

**UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUIMICA**



**OBTENCIÓN DE NANOPARTÍCULAS METÁLICAS DE HIERRO (Fe), PLATA (Ag)
Y ORO (Au), EN DIFERENTES SOLVENTES ORGÁNICOS POR LA TÉCNICA DE
ABLACIÓN LÁSER Y CARACTERIZACIÓN SUS PROPIEDADES ÓPTICAS Y DE
TAMAÑO.**

Trabajo Especial de Grado presentado ante
la Ilustre Universidad Central de Venezuela
por el Br. Diana Gabriela Hidalgo Torrealba
para optar al título de Licenciado en Química.

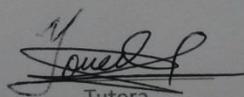
Caracas, Abril, 2015

Yo Profesora Vitta B. Yosmery, Investigadora del Laboratorio o Centro de Investigación de la Escuela de Química de la Universidad Central de Venezuela
Certifico que, el presente Trabajo Especial de Grado, titulado:

“OBTENCIÓN DE NANOPARTÍCULAS METÁLICAS DE HIERRO (Fe), PLATA (Ag) Y ORO (Au), EN DIFERENTES SOLVENTES ORGÁNICOS POR LA TÉCNICA DE ABLACIÓN LÁSER Y CARACTERIZACIÓN SUS PROPIEDADES ÓPTICAS Y DE TAMAÑO.”

Que presenta el Br Hidalgo T, Diana, para aspirar al título de Licenciado en Química, ha sido realizado en el Laboratorio de Espectroscopia Laser de la Escuela de Química de la Universidad Central de Venezuela, bajo mi dirección, durante los años 2014 y 2015 con esta fecha autorizamos su presentación

Caracas, Abril 2015



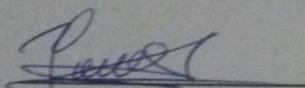
Tutora

Dra Yosmery Vitta

Los abajo firmantes asignados por la Universidad Central de Venezuela, como integrantes del jurado examinador del trabajo Especial de Grado titulado:

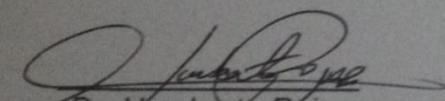
"OBTENCIÓN DE NANOPARTÍCULAS METÁLICAS DE HIERRO (Fe), PLATA (Ag) Y ORO (Au), EN DIFERENTES SOLVENTES ORGÁNICOS POR LA TÉCNICA DE ABLACIÓN LÁSER Y CARACTERIZACIÓN SUS PROPIEDADES ÓPTICAS Y DE TAMAÑO".

Presentado por el Br Hidalgo T, Diana, certificamos que este trabajo cumple con los requisitos exigidos por nuestra Magna Casa de Estudios para optar por el título de Licenciado en Química.

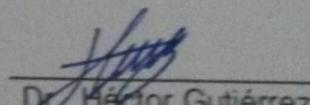


Dra. Yosmery Vitta

(Directora)



Dr. Humberto Rojas
(Jurado)



Dr. Héctor Gutiérrez
(Jurado)

Resumen.

Las nanopartículas son un tipo de nanomaterial de dimensión cero que se caracterizan por ser amorfos y/o cristalinos con una dimensión comprendida entre los 1-100 nm, estas pueden ser sintetizadas por la técnica de Ablación Laser en Solución (ALES). La síntesis de las nanopartículas por ALES en solventes acuosos, ha sido ampliamente estudiado, sin embargo, en solventes orgánicos los estudios no han sido numerosos, es por tal razón que en este trabajo de investigación, se ha planteado como objetivo principal obtener nanopartículas metálicas de hierro (Fe), plata (Ag) y oro (Au) por ablación laser en solución y caracterizar sus propiedades ópticas y de tamaño. Para ello se empleó la técnica de dispersión dinámica de la luz (DLS), se determinó las propiedades ópticas de extinción y fluorescencia por espectroscopia UV-Visible y se empleó para determinar la morfología de las partículas, el microscopio de fuerza atómica (AFM), además de realizar un análisis de la estabilidad de las nanopartículas obtenidas a corto y a largo término.

Los resultados obtenidos mostraron que las nanopartículas de Fe en tolueno, fueron las únicas en emitir por fluorescencia exhibiendo un máximo de emisión a 530 nm, varias semanas después de su obtención. El diámetro de nanopartículas obtenido por DLS, fue de 19-31 nm para las nanopartículas de Fe, entre los 17-22 nm para las nanopartículas de Ag y las de Au mostraron un diámetro entre 20-43 nm. Por la técnica del AFM, se observó morfología esférica para las nanopartículas de Ag y Au, mientras que las de Fe en general presentaron forma de discos. Las nanopartículas obtenidas presentaron una mayor estabilidad al emplear los solventes de mediana polaridad: diclorometano y acetato de etilo, dado que los aglomerados presentes para las distintas nanopartículas son escasos y en algunos casos estos no se observaron.

Agradecimiento

Este trabajo no se habría podido realizar sin la colaboración de muchas personas que me brindaron su ayuda, deseo agradecer especialmente a Dios y a la Virgen del Valle quienes me guiaron para no desmayar por este camino a mi Familia en especial a mi Mamá a Dani, Mimí, Ramón y Antonio por estar a mi lado, por su apoyo y cariño en todo momento.

Agradezco a mi tutora Yosmery Vitta por su paciencia y su ayuda en todo momento, a los profesores: Jimmy Castillo, Vincent Piscitelli, Humberto Rojas, Héctor Gutiérrez y a Nelson Acevedo por su explicaciones, su ayuda, gran disposición y haberme facilitado los medios suficientes para llevar a cabo todas las actividades propuestas para el desarrollo de este trabajo.

Índice general.

	pp.
1. Introducción.	11
2. Revisión Bibliográfica.	13
2.1 Nanociencia.	13
2.2 Nanotecnología.	13
2.3 Nanomateriales.	14
2.3.1 Aplicaciones de los nanomateriales.	16
2.4 Clasificación de los nanomateriales.	17
2.5 Nanopartículas.	21
2.6 Métodos de síntesis de nanopartículas.	25
2.7 Caracterización de nanopartículas.	29
3 Antecedentes.	34
4 Justificación.	38
5 Objetivos de la Investigación.	40
5.1 Objetivo General.	40
5.2 Objetivos Específicos.	40
6. Metodología Experimental.	41
6.1 Materiales.	41
6.2 Reactivos.	41
6.3 Equipos e instrumental.	42
7 Procedimiento Experimental.	43
7.1 Síntesis de nanopartículas metálicas.	43
7.2 Análisis de distribución de tamaño.	45
7.3 Espectroscopia de Uv-Visible.	46
7.4 Microscopia de fuerza atómica.	48
8. Resultados y discusión.	49
8.1 Nanopartículas de hierro.	49
8.1.1 Estabilidad de las Nps de Fe en los distintos solventes orgánicos.	54
8.2 Nanopartículas de plata.	58
8.3 Nanopartículas de oro.	63
9. Conclusiones.	69
10. Bibliografía.	70

11. Anexos.	77
11.1 Análisis en el AFM de las Nps de Fe.	77
11.2 Análisis en el AFM de las Nps de Ag.	78
11.3 Análisis en el AFM de las Nps de Au.	79
11.4 Espectros de extinción y fluorescencia de Nps de Fe.	80
11.5 Espectros de extinción y fluorescencia de Nps de Ag.	81
11.6 Espectros de extinción y fluorescencia de Nps de Au.	82
11.7 Distribución de tamaño a corto y largo termino Nps en Fe.	83
11.8 Distribución de tamaño a corto y largo termino Nps de Ag.	84
11.9 Distribución de tamaño a corto y largo termino Nps de Au.	85

Índice de tablas.

	pp.
1. Optimización de las condiciones experimentales de síntesis de las Nps de Fe en los solventes orgánicos.	50
2. Caracterización de las Nps de Fe en diferentes solventes orgánicos sintetizadas bajo las condiciones óptimas de trabajo encontrado.	53
3. Optimización de las condiciones experimentales de síntesis de las Nps de Ag en los diferentes solvente orgánicos.	58
4. Caracterización de las Nps de Ag en los diferentes solvente orgánicos sintetizadas bajo las condiciones óptimas de trabajo halladas.	59
5. Condiciones óptimas experimentales de síntesis de las Nps de Au en los diferentes solvente orgánicos.	63
6. Caracterización de las Nps de Au en los diferentes solvente orgánicos sintetizadas bajo las condiciones óptimas de trabajo halladas.	65

