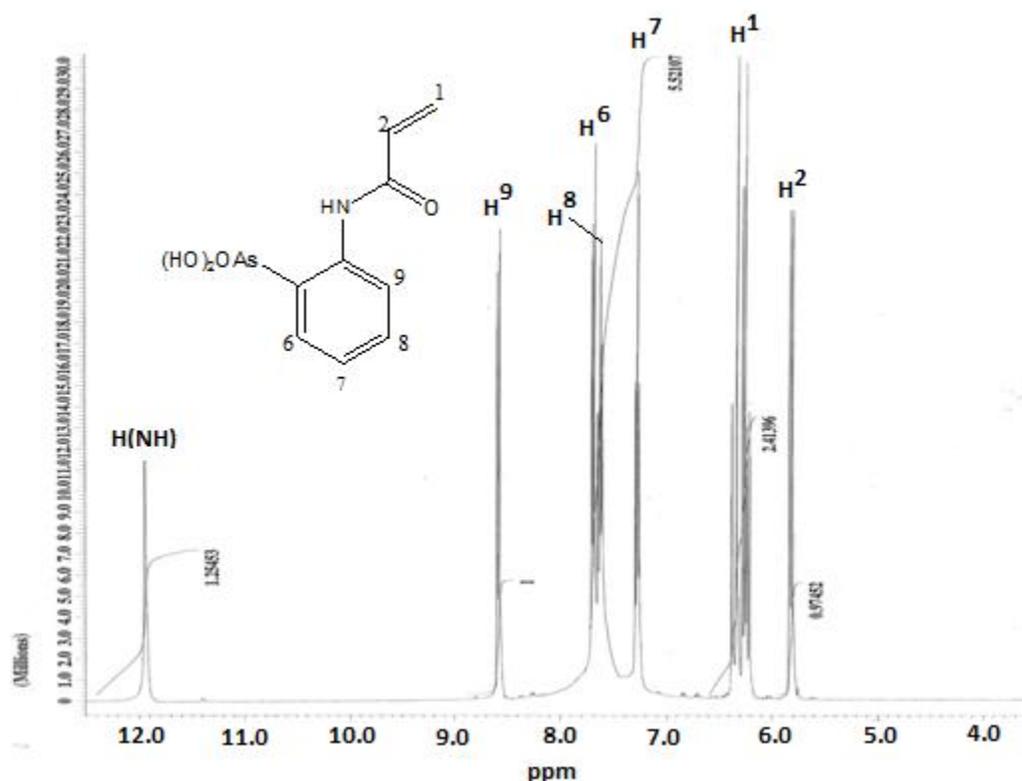


Figura IV.4 Espectro de RMN ¹H (300 MHz, en (CD₃)₂SO) del monómero ácido o-acriloilaminofenilarsónico.

IV.2 Obtención del polímero poli(ácido o-acriloilaminofenilarsónico)

El producto de la reacción de polimerización del ácido o-acriloilaminofenilarsónico fue caracterizado primero mediante pruebas sencillas como cromatografía de capa fina, solubilidad y temperatura de fusión. La Figura IV.5 muestra la cromatoplaqueta del monómero y del polímero obtenido a las 48 h de

polimerización. En la placa se observa una sola mancha para el polímero indicando que está libre de monómero.

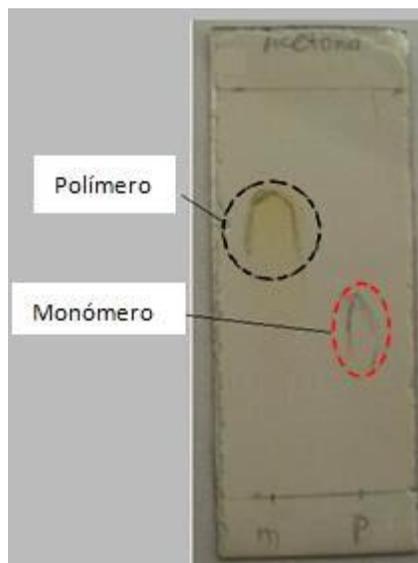


Figura IV.5- Placa cromatográfica del monómero y su polímero.

Se encontró que el polímero no funde en el rango de 0 a 400 °C, pero si adquiere un color café oscuro a una temperatura de 270 °C, posiblemente debido a una degradación. Los datos de la solubilidad del polímero se muestran en la Tabla IV.2.

Tabla IV.2- Resultado de las pruebas de solubilidad del Polímero

Disolvente	Solubilidad
Cloroformo	Insoluble
Hexano	Insoluble
Iso-propanol	Soluble
Diclorometano	Insoluble
Acetato de etilo	Insoluble
Acetona	Soluble
Ciclo hexano	Insoluble
Dimetilformamida	Soluble
Agua	Soluble
Metanol	Soluble
Etanol	Soluble

Con la finalidad de comprobar que la reacción de polimerización fue un éxito y que el polímero no contenía monómero, el espectro infrarrojo del polímero poli(ácido *o*-acriloilaminofenilarsónico), mostrado en la Figura IV.6, se comparó

con el espectro del monómero mostrado en la Figura IV.3. Como la reacción de polimerización procede a través de la ruptura del doble enlace carbono-carbono del grupo vinilo ($RC=CH_2$) del monómero, para formar enlaces sencillos C-C entre las moléculas de monómero, el espectro del polímero no presentó la banda (alrededor de 1608 cm^{-1}) debida al modo de vibración de elongación del doble enlace vinílico. Otra diferencia importante del espectro del polímero con respecto al espectro del monómero, es el claro ensanchamiento de las bandas de absorción que se presenta como resultado de la polidispersidad del polímero.

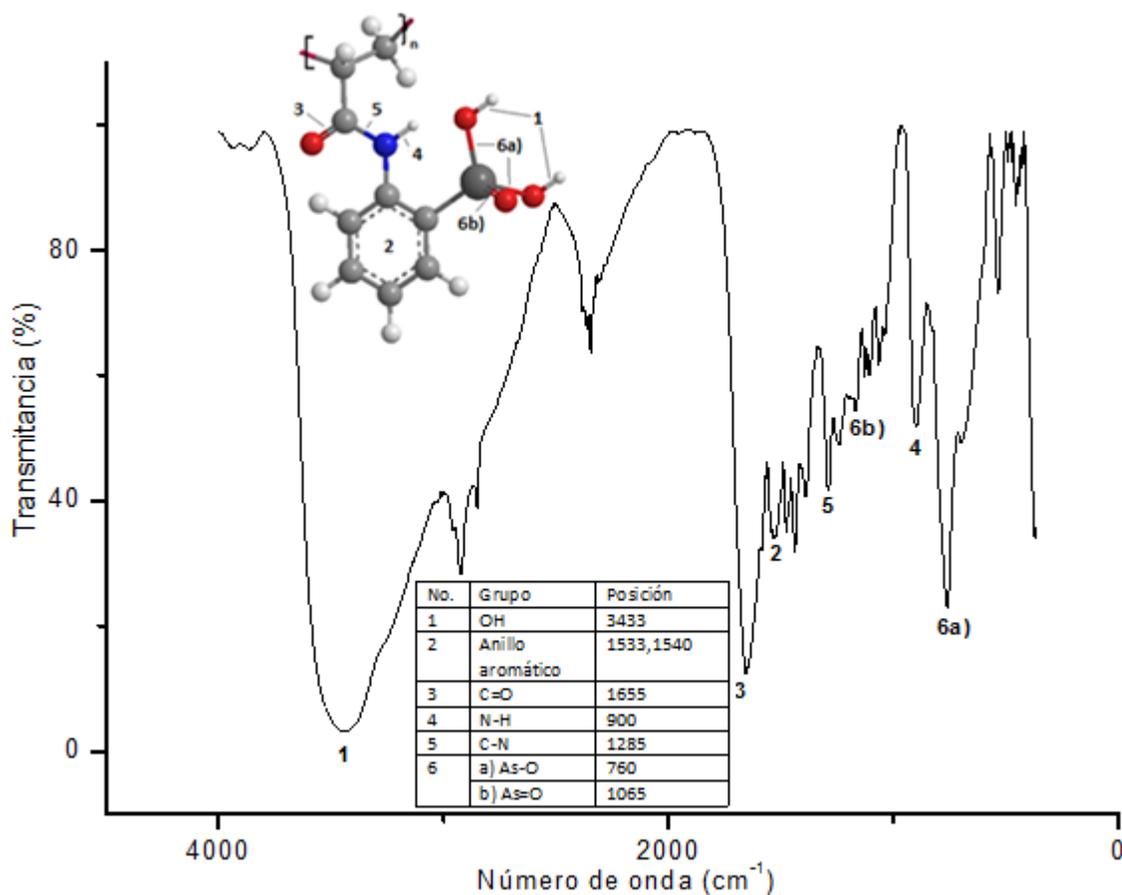


Figura IV.6- Espectro de IR y estructura molecular del polímero.