Índice de Figuras.

	pp.
1. Clasificación de nanomateriales.	18
2. Estructuras cristalinas de las formas alotrópicas del carbono.	19
3. Montaje experimental para la generación de las Nps.	44
4. Montaje experimental empleado para la generación de las Nps.	44
5. Diseño de un equipo de dispersión dinámica de la luz.	45
6. Diseño de un espectrofotómetro de un haz.	47
7. Diagrama del equipo para medir la fluorescencia de la muestra.	47
8. Diagrama del equipo de microscopia de fuerza atómica.	48
9. Espectros de extinción de Nps de Fe en los diferentes solventes orgánicos.	51
10. Imagen de las Nps en tolueno Obtenidas modo tapping en el AFM.	53
11. Diámetro de las Nps de Fe en tolueno observado en el AFM.	53
12. Variación de las propiedades ópticas y de tamaño de las Nps de Fe a largo termino.	54
13. Variación de la distribución de tamaño y espectros de extinción a corto termino de las Nps de Fe en tolueno.	56
14. Variación de la distribución de tamaño y espectros de extinción a largo termino de las Nps de Fe en tolueno.	57
15. Espectro de la extinción de la Nps de Ag en los distintos solventes orgánicos.	60
16. Imagen de las Nps de Ag en acetato de etilo obtenidas modo tapping en el AFM.	60
17. Diámetro de las Nps de Ag en acetato de etilo observado en el AFM.	60
18. Variación del diámetro y del espectro de extinción de las Nps de Ag en acetato de etilo.	62
19. Variación del espectro de la extinción de la Nps de Au en los distintos solventes orgánicos.	64
20. Imagen de las Nps de Au en acetato de etilo obtenidas modo tapping en el AFM.	65
21. Diámetro de las Nps de Au en acetato de etilo observado en el AFM.	65
22. Variación del diámetro y del espectro de extinción de las Nps de Ag en acetato de etilo.	66
23. Morfología y diámetro de las Nps de Fe observadas en el AFM e distintos solventes orgánicos.	77
24. Morfología y diámetro de las Nps de Ag observadas en el AFM e distintos solventes orgánicos.	78
25. Morfología y diámetro de las Nps de Au observadas en el AFM e distintos	79

- solventes orgánicos.
26. Variación del espectro de extinción y fluorescencia a largo término de Nps de Fe en los distintos solventes orgánicos empleados para su síntesis. 80
 27. Variación del espectro de extinción y fluorescencia a largo término de Nps de Ag en los distintos solventes orgánicos empleados para su síntesis. 81
 28. Variación del espectro de extinción y fluorescencia a largo término de Nps de Au en los distintos solventes orgánicos empleados para su síntesis. 82
 29. Variación de la distribución de tamaño y de del máximo de extinción de las Nps de Fe en etanol a largo. 83
 30. Variación de la distribución de tamaño y de del máximo de extinción de las Nps de Fe en acetato de etilo a largo. 83
 31. Variación de la distribución de tamaño y de del máximo de extinción de las Nps de Fe en diclorometano a largo. 83
 32. Variación de la distribución de tamaño y de del máximo de extinción de las Nps de Ag en diclorometano a largo. 84
 33. Variación de la distribución de tamaño y de del máximo de extinción de las Nps de Ag en tolueno a largo. 84
 34. Variación de la distribución de tamaño y de del máximo de extinción de las Nps de Ag en etanol a largo. 84
 35. Variación de la distribución de tamaño y de del máximo de extinción de las Nps de Au en tolueno a largo. 85
 36. Variación de la distribución de tamaño y de del máximo de extinción de las Nps de Au en diclorometano a largo. 85
 37. Variación de la distribución de tamaño y de del máximo de extinción de las Nps de Au en etanol a largo. 85

1. Introducción.

El desarrollo actual de la nanotecnología; ha sido posible debido a la vasta investigación realizada en el área de la nanociencia, durante las dos últimas décadas. Esta ciencia emergente, se basa en el discernimiento y comprensión de las denominadas nanopartículas (Nps), que son nano-sistemas amorfas o semi-cristalinas con tres dimensiones menores 100 nm ^[1]. Estas partículas exhiben fenómenos novedosos y propiedades singulares distintas a las mostradas a macro-escala.

Por ejemplo, en Nps de oro se observa actividad catalítica, propiedades ópticas dependientes del tamaño: rango de colores de rojo a negro (5 a 100nm), disminución en el punto de fusión ^[2], etc. Esto obedece a que en estos sistemas se incrementa drásticamente la relación superficie a volumen y muchas de sus propiedades se rigen por el elevado porcentaje de átomos superficiales. El conocimiento de estos sistemas ha promovido la producción y diseño de nano-materiales avanzados, que poseen múltiples aplicaciones ^[3] en áreas tales como medicina, biología, electrónica, informática, energía entre otros.

Los procedimientos de elaboración de las nanosistemas se agrupan en dos enfoques principales: el primero, "Top-Down"; en este se parte de un material macro y se produce su miniaturización mediante procedimientos mecánicos y/o químicos u otras formas de energía ^[4] ; en el segundo: "Bottom-Up", la síntesis se realiza a partir de especies atómicas y/o moleculares, en este caso las especies precursoras crecen en tamaño (de abajo hacia arriba) y las partículas se obtienen en general mediante reacciones químicas ^[4] . Ambos enfoques se pueden realizar en cualquiera de los estados de la materia: gaseoso, líquido y sólido.

Las propiedades de las Nps son dependientes de su forma y tamaño, de allí que en sus métodos de producción se busca establecer un control efectivo de esos parámetros; así como también de su distribución de tamaño, composición y grado de aglomeración. Una técnica Top-Down de gran interés para la obtención de Nps metálicas; es la denominada Ablación Láser en Solución (ALES). En esta, se irradia una placa metálica inmersa en un solvente específico, ya sea de tipo acuoso y/u orgánico, con un láser pulsado de alta energía [6]. Esto produce la vaporización del metal, lo que genera un plasma de alta energía y temperatura en la interface metal-solución. Luego ocurre la formación de Nps cuando comienza la extinción del plasma.

Las propiedades del láser y del solvente controlan el tamaño y la cantidad de partículas producidas. Esta técnica es altamente versátil tanto en el sustrato como en el solvente. Es sencilla, rápida y bajo condiciones controladas, se pueden alcanzar un efectivo control en el tamaño de las partículas, por lo que, a pesar del coste económico del instrumental láser y óptico, ha sido preferida en la obtención de Nps metálicas con diferentes aplicaciones, con respecto a los métodos de producción químicos considerando la pureza de las partículas, consumo de reactivos, tiempo, etc.

La ALES ha sido ampliamente estudiada en solventes acuosos [6], no obstante su aplicación en solventes orgánicos y las propiedades de las partículas en este tipo de disoluciones no está documentada en la literatura, existen pocos trabajos han sido realizados sobre este tema [25-26]. De aquí el objetivo principal de este trabajo de investigación es la síntesis de Nps metálicas de hierro (Fe), plata (Ag) y oro (Au), en diferentes solventes orgánicos por la técnica de ablación laser, así como la caracterización de su morfología, tamaño y propiedades ópticas.

2. Revisión Bibliográfica.

2.1 Nanociencia.

La nano ciencia es un término empleado para definir el estudio e investigación de las características y propiedades de todos aquellos materiales cuyas dimensiones se encuentran en el rango de 0,1 a 100 nanómetros (nm) [7]. En términos sencillos, puede definirse como todo aquel estudio que busca comprender los fenómenos que ocurren a nivel de nano escala. Todos los nanomateriales poseen características y propiedades que depende de su tamaño, es por ello que esta ciencia estudia sistemas complejos. De los conocimientos adquiridos en la nanociencia, surge la nanotecnología, la cual permite el diseño y caracterización de nuevos materiales a nano escala para la aplicación y creación de nuevos productos.