La ausencia de la absorción debida al $C=C$ es más evidente en el espectro Raman. En la Figura IV.7 se comparan los espectros Raman del monómero y del polímero.

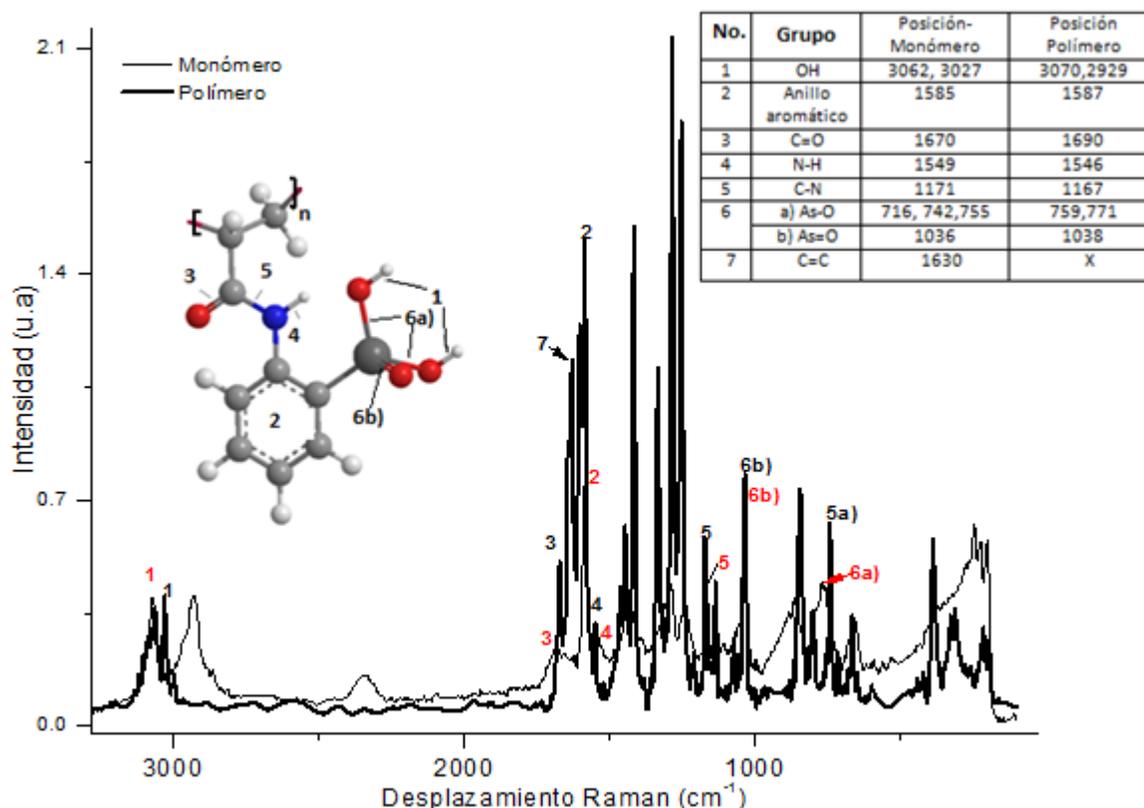


Figura IV.7- Espectro Raman del monómero, del polímero (en rojo) y estructura molecular del polímero.

Finalmente, debido a que el polímero poli(ácido *o*-acrililaminofenilarsónico) fue sintetizado exactamente como lo indica J. García-Serrano y colaboradores [58], suponemos que el polímero obtenido con una cantidad de 4.2 mg de AIBN tiene un peso molecular (M_w) de aproximadamente 38,759 g/mol [58]. Mientras que el peso molecular del polímero obtenido con 1.15 mg de AIBN debe ser mayor, ya que cuando hay una gran cantidad de moléculas de iniciador se forman más radicales libres y cada uno de ellos consumirá cierta cantidad de unidades monoméricas dando lugar a un gran número de cadenas de un cierto peso molecular, pero cuando se tiene una menor cantidad de iniciador, el número de radicales libres formados es menor dando lugar al crecimiento de menor número de cadenas pero con mayor peso molecular.

IV.3 Formación de nanopartículas de Au de tamaño controlado estabilizadas por el poli(ácido o-acriloilaminofenilarsónico)

Es importante mencionar que durante la síntesis de nanopartículas de Au, las condiciones de reacción, tales como concentración de las soluciones de polímero y sal de oro, así como relación molar entre el polímero y la sal metálica, fueron modificadas hasta encontrar las condiciones que permitieron la formación de partículas de Au con tamaño y forma controlada en soluciones coloidales estables. De manera que en este apartado solo se discutirán dichos casos.

La Tabla IV.3 muestra los datos de los experimentos en donde se logró obtener soluciones coloidales estables de nanopartículas de Au con tamaño y forma controlados. La Figura IV.8 muestra la fotografía de las soluciones.

Tabla IV.3 – Datos de suspensiones coloidales de nanopartículas de Au con tamaño controlado.

Peso molecular del polímero (g/mol)	Concentración solución de polímero (mol/L)	Concentración solución de HAuCl ₄ (mol/L)	Relación en volumen polímero/HAuCl ₄	Color Suspensión
≈ 38759	1x10 ⁻²	1x10 ⁻³	1:1	Morado
>38759	1x10 ⁻²	1x10 ⁻³	1:1	Rojo



Figura IV.8 Suspensiones coloidales de nanopartículas de Au estabilizadas por: el polímero de menor peso molecular (a la derecha) y el polímero de mayor peso molecular (izquierda)

En la síntesis de nanopartículas de Au usando el polímero poli(*o*-acrililaminofenilarsónico) con peso molecular de aproximadamente 38,759 g/mol, se encontró que la solución incolora producto de la mezcla de las soluciones de HAuCl₄ y polímero, cambió a un color morado muy tenue a los pocos minutos de haber sido preparada, indicando el inicio de la formación de partículas de Au de tamaño nanométrico. El proceso de formación de las nanopartículas en la solución fue monitoreado mediante espectroscopía UV-Visible durante varias semanas. En la Figura IV.9 se muestran los espectros UV-Vis de la solución coloidal a diferentes tiempos de reacción.