2.2 Nanotecnología.

La nanotecnología es una nueva rama de la ciencia, que comenzó a tomar auge a finales de la década de los años cincuenta, específicamente en el año de 1959, cuando el físico estadounidense ganador del premio nobel Richard Feynman en una conferencia titulada “¡Hay mucho sitio al fondo!”, explica la posible construcción de “máquinas cada vez más pequeñas hasta llegar a distancias atómicas, y entonces podrían utilizarse átomos para crear otras máquinas” [8].

Además de ello en el año 1960 entró en el Sistema Internacional de Unidades el prefijo nano y su equivalencia 10^{-9} , mediante una resolución adoptada en la 11ª Reunión de la Conferencia Pesos y Medidas [9]; sin embargo el término nanotecnología fue

empleado por primera vez en 1974 por el japonés Norio Taniguchi de la Universidad de Tokio^[10]

La nanotecnología es considerada como una de las áreas de la ciencia más promisorias en la actualidad, en ella se estudia, se crea, sintetiza y diseña una serie de dispositivos y sistemas que operando a nivel de la nano escala, tienen como objetivo fundamental crear soluciones a los problemas que afectan actualmente a la humanidad y que no han podido ser solucionados con el transcurrir de los años, tales como: problemas ambientales debido a la contaminación del aire, agua, suelos, sónica, la implementación de pilas combustibles, la captura y liberación de hidrogeno; además de generar posibles soluciones a enfermedades tales como el cáncer, enfermedades cardiovasculares o neurológicas en su estado inicial, también esta tecnología puede ser aplicada en sectores tales como la construcción y textileras.

Por otro lado la nanotecnología y la nanociencia son de gran interés en la investigación científica, debido a que a nivel de nano escala los fenómenos son distintos a los ocurridos a nivel macro, pues a nivel nano el volumen de los materiales se reduce de manera significativa y su relación superficie volumen aumenta lo que trae como consecuencia nuevas interacciones y propiedades que pueden ser considerados como fenómenos novedosos

2.3 Nanomateriales.

La Comisión Europea estableció en Bruselas en octubre de 2011, la definición de nanomateriales como

“Un material natural, accidental o manufacturado que contiene partículas, sueltas o formando un agregado o como un aglomerado y en el 50% o más de las partículas en la granulometría numérica, una o más dimensiones externas está en el rango de tamaño 1 nm - 100 nm” ^[11]

Estos suelen poseer propiedades intrínsecas: ópticas, eléctricas, de reactividad superficial, punto de fusión, magnéticas y de distribución plasmónicas que se ven afectadas al variar de tamaño. Todos aquellos productos resultantes de la nanotecnología, tales como polvos, tubos, fibras, partículas, son considerados como nanomateriales.

Los nanomateriales poseen propiedades que difieren de los materiales cuyo tamaño supera la escala nano, esto debido su pequeña dimensión. Este tipo de material, posee una relación superficie volumen mucho mayor en comparación a la que muestran los materiales de tamaño convencional, lo que permite que su interacción superficial con otras moléculas, compuestos y/o átomos sea mucho mayor. En el caso de metales estas dimensiones ofrecen propiedades catalíticas no observable en material macro.

El punto de fusión suele ser significativamente menor al de los materiales a escalas mayores; la conductividad eléctrica disminuye debido a una mayor dispersión de la superficie y presentan una elevada resistencia mecánica a causa de la reducida probabilidad de defectos.

En estos sistemas, las propiedades ópticas de los metales son dependientes del tamaño y se fundamentan en la resonancia de plasmón superficial, que se origina debido a la oscilación de los electrones de valencia del metal luego de la excitación a una longitud de onda específica (visible e infrarrojo) del mismo orden de magnitud que el tamaño de la nano-partícula.

2.3.1 Aplicaciones de los nanomateriales.

El auge experimentado por la investigación en el campo de los nanomateriales en los últimos años, ha permitido el desarrollo de potenciales aplicaciones de los mismos en diversas áreas y sectores productivos beneficiando a la industria y a la sociedad. En el área médica, éstas han sido tan nutridas que han dado paso a la denominada nanomedicina ^[3] la cual ha permitido el desarrollo de nuevos métodos de diagnóstico, mediante la captación y toma de imágenes, en el transporte y administración controlada de fármacos y drogas en el organismo, así como también su uso en terapias que permiten la regeneración de tejidos y órganos dañados. Un alto impacto de la nanotecnología en la medicina es en la diagnosis y tratamiento del cáncer empleando la nanomedicina.

Según un reportaje realizado por el diario español El Economista en el año 2013 se señala que:

“El problema de la quimioterapia es que no ha logrado tener una especificidad de tal modo que sólo ataque al tumor cancerígeno, sino que se esparce por todo el cuerpo afectando a diferentes órganos (riñón, hígado, corazón) generando elevada toxicidad en el cuerpo... La solución que busca la nanotecnología es un mecanismo que sí permite discriminar y saber llevar la droga específicamente al tumor canceroso. Ello se hace encapsulando los fármacos en Nps de polímero y trasportando éstas hacia los tumores cuya estructura molecular ya se ha ido conociendo gracias a la investigación en dicha escala nanométrica.” ^[12]

Es por ello que hoy día las investigaciones en la nanomedicina se han incrementado, pues el objetivo de aplicar estas nuevas tecnologías es permitir generar nuevos sistemas de diagnóstico, así como de prevención y de tratamiento de enfermedades a partir de la creación y desarrollo de dispositivos, a escala nanométrica.

En la industria de la electrónica e informática el uso de los nanomateriales y la nanotecnología ha resultado útil, en el diseño y la construcción de nuevos dispositivos de almacenamiento de datos, con mayor capacidad, máxima velocidad, mejoras en las frecuencias en la comunicación inalámbrica, de menor tamaño y con un bajo impacto ambiental ^[7]. En el área ambiental y energética los nanomateriales se han utilizado en la construcción de nano-celdas voltaicas o solares, que permitan mejorar la producción y el uso eficiente de la energía, así como la elaboración de nano sensores con fines ambientales y que puedan ser utilizados en la eliminación de contaminantes que estén presentes en el aire, agua o suelo.

En la industria agrícola, ganadera y alimenticia; se ha desarrollado la creación de nano sensores para detectar micro-organismos y bacterias en los animales empleados en la ganadería, construcción de nano chips útiles en el aseguramiento de la calidad y seguridad del alimento ^[1] etc. Otras aplicaciones más recientes es en la rama de los cosméticos, con el uso de filtros solares y en la industria textil con el desarrollo de fibras impermeables empleando la nanotecnología.

2.4 Clasificación de los nanomateriales.

Los nanomateriales se pueden clasificar según su forma, estructura y tamaño ^[7]. De acuerdo a sus dimensiones se suelen clasificar en cuatro tipos básicos:

- Nanomaterial de dimensión cero.
- Nanomaterial de una dimensión.
- Nanomaterial de dos dimensiones.
- Nanomaterial de tres dimensiones.

En la figura 1, se pueden observar algunos de estos nanomateriales, en dimensión cero (0D) se caracterizan principalmente por poseer un diámetro menor a 100 nm, en este caso las tres 3 dimensiones están en escala nanométrica y corresponde a las estructuras más simples, algunos tipos de nanomateriales de dimensión cero son las nanopartículas, los nanoclusters y los nanocristales.

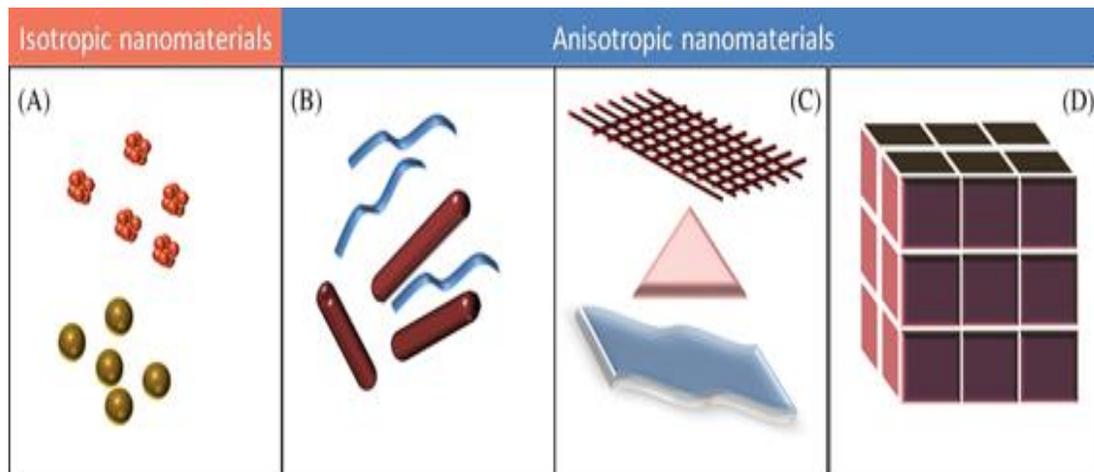


Figura1. Clasificación de Nanomateriales (a) 0D esferas y clusters, (b) 1D nanofibras, alambres, varillas (c) 2D películas, placas y redes, (d) 3D nanomateriales. Fuente: Panikkanvalappil R. y Col. 2011 ^[13]

Los nanoalambres y los nanotubos corresponden al tipo de nanomateriales denominados de una dimensión (1D), estos se caracterizan por poseer una longitud variable y solo conservan dos dimensiones en régimen de nanómetros, mientras que los que poseen un espesor de 1-100 nm son llamados nanomateriales de segunda dimensión (2D) que se caracterizan por poseer un área de tamaño indefinido, las películas delgadas son un ejemplo de este tipo de nanomaterial, mientras que los sólidos tridimensionales son nanomateriales de tres dimensiones (3D).

Según la Agencia para la Protección Ambiental de los Estados Unidos, siglas EPA en inglés “los nano-materiales son clasificados en: de carbono, metálicos, dendrímeros y compuestos” ^[14].

Los nanomateriales de carbono, se basan en este elemento químico, perteneciente al grupo de los no metales, el carbono es considerado como uno de los elementos químicos esenciales para la vida, constituye el 0,025% de la corteza terrestre y en su mayor parte se encuentra en forma de carbonatos. Es importante señalar que el carbono se encuentra en estado sólido y en este estado físico éste posee cuatro formas alotrópicas básicas, el diamante, el grafito, los fullerenos y los nanotubos aunque debe incluirse el grafeno (ver figura 2) .

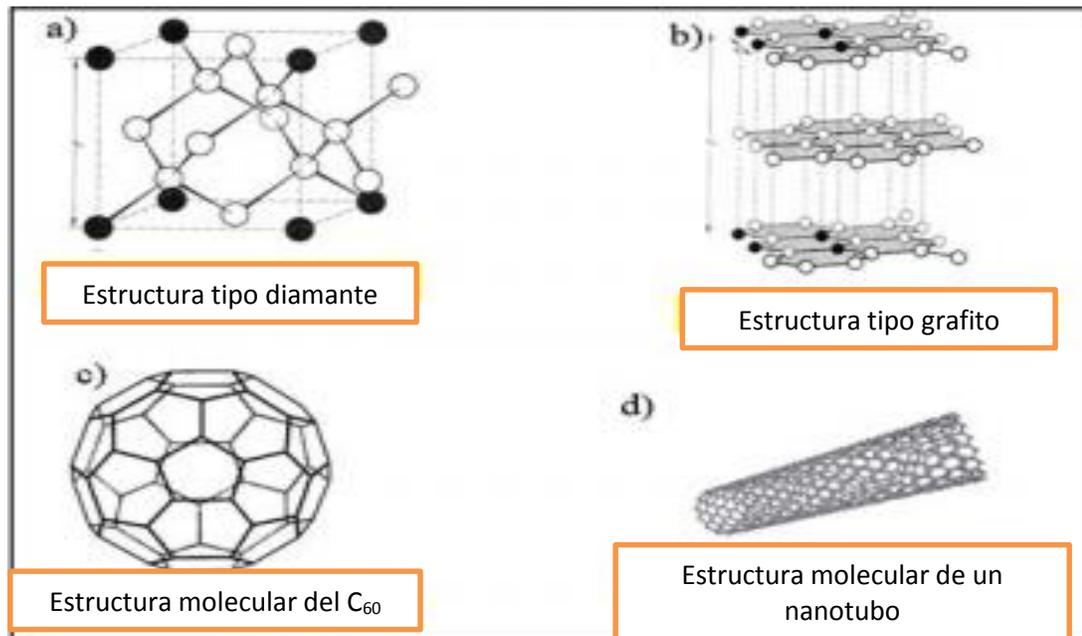


Figura 2. Estructuras cristalinas de las formas alotrópicas del carbono. Fuente: Alerio M. A., 2005.^[15]

El diamante se caracteriza por poseer una estructura altamente simétrica, de brillo muy intenso, sus átomos de carbono se encuentran unidos por enlaces muy fuertes, lo que le confiere al diamante ser una estructura con alta dureza y alta conductividad térmica, en contraste el grafito se caracteriza por ser un material menos duro, de color

negro, los carbonos en esta estructura presentan hibridación sp^2 , esta otra forma alotrópica del carbono consiste en láminas de átomos de carbono (grafenos) que forman un sistema de anillos condensados plano.

El grafeno se caracteriza por una red de benceno enlazados en una estructura hexagonal, tiene una gran resistencia al rompimiento, es un semi metal, y en dicho material es que se ha podido medir la trayectoria libre del electrón (transporte balístico), posee alta movilidad electrónica, conduce electricidad en el límite de no electrones, es transparente, es elástico y excelente conductor de calor sin calentarse (es el único material que se conoce con estas comportamiento), es totalmente impermeable. Es importante señalar que de una hoja de grafeno doblada se obtiene los nanotubos y dependiendo de cómo estén plegados son metálicos y semiconductores, se emplea en la liberación controlada de fármacos.

Otras formas alotrópicas del carbono se obtuvo en el año de 1985 por los investigadores Richard Smalley, Robert Curl, James Heath, Sean O'Brien, y Harold Kroto de la Universidad Rice ^[16], cuando se irradia al grafito con un láser de gran potencia obteniéndose al C_{60} mejor conocido con el nombre de fullereno, el cual se caracterizan por poseer gran simetría, es empleado para la construcción de celdas fotovoltaicas, su síntesis fue merecedora del premio nobel en 1986^[17].

Los dendrímeros son un tipo de polímeros híper ramificados de forma definida y de escala nanométrica, se presentan como una macromolécula tridimensional. Los nanomateriales compuestos combinan Nps entre sí y/o con materiales de mayor tamaño, es decir, son materiales constituidos por dos o más fase donde al menos una de ella posee escala nanométrica. Por último los nanomateriales metálicos están constituidos por Nps de metales especialmente de metales nobles.

2.5 Nanopartículas

Las Nanopartículas (Nps) pertenecen al grupo de nanomateriales de cero dimensión, son entidades que poseen una forma definida y cuyas dimensiones se encuentran entre 1 y 100 nm ^[18], poseen propiedades que difieren a los de los materiales de igual composición pero mayor volumen. Estas propiedades y características dependen de su forma, tamaño, características de superficie y estructura interna. El término Nps engloba a las nanoesferas y las nanocápsulas. Las Nps pueden estar libres o también pueden agruparse; esto dependerá de las condiciones de su síntesis y del entorno que las rodea; que determinará el tipo de fuerzas de atracción o de repulsión que intervengan entre ellas. Las fuerzas de interacción, ya sea atractiva o repulsiva, determinan la estabilidad de las Nps individuales y colectivos. De esta interacción entre las Nps resultan los agregados y / o aglomerados, los cuales pueden influir sobre sus propiedades ópticas, eléctricas conductoras entre otras.

Las Nps pueden clasificarse en las tres grandes categorías, según su origen ^[19] :

- Nps de origen natural.
- Nps generadas por la actividad humana.
- Las Nps producidas de forma involuntaria.