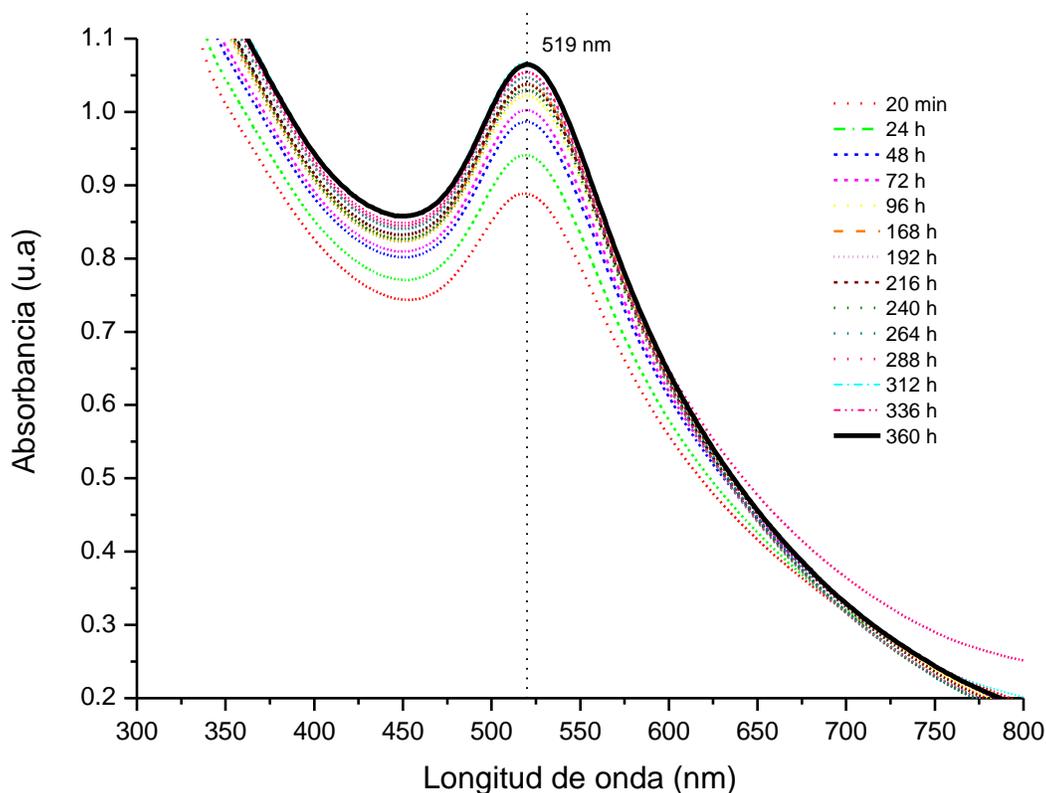


Figura IV.9 Evolución de la banda de SPR de nanopartículas de Au estabilizadas por el poli(ácido *o*-acrililaminofenilarsónico) con peso molecular de ≈ 38759 g/mol.

En el espectro obtenido a los 20 minutos de reacción, se observa una banda en 519 nm, la cual es debida a la resonancia del plasmón de superficie (SPR) de nanopartículas de Au. Se ha reportado en diversos artículos que

regularmente la banda de SPR de nanopartículas de Au se presenta a una longitud de onda cercana a los 525 nm [59,60]. El tamaño de las partículas formadas hasta ese momento posiblemente esté en el rango de 10 a 25 nm, ya que se ha reportado que partículas de Au con esos tamaños ocasionan una banda a una longitud de onda de 518 nm [61]. Con el transcurso del tiempo, el color de la solución se intensificó, al mismo tiempo que la intensidad de la banda de SPR aumentó progresivamente. Ambos sucesos son resultado del aumento en el número de partículas de Au. La banda de SPR alcanzó su intensidad máxima a las 380 horas de reacción, indicando el fin en la formación de partículas de Au. A partir de ese momento, la intensidad de la banda prácticamente no cambió, incluso después de varias semanas más, la banda se mantuvo en 519 nm y con la misma intensidad, indicando que no hay agregación entre las partículas. Podemos considerar que el tamaño y forma de las partículas se conserva, es decir, que la suspensión coloidal es estable. Además, como el ancho de la banda de SPR es relativamente angosto, la mayoría de las partículas deben tener prácticamente el mismo tamaño.

La forma, tamaño y distribución de las partículas de Au en la solución coloidal estable fueron analizados por microscopía electrónica de transmisión (MET). La Figura IV.10, muestra las imágenes de MET de nanopartículas de Au estabilizadas por el polímero en medio acuoso y el histograma de distribución de tamaño de partícula. El análisis de las imágenes de MET de la solución final (después de 380 horas de reacción) revela que las partículas formadas presentan tamaños en el rango de 2-14 nm, demostrando que se pueden encontrar partículas mas pequeñas aun manteniendo su banda SPR en la longitud de onda de 519 nm. Este resultado demostró la estrecha dispersión del tamaño de las partículas, coincidiendo con lo encontrado por espectroscopía UV-Visible. Un análisis más detallado de las imágenes de MET permitió observar que la mayoría de partículas son partículas individuales con forma esférica, sin embargo, también se observaron partículas alargadas que son producto de la aglomeración de partículas individuales. El histograma obtenido mediante la medición del 100 % de las partículas observadas reveló que el tamaño promedio es de $6.97 \text{ nm} \pm 0.32$ y

que la moda de acuerdo al tamaño es de 6 nm, ya que un 35.78 % de las partículas tiene este tamaño.

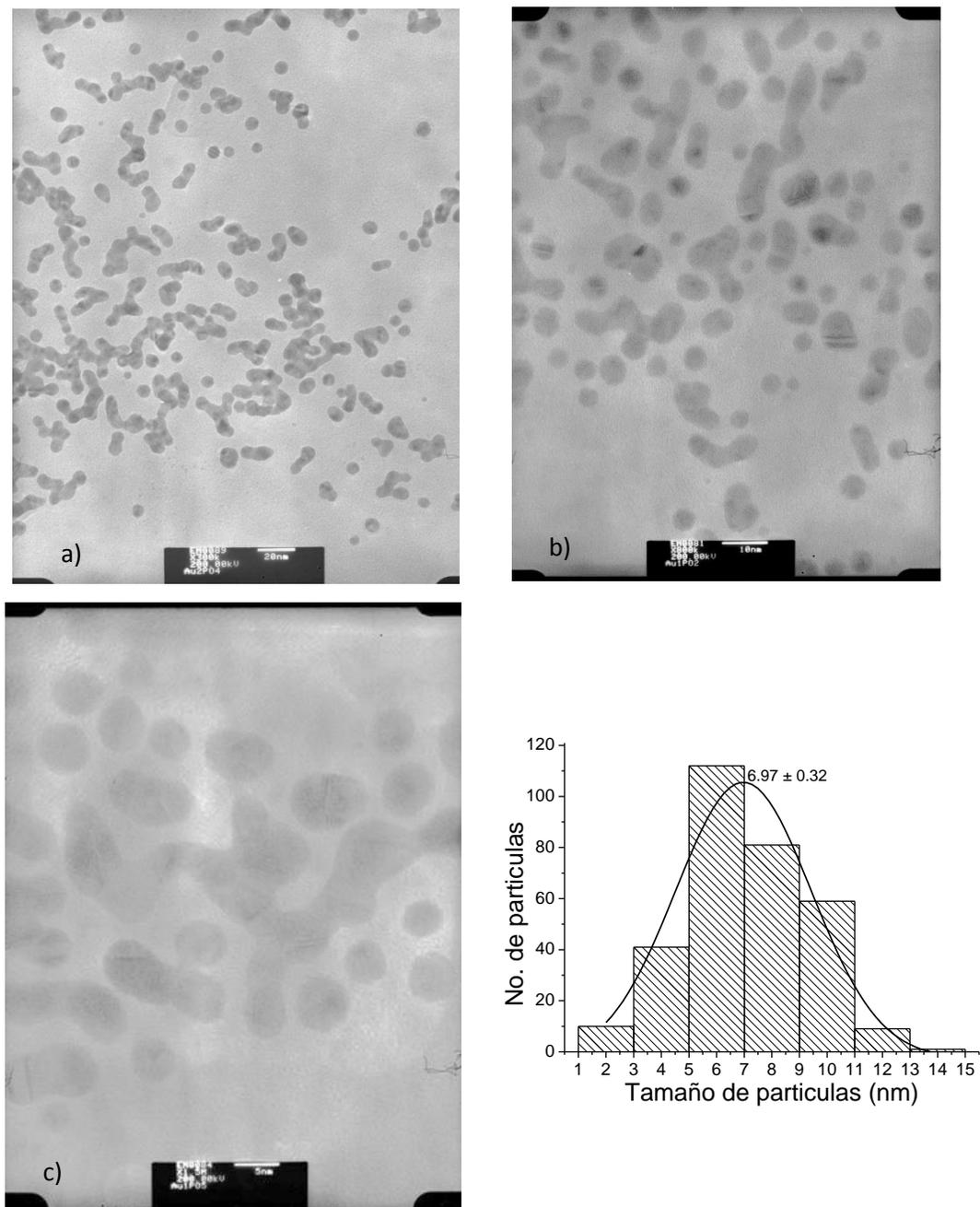


Figura IV.10 Imágenes de METde nanopartículas de Au estabilizadas en solución acuosa por el poli (ácido o-acriloilaminofenilarsónico) con peso molecular de ≈ 38759 g/mol., a) Escala 20 nm, b) escala 10 nm, c) escala 5 nm.