Las Nps de origen natural, se producen en forma de polvo, niebla y humos, se derivan de actividades volcánicas y/o de la quema forestal. La Nps generadas por actividades humanas pueden ser de manera involuntaria o de manera premeditada, las generadas de manera involuntaria se forman tras llevar a cabo procesos industriales tales como producción de materiales a gran escala por procedimientos a altas temperaturas (como el humo de sílice, partículas ultra finas de óxido de titanio y metales

ultra finos), procesos de combustión (diésel, carbón), pirolisis, obtención de pigmentos, o en procesos domésticos. Por otra parte las Nps generadas de manera voluntaria se sintetizan a nivel de laboratorio por medio de los métodos Botton-Up y Top –Down.

Otra clasificación de las Nps se basa en las propiedades que estas exhiban. Según las propiedades eléctricas las Nps se clasifican en semiconductoras y en conductoras, mientras que según sus propiedades magnéticas estas pueden agruparse en Nps ferromagnéticas, paramagnéticas, diamagnéticas, ferromagnéticas y antiferrimagnéticas.

Las Nps que poseen propiedades eléctricas del tipo semiconductoras, también son conocidas con el nombre de puntos cuánticos, pueden ser de seleniuro de cadmio (CdSe) o de sulfuro de zinc (ZnS), este tipo de Nps se caracteriza por sus propiedades ópticas luminiscentes: cuando la luz incide sobre estas partículas, se produce la excitación de un electrón desde la banda de valencia hacia la banda de conducción, luego se produce la emisión de un fotón de energía igual a la diferencia de energía entre dichas bandas, la longitud de onda a la que emite el punto cuántico es dependiente de su tamaño, esto debido a que a mayor tamaño de la nanopartícula mayor será la diferencia de energía entre la banda de valencia y la de conducción.

Las Nps semiconductoras pueden sintetizarse mediante varios métodos, siendo el más empleado la disolución coloidal. Debido a su comportamiento óptico de la absorción y emisión de la radiación, los puntos cuánticos tienen múltiples aplicaciones en el área de producción de energía; se utilizan en sistemas de alumbrado, en placas fotovoltaicas, etc; además tiene aplicaciones en el área de la biomedicina y biotecnología en la detección de agentes biológicos mediante imagen celular, la fluorescencia que genera el semiconductor es útil para la fabricación de códigos de

barras, así como también en la detección de patologías cancerígenas, sin embargo, en la actualidad no existen registros de que se hayan empleado con pacientes.

Las Nps que se caracterizan por poseer propiedades magnéticas pueden ser manipuladas bajo la influencia de un campo magnético, estas se encuentran constituidas por elementos de la tabla periódica que poseen propiedades magnéticas tales como el hierro, el níquel, el cobalto y sus respectivos óxidos. Estos elementos poseen propiedades magnéticas debido al número de electrones desapareados y el orbital en donde se encuentran, la propiedad magnética aparece cuando existen movimientos en partículas que poseen masa y cargas eléctricas generando un dipolo magnético conocido con el nombre de magnetrón y al aplicar un campo magnético externo, el magnetrón o los magnetrones se ordenan de tal manera que dan lugar a un momento magnético dentro de un material. Según el comportamiento que tenga un elemento o sustancia ante un campo magnético externo se podrá clasificar como paramagnético, diamagnético, ferromagnético, ferrimagnético y anti-ferrimagnético. El diamagnetismo se observa en aquellos materiales que experimentan una repulsión débil al exponerlo a un campo magnético externo, por ende solo se observa en aquellos materiales que tienen las subcapas electrónicas completas, el paramagnetismo se presenta en materiales cuyos momentos magnéticos atómicos no se encuentran apareados.

El ferromagnetismo es característico del hierro, del cobalto y del níquel, este fenómeno depende de la temperatura y se presenta cuando se trabaja a una temperatura superior a la que la sustancia sigue la ley de Curie, la cual establece que la magnetización de un material es directamente proporcional al campo magnético que le ha sido aplicado. El anti ferromagnetismo se trata del ordenamiento magnético de un material, en la misma dirección pero en sentido opuesto de todos los momentos

magnéticos, mientras que el ferrimagnetismo es un fenómeno físico en donde todos los momentos magnéticos están alineados en la misma dirección pero en sentidos opuestos.

Las Nps magnéticas han sido objetos de numerosas investigaciones puesto la gran cantidad de aplicaciones que presentan en diversas áreas: biotecnología, biomedicina y a nivel ambiental, sin embargo, este tipo de Nps, posee la tendencia a formar aglomerados y en consecuencia se alcanza un mínimo en la energía que se produce debido a la elevada relación entre el área superficial y el volumen de la partícula, por otro lado estas partículas tienen a oxidarse al entrar en contacto con el aire lo que podría ocasionar la pérdida de sus propiedades magnéticas, para evitar su oxidación suelen agregarse sustancias estabilizantes, tales como surfactantes y/o polímeros, así como la estabilización en superficies de sílice y/o carbón.

Las Nps metálicas son sintetizadas a partir de precursores metálicos, sales o el metal puro, en particular de metales nobles. Los metales nobles se caracterizan por sus poca tendencia a reaccionar químicamente, estos son inertes y no se oxidan ni se corroen al estar en contacto con la humedad ambiental, dentro de esta clasificación de los metales se encuentra el Au (Au), la Ag (Ag), platino (Pt), paladio (Pd), entre otros. Según su composición las Nps pueden ser del tipo mono metálicas, las cuales se caracterizan por estar constituidas por un solo elemento metálico, así como también multimetálicas; las cuales son Nps generadas a partir de dos o más elementos metálicos.

Estas partículas poseen propiedades distintas a la de los elementos de partida, por ejemplo un trozo de Au se caracteriza por tener un punto de fusión de 1064°C sin embargo las Nps de Au funden a una temperatura cercana a los 300°C. Así también se

observa una elevada actividad catalítica, son buenas conductoras de la electricidad y del calor, además de poseer efectos ópticos y electrónicos únicos. Estas propiedades únicas y novedosas, se deben básicamente al incremento de la relación superficie a volumen a medida que disminuye el tamaño de la nanopartícula.

Sus propiedades ópticas, se fundamentan en que la interacción de la luz sobre estas Nps, induce una oscilación coherente colectiva de los electrones libres del metal, alrededor de la superficie de la partícula; causando una separación de carga con respecto a la red iónica, formando una oscilación dipolar que es resonante con la luz incidente a una frecuencia específica que depende del tamaño y la forma de la nanopartícula. La amplitud de ésta oscilación alcanza un máximo a dicha frecuencia, denominada Resonancia de Plasmón Superficial (SPR).

2.6 Métodos de síntesis de las Nps.

Entre los métodos más utilizados para la producción de las Nps están: la ablación láser, evaporación térmica, deposición metálica en fase vapor dentro de la categoría top-down y entre los más populares y de mayor rendimientos está la síntesis química por el método coloidal, método sol-gel, irradiación con microondas de la categoría botton-up

➤ Método Coloidal.

Es un método simple de síntesis de Nps en solución, que consiste en la reducción química de una sal metálica u oxido metálico con un agente reductor en presencia de un estabilizante; esto bajo condiciones de temperatura y presión controladas ^[20]. En

este método se ejerce control sobre el tamaño y la forma de las Nps; reportando tamaños promedios entre 5-50 nm, además de ser una síntesis de alto rendimiento. Su principal limitación es el consumo de reactivos y el elevado número de etapas que en general acompaña a la síntesis, lo cual puede ocasionar contaminación del producto.

➤ **Irradiación con microondas.**

Es un método que emplea la radiación de micro-ondas como medio de fraccionamiento de las partículas, la síntesis se lleva a cabo a presión atmosférica y durante el proceso se genera una elevada energía térmica que permite una síntesis rápida, limpia y efectiva de las Nps. Su principal limitación es que las partículas poseen una alta dispersión de tamaño [20].

➤ **Método Sol-gel**

Al igual que el método coloidal es por vía húmeda, este método consiste en la transformación química de un líquido a un gel con un tratamiento posterior y transición a un óxido sólido, por tal razón este método es denominado sol-gel, debido a que se obtiene una solución coloidal constituida por Nps sólidas, suspendidas en una fase líquida la cual actuará como precursor de una red integrada (o gel) o bien partículas discretas o polímeros de la red. La síntesis de Nps empleando este método permite la obtención de nano estructuras uniformes.

➤ **Evaporación térmica.**

Es uno de los métodos más simples empleados para la síntesis de Nps, consiste en un proceso físico el cual se lleva a cabo en una cámara de vacío, en donde el material precursor se coloca en un fuente calentada por una corriente eléctrica, lo cual trae

como consecuencia que se genere un vapor que se expande dentro de la cámara, este vapor posteriormente se condensa, durante la condensación es importante mantener un control de la temperatura para evitar así un crecimiento acelerado de Nps y un cambio en su morfología, y así no afectar las propiedades de la Nps sintetizadas.

➤ **Deposición química en fase vapor.**

La deposición química es una técnica que se lleva a cabo dentro de una cámara de vacío, en donde se descompone la superficie del sustrato para producir el depósito deseado (nanoestructuras), posteriormente los subproductos volátiles de la reacción son evacuados hacia el exterior mediante un sistema de bombeo. Esta técnica se caracteriza por permitir un adecuado control en el tamaño, forma, cristalinidad y composición química de las Nps obtenidas, además de obtener nano-estructuras con alta pureza.

➤ **Ablación láser.**

El término láser es un acrónimo empleado para Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation (Amplificación de Luz por Emisión Estimulada de Radiación) [21]. El láser es un sistema de amplificación de la luz que produce rayos coincidentes de gran intensidad; fue en el año 1958, cuando los físicos A. Schawlow y C. Hard Townes describieron los principios para su funcionamiento y dos años más tarde, se elaboró el primer láser con un cristal de rubí. La radiación láser se caracteriza por poseer serie de propiedades, que difieren de cualquier otra fuente de radiación electromagnética, como por ejemplo la emisión de radiación electromagnética de una sola longitud de onda, (monocromaticidad), además de ello la luminosidad, permite enfocar el rayo en un punto pequeño como resultado de la mínima dispersión de la luz y finalmente la habilidad del rayo de mantener uniformidad de ondas al transmitirse.

Debido a sus propiedades el láser tiene múltiples aplicaciones y se utiliza como puntero laser, en reproductores de CD, DVD y Blue-Ray, los láseres de dióxido de carbono son empleados para la industria del corte y soldado mientras que el Láser Excimer, que produce luz ultravioleta se utiliza en la cirugía ocular. El denominado láser neodimio-YAG, es un láser de alta energía que trabaja a tres longitudes de onda características: 355, 532 y 1064 nm, éste se utiliza para cortar, soldar y marcar metales y otros materiales, además suele utilizarse en la ablación laser.

La ablación láser es un método que se ha utilizado ampliamente para la preparación de Nps metálicas, esta puede realizarse bien sea en un medio gaseoso empleando atmósfera inerte o en un medio líquido.

En esta técnica se emplea un haz de láser pulsado, como fuente de excitación primaria de la ablación directa de una muestra sólida; es decir, un haz láser se enfoca sobre la superficie de la muestra y ésta absorbe la radiación incidente. Posteriormente se vaporiza rápidamente y se produce su atomización, los átomos se excitan debido al calor ionizándose y se produce la denominada pluma de ablación incandescente, denominada así por su forma ovalada. Simultáneamente ocurre la formación de un plasma, el cual es capaz de absorber la radiación generando un aumento significativo de la temperatura.

La formación de Nps empieza durante el enfriamiento del plasma, a temperaturas inferiores al punto de fusión del metal, seguido por el crecimiento del núcleo y coalescencia. Finalmente la nucleación y el crecimiento de las partículas, dependen de varios factores tales como la energía del láser, la temperatura, el tipo de sustrato, entre otras. Esta técnica es muy utilizada en la actualidad, para la síntesis de Nps, debido a que es altamente versátil, considerada químicamente “verde”, su reproducibilidad y su

fácil utilización. Sus principales limitantes son el alto costo de la fuente de láser y el bajo rendimiento en la síntesis de las partículas.

2.7 Caracterización de las Nanopartículas.

Una vez obtenidas las Nps, es de gran importancia conocer sus características y propiedades, tales como el tamaño, forma así como sus propiedades ópticas y magnéticas, si las poseen. Para ello se aplican un sinnúmero de técnicas analíticas que permiten obtener información al respecto, algunas de las más utilizadas son las siguientes:

➤ Dispersión dinámica de la luz (DLS).

La dispersión dinámica de la luz, también conocida con el nombre de espectroscopia de correlación de fotones ^[22], es una técnica óptica utilizada en la medición de distribución de tamaño y del tamaño promedio de partículas en sistemas coloidales, Nps, emulsiones, etc. La dispersión de la luz es un fenómeno que se produce cuando la radiación electromagnética choca con partículas pequeñas y entonces se desvía su dirección de propagación, causado por la fluctuación de la constante dieléctrica del solvente en el que se encuentran las Nps, en otros términos, la dispersión de la luz es la separación de las ondas de distinta frecuencia al atravesar un material.

Ésta puede ser analizada de dos formas: una de ella por medio de la intensidad promedio (estática) y la otra por las fluctuaciones en la intensidad (dinámica). La dispersión dinámica de luz establece que la velocidad promedio de las fluctuaciones de la luz depende del tamaño de la partícula. Para realizar la medición, la temperatura del sistema debe ser estable y además se conoce que las partículas grandes se moverán

más lentamente que aquellas de menor tamaño y un aumento de la temperatura acelerará el movimiento de las mismas, en esta técnica se mide el diámetro hidrodinámico de la partícula; él cual depende directamente de la forma que ésta tenga. Esta técnica constituye una herramienta analítica de gran ayuda para realizar controles de producción y de calidad, así como en investigación y desarrollo, para medir con gran precisión el tamaño de las partículas.

➤ **Microscopia de fuerza atómica (AFM).**

Es una técnica que permite obtener una imagen de topografía de una muestra además de controlar la fuerza que experimenta una punta de un microscopio de fuerza atómica al aproximarse a la superficie de un material, el cual es un instrumento mecano-óptico capaz de detectar fuerzas del orden de los nano-Newton, es importante destacar que se pueden usar para todo tipo de muestras, ya sean conductores, aislantes o semiconductores. La resolución del instrumento es de menos de 1 nm y la pantalla de visualización permite distinguir detalles en la superficie de la muestra con una amplificación de varios millones de veces. En este tipo de microscopio se tiene una punta afilada situada en el extremo de una palanca flexible que recorre la superficie de una muestra, la interacción establecida entre la punta y la muestra es monitoreada reflejando un láser.

La microscopia de fuerza atómica fue desarrollada inicialmente por Binnig, Quate y Gerber en 1986, esta técnica se basa en la medida de la fuerza de interacción entre una punta aguda ($<100 \text{ \AA}$ de diámetro) y una superficie a distancias muy cortas ($2\text{-}100 \text{ \AA}$) de separación, de forma que esta interacción se traduce en imágenes de la topografía de la muestra. Estas imágenes tienen carácter cualitativo y cuantitativo.

La punta que muestrea la superficie se encuentra adherida a una barra flexible llamada cantiléver, y sobre esta actúan varias fuerzas como por ejemplo las fuerzas de Van Der Waals bien sea de atracción o repulsión. La flexión de esta barra es medida por un detector a la par que se realiza el barrido sobre la muestra de interés, una vez que el microscopio detecta la flexión del cantiléver en cada punto se puede generar un mapa del relieve de la muestra.

El barrido sobre la muestra puede realizarse de tres modos, uno de ellos es llamado modo tapping, este se caracteriza por el contacto intermitente entre la punta y la muestra, y el otro modo es llamado modo contacto cuando la fuerza entre punta y muestra se mantiene constante, manteniendo una deflexión constante. El modo tapping se excita cantilever cerca de su frecuencia de resonancia de modo que vibre cerca de la superficie de la muestra, el modo de operación dependerá del tipo de analito a estudiar. El resultado obtenido luego del barrido de la muestra, serán imágenes tridimensionales de superficies con alta resolución espacial en escala nanométrica.

➤ **Espectroscopia de extinción y emisión molecular en la región UV-Visible.**

La espectroscopia de extinción y emisión molecular UV-Visible, es una técnica espectroscópica, basada en las interacciones de radiación electromagnética con la materia.