En el caso de la suspensión coloidal preparada con el polímero de mayor peso molecular ($>38,759$ g/mol), se observó que a los pocos minutos de haber realizado la mezcla polímero-sal metálica, la suspensión adquirió un color rojo muy

tenue, que fue intensificándose con el transcurso de los minutos. El cambio de color en la suspensión de incolora a rojo está relacionado con la presencia de nanopartículas de Au, ya que comúnmente las partículas de Au de tamaño nanométrico dan a las soluciones un característico color rojo. Sin embargo, la principal evidencia de la formación de las nanopartículas de Au fue obtenida del espectro de absorción tomado a los 20 minutos de reacción, el cual presentó la banda de SPR de Au a una longitud de onda de 517 nm, como puede observarse en la Figura IV.11. Conforme aumentó el tiempo de reacción, la intensidad de la banda evolucionó en forma creciente, como resultado de la formación de un mayor número de nanopartículas, mientras que su posición se mantuvo en 517 nm. La banda de la SPR alcanzó su máxima intensidad en aproximadamente 300 horas de reacción y después prácticamente no presentó ningún cambio, indicando que se había terminado la formación de nanopartículas de Au.

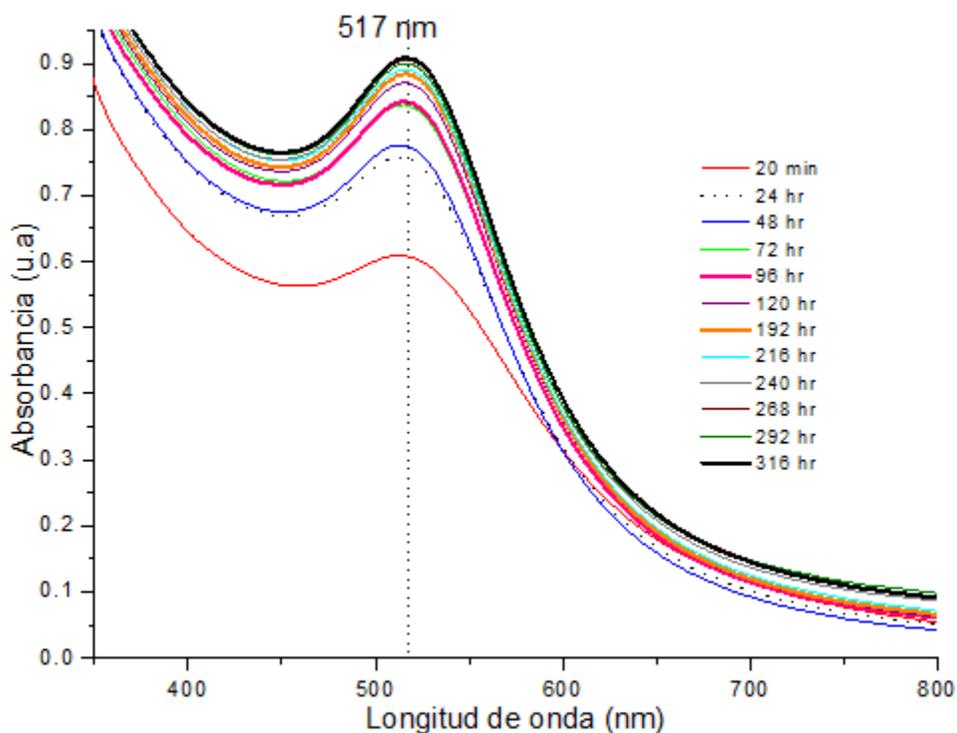


Figura IV.11 Evolución de la banda de SPR de nanopartículas de Au estabilizadas por el poli(ácido o-acriloilaminofenilarsónico) con peso molecular > 38,759 g/mol.

Comparando los tiempos de reacción que se requirieron para el proceso de formación de nanopartículas en los dos casos, podemos concluir que los procesos de reducción de los iones de oro y formación de nanopartículas de Au son más rápidos con el polímero de mayor peso molecular que con el polímero de menor peso molecular. Por otro lado, el tamaño de las partículas de Au obtenidas con el polímero de mayor peso debe ser ligeramente menor que las obtenidas con el polímero de menor peso, ya que esto se ve reflejado en la posición de la banda de SPR de Au, es decir, a menor longitud de onda menor tamaño de partícula. Finalmente, debido a que las bandas de absorción son relativamente angostas en ambos casos, se puede considerar que el tamaño de las nanopartículas de Au es bastante uniforme, es decir, que ambos polímeros forman soluciones coloidales de Au con una distribución estrecha de tamaños (monodispersas). Ya que en general, cuando el tamaño de las partículas aumenta el máximo de la banda de absorción se desplaza hacia mayores longitudes de onda, y cuando la distribución de tamaños es muy amplia la banda se ensancha.

En la Figura IV.12 se muestran las imágenes de MET de las nanopartículas de Au estabilizadas por el polímero de peso molecular mayor a 38,759 g/mol, así como la distribución de tamaño de partícula. El análisis de las imágenes de TEM de las nanopartículas de la solución final (después de 300 horas de reacción), reveló la formación de partículas con forma casi esférica y con tamaños entre 2-8 nm, es decir, tamaños de partículas menores que los obtenidos con el polímero de menor peso molecular (entre 2-14 nm). El histograma de tamaño de partícula reveló que el tamaño promedio es de $4.47 \text{ nm} \pm 0.12$. La moda de acuerdo al tamaño de partícula es de 4 nm, ya que el 41.37 % de las partículas presentaron dicho tamaño. La distribución uniforme de tamaño de partículas coincide con el análisis de los espectros de absorción. Además, las imágenes de MET también mostraron que el efecto de aglomeración de las partículas es mucho menor que con el polímero de menor peso molecular, a pesar de los largos tiempos de reacción, indicando que el polímero de peso molecular $> 38,759 \text{ g/mol}$ estabiliza mejor a las nanopartículas, evitando su aglomeración. La distribución uniforme de

la nanopartículas combinada con su tamaño tan pequeño es un resultado de gran importancia.

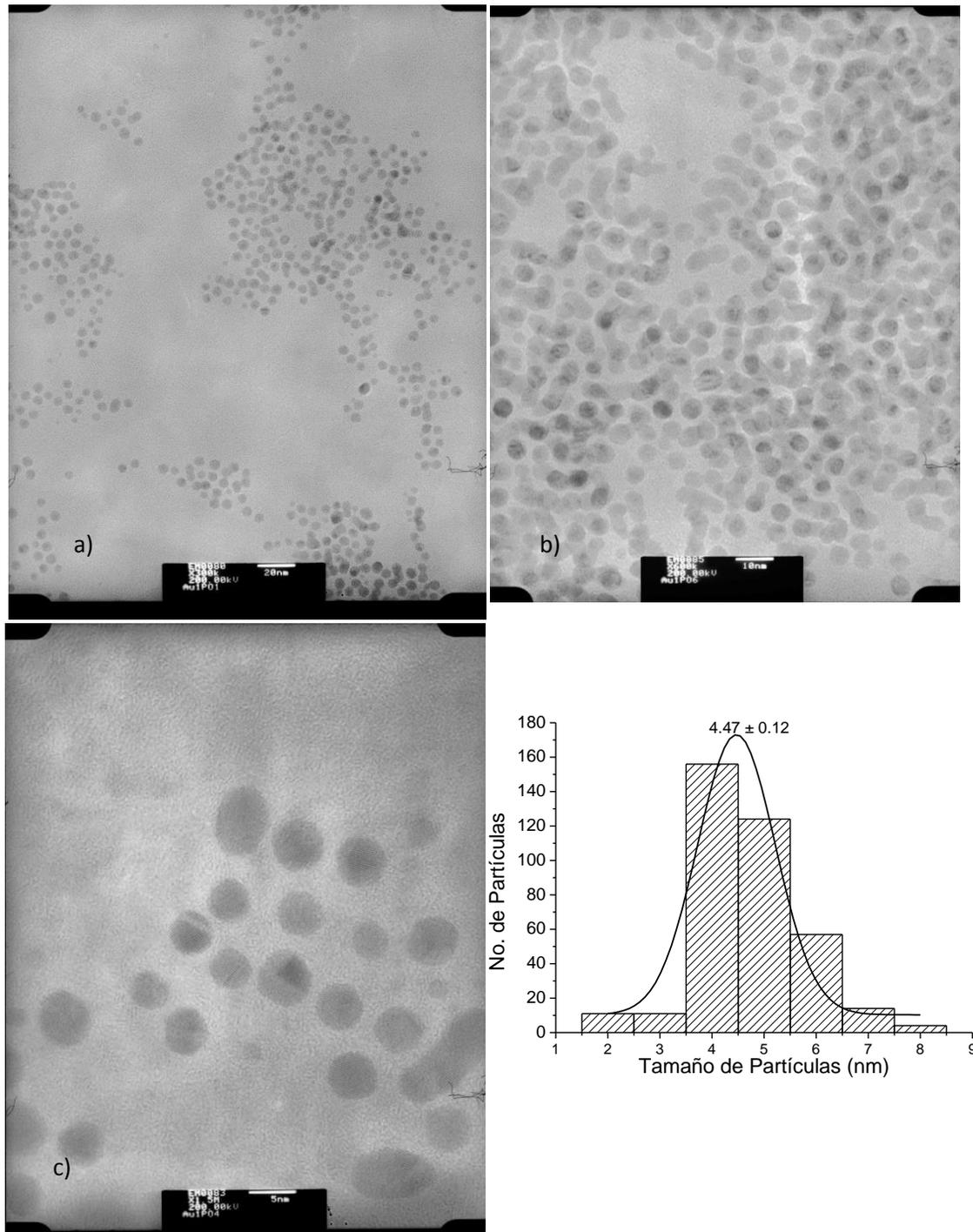


Figura IV.12 Imágenes de MET de nanopartículas de Au estabilizadas en solución acuosa por el poli(ácido o-acriloilaminofenilarsónico) con peso molecular $> 38,759$ g/mol. a) Escala 20 nm, b) Escala 10 nm, y c) Escala 5 nm.

Finalmente, ya que el método empleado para la síntesis de las nanopartículas de Au solo involucró el uso de las soluciones acuosas del polímero poli(ácido *o*-acriloilaminofenilarsónico) y de la sal de Au, es indudable que el polímero, sin importar su peso molecular, actúa como agente reductor de los iones de metal. Además, también actúa como agente estabilizador de las nanopartículas, impidiendo hasta cierto grado su aglomeración y controlando el tamaño de partícula.

IV.4 Formación de nanopartículas de Ag con tamaño controlado estabilizadas por el poli(ácido *o*-acriloilaminofenilarsónico).

En la mayoría de los experimentos realizados para la síntesis de nanopartículas de Ag estabilizadas por el polímero iónico poli(ácido *o*-acriloilaminofenilarsónico) con dos diferentes pesos moleculares, se obtuvo un cambio de color de la solución, sin embargo, no todas las soluciones presentaron una buena evolución de sus espectros de absorción. Por lo que ciertas condiciones experimentales, tales como la concentración de la suspensión de polímero, concentración de sal de metal y relación molar polímero-sal metálica, fueron variadas hasta encontrar las condiciones idóneas para la síntesis de nanopartículas de Ag con tamaño y forma de partícula controlados estables en suspensiones coloidales acuosas. La Tabla IV.4 muestra los datos de los experimentos donde se obtuvieron los mejores resultados y la Figura IV.13 muestra la fotografía de las dos suspensiones coloidales de nanopartículas de Ag estabilizadas por el polímero poli(ácido *o*-acriloilaminofenilarsónico).

Tabla IV.4- Datos de suspensiones coloidales de nanopartículas de Ag.

Peso molecular del polímero (g/mol)	Concentración solución de polímero (mol/L)	Concentración solución de AgNO ₃ (mol/L)	Relación en volumen Polímero/ AgNO ₃	Color suspensión
≈ 38,759	1x10 ⁻²	1x10 ⁻³	1:1	Naranja
>38,759	1x10 ⁻²	1x10 ⁻³	1:1	Naranja



Figura IV.13 Suspensiones coloidales de nanopartículas de Ag estabilizadas por el polímero: de peso molecular ≈ 38759 g/mol (derecha), y de peso molecular > 38759 g/mol (izquierda).

Primero se discutirá el experimento donde se utilizó el polímero poli(ácido *o*-acrililaminofenilarsónico) de peso molecular aproximado de 38,759 g/mol. Cuando se mezcló la solución del polímero con la solución de AgNO_3 se obtuvo una solución incolora, la cual cambió a un color ligeramente anaranjado a los 20 minutos de reacción. Aunque el cambio de color sugiere la existencia de nanopartículas de Ag, la principal evidencia de la formación de nanopartículas fue obtenida por espectroscopía UV-Visible. La Figura IV.14 muestra los espectros de UV-Visible de la solución coloidal desde los 20 minutos de preparada la mezcla hasta el tiempo en que la solución alcanzó su estabilidad. El espectro adquirido a los 20 minutos de reacción presentó una banda en 426 nm, correspondiente a la SPR de nanopartículas de Ag. La banda de SPR se mantuvo en la misma posición hasta las 24 h. Posteriormente, para un tiempo de reacción de 48 horas, la banda de SPR se localizó en 411 nm, es decir, sufrió un desplazamiento hacia menores longitudes de onda, mientras que el color de la solución se intensificó. A partir de ese momento, la banda no presentó cambios en su posición, no así la intensidad, la cual aumentó conforme el tiempo de reacción. Aproximadamente a las 330 horas la banda alcanzó su máxima intensidad, manteniéndose sin cambio durante meses.

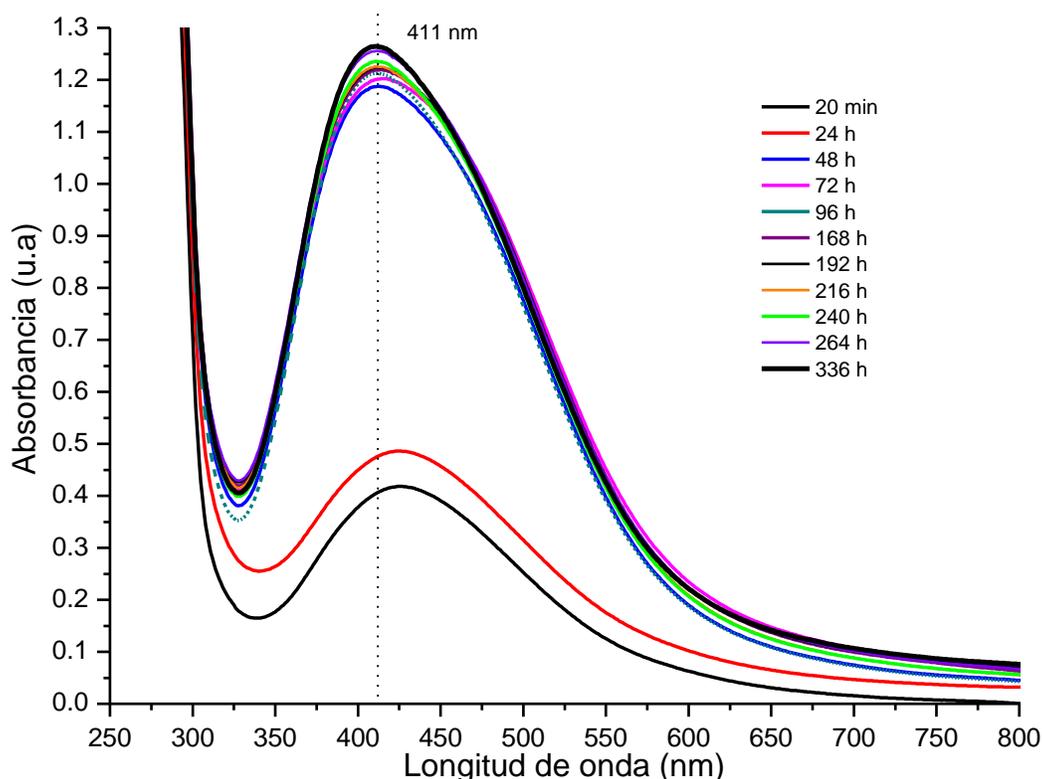


Figura IV.14 -Evolución de la banda de SPR de nanopartículas de Ag estabilizadas por el poli(ácido o-acriloilaminofenilarsónico) con peso molecular ≈ 38759 g/mol.