La espectroscopia de extinción en la región uv-visible es una técnica que permite medir la atenuación de la radiación electromagnética que atraviesa a un material. El fenómeno de extinción ocurre por la acción conjunta de la absorción y dispersión reducir la intensidad de la luz que pasa por un medio a una longitud de onda específica [10]. Esta técnica puede ser utilizada tanto para el análisis cualitativo como para el

cuantitativo y además es complementaria a la espectrometría de fluorescencia. La espectroscopia de fluorescencia al contrario de la espectrometría de absorción trata de la excitación del analito mediante la absorción de un fotón de luz, desde su estado base a un estado electrónico excitado. Las colisiones con otras moléculas causan que la molécula excitada pierda energía vibracional, hasta alcanzar el estado vibracional más bajo del estado electrónico excitado, emitiendo un fotón. Como las moléculas pueden caer a cualquiera de los diferentes niveles de vibración en el estado base, los fotones emitidos tendrán diferentes energías y, por lo tanto, frecuencia.

➤ **Resonancia del Plasmón Superficial.**

La resonancia del plasmón superficial es un fenómeno que sufren las Nps, el cual se manifiesta cuando un haz de luz incide sobre la superficie del nanomaterial, produciéndose desplazamientos de cargas negativas y positivas de la nanopartícula ^[23], lo que origina la polarización ocasionando de esta manera una oscilación de electrones de la banda de conducción, dando origen así a un espectro intenso y sensible de absorción de luz en la región del ultravioleta –visible, la cual está comprendida en el rango entre 200 nm – 700 nm del espectro electromagnético.

El fenómeno óptico del plasmón superficial fue descubierto por Rufus Ritchie en los años cincuenta. Sin embargo, los estudios fuertes sobre este tema comenzaron a realizarse en la década de los ochentas con el desarrollo de la nanociencia y nanotecnología.

Las Nps metálicas se caracterizan por poseer una estructura cristalina, además de electrones de conducción, que se identifican por tener libertad de movimiento. Si estos son irradiados, el campo eléctrico actuará sobre las cargas, por ende los electrones se desplazan en dirección contraria a la que posee el campo eléctrico de la luz, esta

movilización de cargas genera un nuevo campo eléctrico conocido como campo eléctrico restaurador, el cual tiene como objetivo llevar nuevamente a los electrones a su posición de equilibrio. Cuando se retira de la superficie de la nanopartícula, el campo eléctrico proveniente de la luz, los electrones comienzan a realizar un movimiento oscilante a una frecuencia característica, conocida con el nombre de frecuencia de plasma, la cual depende directamente de la densidad de electrones que se encuentren oscilando. La condición de resonancia se establece cuando la frecuencia de los fotones de luz, coincide con la frecuencia natural de oscilación de los electrones de superficie contra la fuerza de recuperación de núcleos positivos, lo cual permite la observación de la absorción de la luz de las Nps metálicas.

La absorción de luz observada en las Nps metálicas, se debe entonces al fenómeno óptico del plasmón superficial, que surge por la interferencia entre los campos eléctricos generados por la luz y las cargas de las Nps. Es importante señalar que esta propiedad de las Nps metálicas depende directamente del medio en el que se encuentre, del tamaño de estas y de su forma, es por ello que es importante caracterizar a las Nps.

3 Antecedentes.

En la actualidad, la producción de Nps metálicas es un área de gran interés en la nanotecnología, esto debido a las diversas aplicaciones que estas poseen y el gran provecho que se pueden obtener de las mismas. En especial en este trabajo de investigación, se hará énfasis en algunos estudios recientes sobre la síntesis de este tipo de Nps por ablación láser en solución.

Simakin; Shafeev; Kirichenko y VAunov (2004), en su trabajo de investigación titulado “*Las Nps producidas por la ablación láser de sólidos en medio líquido*”, señalan que es importante comprender los mecanismos de formación de las Nps en solución y de esta manera controlar el proceso de deposición por láser pulsado. El objetivo principal de este estudio fue sintetizar Nps de Ag (Ag), Au (Au) y sólidos de titanio (Ti) empleando como solventes agua (H₂O), etanol (C₂H₅OH) y dicloroetano (C₂H₄Cl₂).

En esta investigación se realizó la irradiación de los metales mediante un láser de vapor de cobre, se obtuvieron Nps estables de Ag, con un tamaño promedio de 60 nm y en forma de discos planos, mientras que en la ablación de Au en agua el tamaño de las Nps fue de 20 nm y también se obtuvieron en forma de disco; luego de 30 días de su preparación se observó una agregación significativa de éstas Nps. El uso de etanol como solvente y del surfactante polivinilpirrolidona, permitió obtener Nps de Au más estables con una disminución en su tamaño promedio de 10 nm. La ablación láser de Ti en agua produjo la formación de Nps de óxido titanio (TiO_x), mientras que en diclorometano las Nps obtenidas había presencia de carburo de titanio^[24].

En el trabajo de investigación titulado “*Nps de carburo de Fe, óxidos de Fe y Fe metálico sintetizado por ablación láser en solventes orgánicos*” por Amendola V. y col., (2010), fueron obtenidas Nps de Fe; para ello se utilizó como fuente de excitación un

láser de Nd: YAG a 1064 nm con un pulso de 5 J/cm^{-1} , la radiación fue enfocada por una lente de 10 cm de distancia focal; sobre una placa de Fe al 99,9% (Aldrich), se utilizaron los solventes orgánicos: tetahidrofurano (THF), acetonitrilo (ACN), dimetilformamida (DMF), dimetilsulfoxido (DMSO), tolueno (TOL) y etanol (ETOH), todos éstos en grado HPLC.

En esta investigación, se demostró que el método de síntesis por ablación láser en solución (ALES) es un método adecuado para la obtención de una variedad de nanoestructuras magnéticas en líquidos orgánicos. Al emplear THF, ACN y DMF como solventes, se obtuvieron Nps de óxido de Fe, al usar el DMSO se lograron obtener Nps de Fe metálico incrustado en una densa matriz orgánica amorfa. Al utilizar ETOH este solvente interactuó químicamente con la pluma de plasma, esta reactividad generó la formación de carburo de Fe (Fe_3C), debido a los efectos de pirólisis del solvente debido al láser [25].

En el año 2013 Abderrafi, K en su tesis doctoral, titulada *“Producción de Nps metálicas y semiconductoras por ablación láser: propiedades estructurales, ópticas y aplicaciones”* se sintetizó y caracterizó Nps semi-conductoras de GaAs y SiO_2 . En las Nps de GaAs se observó que el diámetro promedio de las mismas disminuye conforme se incrementa la potencia del láser. Las Nps de sílice (Si), se sintetizaron empleando al cloroformo como solvente, obteniendo nano cristales de 3-5 nm de diámetro. La síntesis se realizó mediante ablación de láser pulsado confinado en un líquido, obteniéndose que el método empleado es una vía eficaz y versátil para obtener diversos nanomateriales en diferentes solventes, haciendo uso de la capacidad de láser para la ablación en líquido o vacío [26].

Amendola y Meneghetti en su trabajo de investigación titulado *“Síntesis por ablación láser en solución y la manipulación de tamaño de las Nps de metales nobles”* (2009)

establece que la síntesis de la ablación con láser en solución (ALES) surgió como una alternativa fiable a los métodos de reducción de químicos tradicionales para la obtención de Nps de metales nobles (NMNps). [27]

En este trabajo se obtuvo NMps esféricas, esferoidal y algunas de formas irregulares, con tamaños promedios entre 3-30 nm, no se observaron variaciones en la distribución de tamaños al variar el metal, sin embargo si se observó diferencias en la distribución de tamaños al emplear el agua como disolvente y disolventes orgánicos, pues al emplear el H₂O como solvente se obtuvo un tamaño de nanopartícula de 10-40 nm, mientras que el rango de tamaños al emplear solventes orgánicos fue de 5-15 nm. Además, en dicho trabajo se concluyó que el mecanismo de ablación aún no es completamente entendido, lo que explica el escaso control sobre la distribución del tamaño de partícula y la estructura.