La presencia de la banda en 426 nm o 411 nm es atribuida a la formación de nanopartículas de Ag, ya que comúnmente las nanopartículas de Ag dan paso a una banda alrededor de los 400 nm. Comparando la posición de la banda a las 24 horas (o menos) y 48 horas, se puede suponer que el tamaño de partícula promedio es menor a las 48 horas, indicando que los átomos de plata formados en la suspensión después de las 24 horas, no se adicionaron a las partículas ya formadas para continuar creciendo, sino que dieron paso a nuevas y más pequeñas partículas. Es obvio que el polímero fue capaz de reducir a los iones de Ag^+ a Ag^0 en un proceso de reducción lento que condujo a la formación de nanopartículas de Ag estabilizadas en solución acuosa por el polímero poli(ácido o-acriloilaminofenilarsónico).

La Figura IV.15 muestra las imágenes de MET de las nanopartículas de Ag obtenidas con el polímero de peso molecular aproximado a 38,759 g/mol, su análisis reveló la formación de partículas esféricas con tamaños de partícula en el rango de 9-20 nm y no se observó aglomeración de partículas.

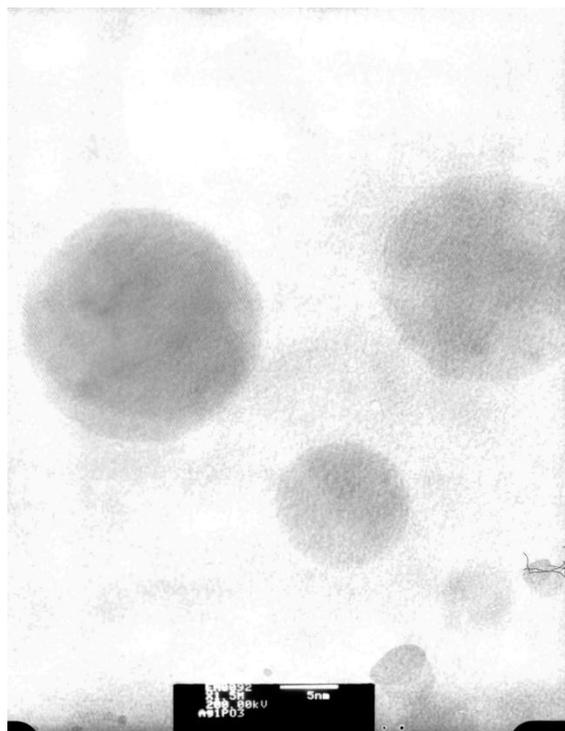


Figura IV.15- Imagen de MET de nanopartículas de Ag estabilizadas en solución acuosa por el poli (ácido o-acrililaminofenilarsónico) con peso molecular de $\approx 38,759$ g/mol. La escala es de 5 nm.

Por otro lado, en la síntesis de nanopartículas de Ag usando el polímero de peso molecular mayor a 38,759 g/mol, se observó que a los pocos minutos de mezclar la solución del polímero con la solución de la sal metálica, la suspensión resultante presentó un ligero color naranja, característico de nanopartículas de Ag. Por tal motivo la evolución de la suspensión fue monitoreada por espectroscopía UV-Visible. La Figura IV.16 muestra los espectros de UV-Visible de la solución coloidal a diferentes tiempos de reacción. En el espectro obtenido a los 20 minutos de reacción, se observa una banda en 392 nm, la cual es debida a la resonancia de plasmón de superficie (SPR) de nanopartículas de Ag. Posteriormente, la banda se desplazó hasta una longitud de onda de 425 nm, manteniéndose en esa

posición hasta las 72 horas. Este desplazamiento se puede atribuir a la formación de partículas de mayor tamaño o el crecimiento de las primeras partículas formadas. Sin embargo, para tiempos de reacción mayores a 72 horas, nuevamente se presentó un desplazamiento de la banda, pero esta vez hacia menores longitudes de onda, alcanzando los 406 nm a las 192 horas. A partir de ese momento el aumento en el tiempo de reacción no modificó la posición de la banda, únicamente ocasionó un progresivo aumento de la intensidad. Finalmente, la banda alcanzó su intensidad máxima a los 3 meses de reacción y después de ese tiempo la banda no cambió, manteniéndose estable durante varios meses. También la solución final se mantuvo estable, sin cambio apreciable en el color y sin la presencia de algún precipitado.

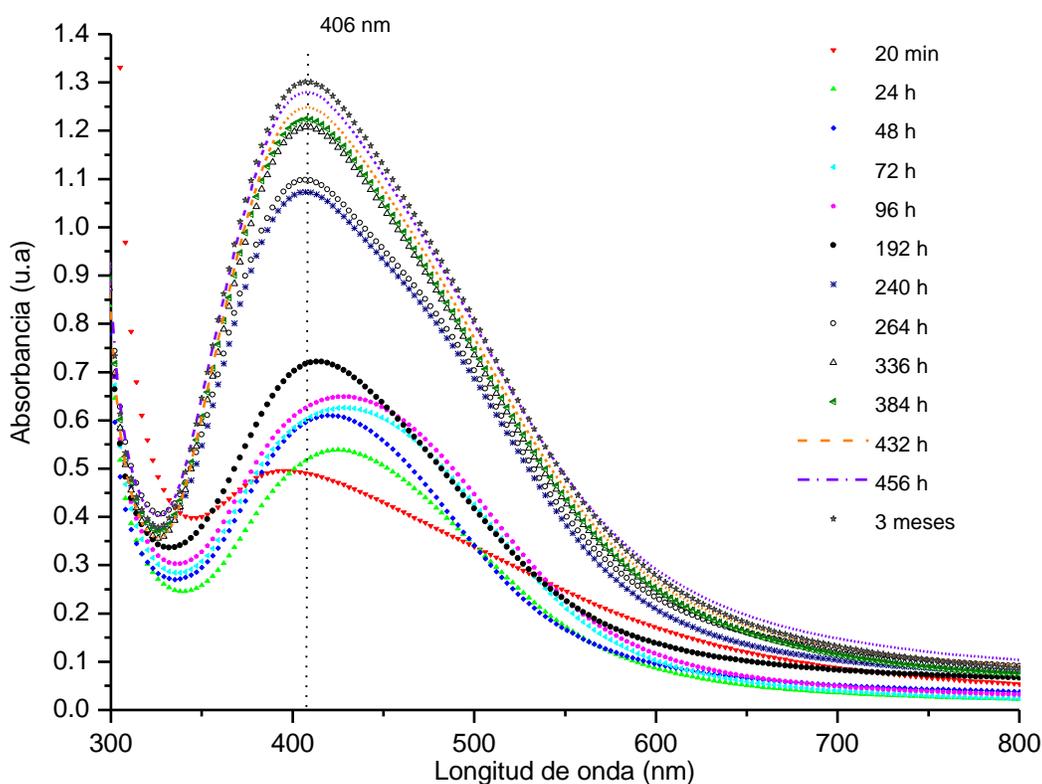


Figura IV.16 - Evolución de la banda de SPR de nanopartículas de Ag estabilizadas por el poli (ácido o-acrililaminofenilarsónico) con peso molecular >38759 g/mol.

Como se mencionó anteriormente, la posición de la banda en el espectro UV-Visible está relacionada con el tamaño y forma de las partículas, generalmente a mayor longitud de onda de la banda mayor tamaño de partícula. De manera que de acuerdo a los resultados de espectroscopia UV-Visible, con el polímero de mayor peso molecular se obtienen partículas de Ag con tamaños menores que con el polímero de menor peso molecular, ya que la banda de absorción de la SPR de nanopartículas de Ag en la solución final con el polímero de mayor peso fue de 406 nm, mientras que la posición de la banda para el caso del polímero de menor peso molecular fue de 411 nm.

La forma, tamaño y distribución de las partículas de Ag en la solución coloidal estable fueron analizados por microscopia electrónica de transmisión (MET). La Figura IV.17, muestra las imágenes de MET de nanopartículas de Ag estabilizadas por el polímero con peso molecular mayor a 38,759 g/mol en medio acuoso. El análisis de las imágenes de MET de la solución final (después de 3 meses de reacción) reveló que las partículas formadas tienen tamaños en el rango de 1-7 nm, con un tamaño promedio de 1.18 nm. La distribución de tamaño de partícula mostrada en la Figura IV.17 revela que más del 90 % de las partículas tienen tamaño menor a 3 nm (moda de acuerdo al tamaño). El resultado demuestra que se logró una buena monodispersidad del tamaño de partícula. Con un análisis más detallado de las imágenes de MET se determinó que la mayoría de partículas son esféricas y además son partículas individuales, es decir, no se presenta aglomeración de partículas. Los resultados obtenidos comprobaron que el polímero actúa como agente reductor y estabilizador de las nanopartículas de Ag, controlando el tamaño y forma de las partículas.

Los resultados de espectroscopia UV-Visible y microscopia electrónica de transmisión demostraron que el polímero iónico, tanto de bajo peso molecular como de alto, es capaz de actuar como reductor de los iones de Ag^+ y como estabilizador de nanopartículas de Ag. Además, cuando se utilizó una concentración de la solución de polímero de 1×10^{-2} M, una concentración de solución de AgNO_3 de 1×10^{-3} M y una relación en volumen polímero- AgNO_3 de 1

a 1, es posible controlar el tamaño y la forma de las nanopartículas de Ag, siendo el polímero de mayor peso molecular el que mejor controla el tamaño y forma de las partículas.

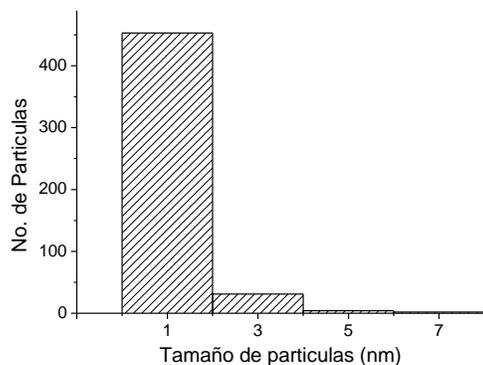
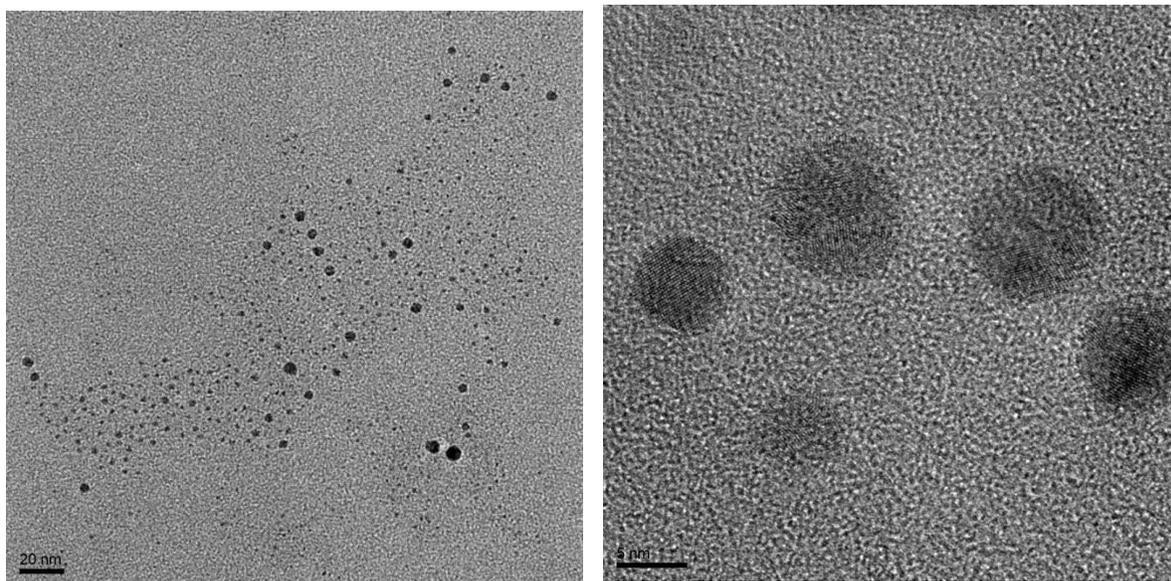


Figura IV.17- Imágenes de MET de nanopartículas de Ag estabilizadas en solución acuosa por el poli (ácido *o*-acrililaminofenilarsónico) con peso molecular mayor a 38,759 g/mol y su distribución del tamaño de partícula.

En la Tabla IV.5 se resumen los resultados de la síntesis de nanopartículas de Au y Ag con tamaño controlado estables en solución acuosa usando el polímero poli(ácido *o*-acrililaminofenilarsónico) tanto como agente reductor de los iones metálicos de oro y plata, como agente estabilizador de las nanopartículas de Au y Ag.

CAPÍTULO IV- DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Tabla IV.5- Datos de las nanopartículas de Au y Ag con tamaño controlado estabilizadas por el polímero poli(ácido o-acriloilaminofenilarsónico) en solución acuosa.

Nanopartículas	Peso molecular del polímero (g/mol)	Rango de tamaño (nm)	Tamaño promedio (nm)	Tamaño modal (nm) - Porcentaje de partículas
Au	≈ 38,759	2-14	6.97 ± 0.32	6 – 35.78 %
Au	>38,759	2-8	4.47 ± 0.12	4 – 41.37 %
Ag	≈ 38,759	9-20	-	-
Ag	>38,759	1-7	1.18 ± 0.01	3 – 92.45 %

CONCLUSIONES

- Se sintetizó el monómero ácido *o*-acriloilaminofenilarsónico con un rendimiento del 73.02 %.
- Se sintetizó el polímero poli(ácido *o*-acriloilaminofenilarsónico) con dos diferentes pesos moleculares, uno de 38,758 g/mol y otro mayor a 38,758 g/mol.
- Se sintetizaron nanopartículas de Au y Ag de tamaño controlado estables en soluciones coloidales acuosas utilizando el polímero poli(ácido *o*-acriloilaminofenilarsónico) y sin el uso de agentes reductores y/o estabilizadores externos, demostrando que el polímero es capaz de reducir a los iones metálicos Au^{3+} y Ag^+ , y estabilizar a las nanopartículas formadas, además de controlar la forma y tamaño de las partículas.
- Se encontró que el polímero de mayor peso molecular controla mejor el tamaño de las nanopartículas de Au y Ag.
- En la síntesis de las nanopartículas de Au usando el polímero de peso molecular mayor a 38,758 g/mol, se obtuvieron partículas de forma esférica con tamaños en el rango de 2-8 nm y con un tamaño promedio de 4.47 nm.
- En la síntesis de nanopartículas de Ag usando el polímero de mayor peso molecular también se obtuvieron partículas esféricas con tamaños en el rango de 1-7 nm y un tamaño promedio de 1.18 nm, aunque más del 90 % de las partículas tienen tamaño menor a 3 nm.

REFERENCIAS

- [1] Ping Chen, Qing-Sheng Wu, *Journal of Nanoparticle Research*. **10** (2008) 206-211.
- [2] Youglan Lou. *Indian Journal of Chemistry*. **46A** (2007) 1266-1269.
- [3] Yugang Sun, Byron Gates, *Nanoleters*. **2** (2002) 164-168.
- [4] Faraday M., *Philosophical Transactions of the Real Society*. **147** (1857) 145.
- [5] Hirai H., Chawanya H., Tochima N., *React. Polym. Ion ex-changer Sorbents*. **3** (1985) 127-141.
- [6] Irshad Hussain, Mathias Brust, Adam J.Papworth, Andrew I. Cooper. *Langmuir*. **19** (2003) 4831- 4835.
- [7] Longenberger L., Mills G. *Journal of Physical Chemistry*. **99** (1995) 475-478.
- [8] Carine Note, Sabine Kosmella, Joachim Koetz A, *Physicochemical and Engineering Aspects*. **290** (2006) 150-156.
- [9] S. Link, M.B. Mohamed, M.A. El-Sayed. *Journal of Physical Chemistry*. **103** (1999) 3073-3077.
- [10] Seol-Ah Lee, Kyung-Won Park, Jong-Ho Choi et al, *Journal of the Electrochemical Society*. **149** (2002) 1299-1304.
- [11] Gary Harris, Engineering, *NNIN REU Research Accomplishments*. **1** (2006) 48-49.
- [12] Nagarajan Sounderya, Yong Zhang, *Recent Patents on Biomedical Engineering*. **1** (2008) 34-42.
- [13] Azim Akbarzadeh, Davood Zare, Ali Farhangi, *American Journal of Applied Sciences* **6** (2009) 691-695.
- [14] Lang Xu, Xing-CaiWu, Jun-Jie Zhu, *Nanotechnology*. **19** (2008) 1-6.
- [15] Ashavani kumar, Praveen Kumar Vemula, Pulickel M. Ajayan, *Nature*. **4** (2008)1-6.
- [16] (a) Richard P. Feynman. *Engineering and Science*, Volume 23:5 (1960) 36. (b) *There's Plenty of Room at the Bottom*. Richard P. Feynman. URL: <http://www.zyvex.com/nanotech/feynman.html>.
- [17] N. Taniguchi, *Japan Society of Precision Engineering*, Tokyo. **II** (1974).
- [18] Abrahamson John, G Wiles Peter, L. Rhoades Brian, *Carbon*. **37** (1999) 254-255.

- [19] G. Binnig, H. Rohrer, *Surface Science*. **126** (1983) 236-244.
- [20] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'brien, R. F. Curl, R. E. Smalley, *Nature*. **318** (1985) 162-163.
- [21] K. Eric Drexler, "Engines of creation". *Anchor Books* 1986.
- [22] The oficial web site of the Nobel Prize, URL: [http://nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1987/-](http://nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1987/)
- [23] V. Derycke, R. Martel, J. Appenzeller, Ph. Avouris, *Nanoletters*. **1** (2001) 453–456.
- [24] The oficial web site of the Nobel Prize, URL: [http://nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/2010/.](http://nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/2010/)
- [25] Vanga R. Reddy, *Synlett*. **11** (2006) 1791–1792.
- [26] Johannes Kunckel. Ed ,Günther Stein (1689; reprint, Hildesheim, Germany, 1992), 151.
- [27] Mie, G, *Annals of Physics*. **25** (1908) 377-455.
- [28] J. Turkevich, P. C. Stevenson, J. Hillier. *Faraday. Soc.* **11** (1951) 55-75.
- [29] G. Frens, *Colloid & Polymer Science*. **250** (1972) 736-741.
- [30] G. Frens, *Nature (London), Phys. Sci.* **241** (1973) 20-22.
- [31] Brust. M, Walker. M, Bethell D, Schiffrin D. J, Whyman R, *Chem. Commun.* **7** (1994) 801.
- [32] Martin M.N, Basham J.I, Chando P, S.-K. Eah. *Langmuir* **26**, No. 10 (2010) 7410.
- [33] Zhang Qingbo, Xie Jianping, Yu Yang, Jim Lee Yue, *Nanoscale*. **5** (2010) 1962-75.
- [34] Tom Mortier, Thesis "An experimental study on the preparation of gold nanoparticles and their properties" Katholieke Universiteit Leuven (2006).
- [35] K.J. Klabunde. *Nanoscale Materials in Chemistry*. John Wiley & Sons Inc., New York, 2001.
- [36] Mallikarjuna N. Nadagouda, George Hoag, John Collins, Rajender S. Varma, *Crystal Growth and Design*. **9** (2009) 4979–4983.
- [37] Sara E. Skrabalak, Jingyi Chen, Yugang Sun, Xianmao Lu, et al, *Accounts of Chemical Research*. **41** (2008) 1587–1595.
- [38] Virender K. Sharma, Ria A. Yngard, Yekaterina Lin. *Advances in Colloid and Interface Science* **145** (2009) 83–96.

- [39] Leff D.V., Ohara P.C., *Journal of Physical Chemistry*. **99** (1995) 7036–7041.
- [40] Schmid G. H, West, J.O. Malm, J.O. Bovin, C. Grenthe. *Chem. A Eur. J.* **2** (1996) 1099–1103.
- [41] Tapan K. Sau, Anjali Pal, N.R. Jana, Z.L. Wang, Tarasankar Pal, *Journal of Nanoparticle Research*. **3** (2001) 257–261.
- [42] Yu-Chuan Liu, Li-Huei Lin, Wen-Hui Chiu, *Journal of Physical Chemistry*. **108** (2004) 19327-19240.
- [43] Irshad Hussain, Susan Graham, Zhenxin Wang. Et al. *Journal of the American Chemical Society*. **127** (2005)16398–16399.
- [44] Cristina Buzea, Ivan Pacheco, Kevin Robbie, *Biointerphases* **2** (2007) 11-20.
- [45] N. Toshima, T. Yonezawa. *New Journal of Chemistry*. **23** (1998) 1179-1201.
- [46] Nafiseh Dadgostar. Thesis: “Investigations on Colloidal Synthesis of Copper Nanoparticles in a Two-phase Liquid-liquid System”, Chemical Engineering Waterloo, Ontario, Canada (2008).
- [47] Charles P. Poole, Jr. Frank, J. Owens. “*Introduction to nanotechnology*” Reverte First edition (2003).
- [48] O.E. Rivera Betancourt, Thesis: “synthesis and characterization of copper nanoparticles” University of Puerto Rico Mayaguez. (2009).
- [49] Angshuman Pal, Sunil Shah, Surekha Devi, *Physicochemical and Engineering Aspects*. **302** (2007) 51-57.
- [50] D.V. Goia, E. Mattijevic. *New Journal of Chemistry*. **22** (1998) 1203-1215.
- [51] P. Kratochvíl, IUPAC Pure and Applied Chemistry. **68** (1996) 2287–2311.
- [52] M. Hess, R.G Jones, J. Kahovec, T. Kitayama, P. Kratochvil, P.Kubisa, *Pure and Applied Chemistry* **78** (2006) 2067-2074.
- [53] H. Hirai. *J. Macromol. Sci. Chem.*, **A13** (1979) 633.
- [54] H. Hirai, H. Chawanya, N. Toshima. *Reactive Polym.* **3** (1985) 127.
- [55] Audrey Moores, Frederic Goettmann, *New Journal of Chemistry*. **30** (2006) 1121-1132.
- [56] Sally D. Solomon, Mozghan Bahadory, Aravindan V, et al, *Journal of Chemical Education*. **84** (2007) 322-325.
- [57] *Introduction to Conventional Transmission Electron Microscopy*, Marc the Graef. Edit. Cambridge. **1** (2003) 136-143.

- [58] J. García-Serrano, A.M. Herrera, F. Pérez-Moreno, M.A. Valdez, U. Pal, *Journal of Polymer Science Part B, Polymer. Physics* **44** (2006) 1627-1634.
- [59]. J. F. Sánchez Ramírez, C. Vásquez López. U Pal. *Superficies y Vacío* **15**, (2002) 16-18.
- [60] J. F. Sanchez-Ramirez, U. Pal, L. Nolasco-Hernandez, J. Mendoza-Alvarez, *Journal of Nanomaterials*. **1** (2008) 1-9.
- [61] Azim Akbarzadeh, Davood Zare, Ali Farhangi et al, *American Journal of Applied Sciences* **6** (2009) 691-695.