Flores M en el año 2012 en su trabajo especial de grado titulado *“Producción de Nps de Fe por ablación láser”* realizado en la escuela de química de la Universidad Central de Venezuela, sintetizó Nps de Fe por ablación laser en solución y mediante el arrastre de las partículas por gas inerte, obteniendo como resultados Nps con diámetros promedios de 20 nm por ALES y entre 10-30 cuando se empleó la técnica de arrastre por gas inerte. En ambas técnicas se apreció una banda ancha en el espectro de extinción en un rango de longitud de onda comprendido entre los 300-380 nm [28]

Vitta, Piscitelli , Fernández, González -Jiménez y Castillo en el año 2011, publicaron un trabajo de investigación *“Producción de Nps de α -Fe por ablación láser : Propiedades ópticas y de tamaño”* . Para la obtención de las Nps se empleó 3 ml de solución acuosa de SDS a 0,045 M contenido en un recipiente de vidrio limpio,

conjuntamente a una placa de Fe metálico puro, el cual fue irradiado con un láser Nd:YAG por un tiempo de ablación de 15 minutos,.

Para la caracterización de las Nps obtenidas se empleó la técnica de dispersión dinámica de la luz para la determinación del tamaño (DLS), además se determinó la espectrometría de extinción UV-Visible.

El tamaño de la Nps obtenidas promedio fue de 17 nm, en los espectros de extinción se observó la presencia de una banda característica a los 330 nm correspondiente a la señal del plasmón superficial debido a la presencia de Fe libre y al α -Fe en la superficie de las Nps. Se concluyó que la metodología empleada fue efectiva para la obtención de Nps de valencia cero, estas mostraron tanto propiedades ópticas como magnéticas y además mostraron ser estables a un largo plazo bajo las condiciones de trabajo empleadas ^[29].

4 Justificación.

Una vasta investigación sobre la producción y caracterización de las Nps metálicas ha sido llevada a cabo en las últimas décadas, dado que estas partículas poseen propiedades únicas que han permitido ofrecer soluciones a problemas ambientales, médicos y tecnológicos aún no resueltos en la actualidad mediante su utilización por la nanotecnología. Es por esto, que se ha realizado un arduo esfuerzo en el diseño y selección de la mejor ruta de síntesis de estas partículas. En la actualidad la ablación láser en solución, es uno de los métodos de producción de Nps metálicas más versátiles, dado que se puede aplicar sobre diferentes sustratos y en diferentes solventes, ofreciendo un método limpio que no genera grandes cantidades de desechos, que no requiere de reactivos y que se realiza básicamente en una sola etapa, puesto que no se llevan a cabo reacciones químicas que pueden tardar horas y el tiempo de síntesis es rápido.

Por otro lado, una vez obtenidas estas Nps metálicas es necesario caracterizarlas, de esta manera se podrá obtener información acerca de su distribución de tamaño, el tamaño promedio y su morfología, así como de estudiar su estabilidad en el tiempo, grado de aglomeración y sus propiedades ópticas y magnéticas, dado que estos son parámetros fundamentales para ser evaluados antes de llevar a cabo una aplicación. Esto debido a que un cambio en el tamaño debido al agrupamiento, un cambio en la forma debido a alguna reacción con el medio puede alterar de manera significativa las propiedades y características de las Nps.

Aun cuando la producción de las Nps metálicas por ablación láser en solución, ha sido estudiada principalmente en disoluciones acuosas y/o estabilizadas por surfactantes o polímeros, su obtención en solventes orgánicos ha sido poco reportada, desconociendo aun con certeza los mecanismos de producción así como de agregación

y estabilidad de estas partículas en dichos solventes, además de posibles propiedades ópticas y magnéticas que puedan ser diferentes a las reportadas en medio acuoso, debido a los procesos de interacción con el solvente orgánico. De allí que en este trabajo de investigación se propone estudiar los mecanismos de producción de las Nps metálicas, específicamente de Fe, Au y Ag dado que éstas partículas son de gran interés debido a sus propiedades y múltiples aplicaciones; utilizando la ablación láser como método de obtención de las partículas y se evaluará sus propiedades físicas en presencia de diferentes solventes orgánicos.

5 Objetivos de la investigación.

5.4 Objetivo General.

Obtener nanopartículas metálicas de hierro (Fe), plata (Ag) y oro (Au), en diferentes solventes orgánicos por la técnica de ablación láser y caracterizar sus propiedades ópticas y de tamaño.

5.5 Objetivos Específicos.

- Obtener las condiciones experimentales óptimas de los parámetros láser e instrumentales, para la producción de las Nps metálicas en los diferentes solventes orgánicos tales como tolueno ($C_6H_5CH_3$), etanol CH_3CH_2OH), diclorometano (CH_2Cl_2) y acetato de etilo ($CH_3COOCH_2CH_3$) por la técnica de ablación láser en solución.
- Determinar la distribución de tamaño de las Nps obtenidas empleando la técnica de dispersión dinámica de la luz (DLS).
- Evaluar las propiedades ópticas de las Nps obtenidas mediante las técnicas de espectroscopia de extinción y fluorescencia en la región ultravioleta-visible.
- Adquirir la morfología de las Nps mediante el método de microscopia de fuerza atómica.
- Estudiar la estabilidad y cambio de propiedades físicas y ópticas de las partículas a corto y largo término.

6 Metodología Experimental.

6.1 Materiales.

- Beacker.
- Cilindro graduado de 10 ml.
- Cronómetro.
- Lijas grano 2000.
- Pipetas Pasteur.
- Placa de Fe al 99% de pureza.
- Placa de Au al 99%de pureza.
- Placa de Ag al 99% de pureza.
- Servilletas.
- Tubos de ensayo.
- Viales con su tapa.
- Estufa.
- Placas de sílice
- Lentes Acromáticas
- Espejos Dicroicos para 1064 nm.

6.2 Reactivos.

- Acetona.
- Agua Destilada.
- Desecante (tamiz molecular).
- Diclorometano.(Sigma –Aldrich 99,9% de pureza)
- Etanol.
- Tolueno. (LabGuard. Cas :108-88-3)

- Potasa alcohólica.
- Acetato de etilo (Ashland Reagent lot 088055)

6.3 Equipos e Instrumental.

- Laser Nd:YAG, (granate de itrio y aluminio dopado con neodimio; $\text{Nd:Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$) , marca Continuum , modelo minilite de longitud de onda 1064 nm, trabaja a una potencia máxima de 25,40 mJ y a potencia mínima de 1,96 mJ y un rango de velocidad de repetición de 1-15 Hz ^[30]
- Laser Spectra Physics modelo 161B refrigerado por aire de iones de argón (Ar) y fuente de alimentación modelo 261B ^[33]
- Espectrofotómetro de Absorción Molecular UV-Visible Ocean Optics INC. Modelo LS-I. Este equipo cubre el rango de 200-1100 nm y se conecta a fuentes de luz, las cubetas y otros accesorios. ^[31]
- Celdas de cuarzo y de vidrio
- Equipo de dispersión dinámica de la luz.
- Microscopio de fuerza atómica “ The Dimensions Edge ” BRUKER, proporciona alta reproducibilidad de medición además de generar bajo ruido y lograr la obtención de datos en un corto lapso de tiempo. ^[32]
- Punta modelo SNL-10 Material: Silicon – Tip ion Nitride Lever. Cantiléver : T: 600 nm

7. Procedimiento Experimental.

7.1 Síntesis de las Nps Metálicas.

Para la síntesis de las Nps metálicas de Fe, Ag y Au inicialmente se procedió a lavar, secar y curar todo el material empleado con los solventes correspondientes, los cuales se filtraron previamente para eliminar así todo rastro de polvo. Las placas metálicas se lijaron empleando lijas de grano 2000 para que la superficie de la misma quedara lo más uniforme posible, con una terminación suave en su superficie.

Para la síntesis se midió en un cilindro graduado el volumen deseado de solvente, posteriormente este se vertió en un beacker, donde se colocó la placa metálica, que fue previamente lijada para asegurar de esta manera una superficie uniforme. El recipiente se fijó sobre una base motorizada, que permitió el desplazamiento del sustrato metálico en las direcciones del plano x y y, de forma que el área irradiada por el láser fuera lo más uniforme posible, posteriormente se ajustó las condiciones instrumentales para la ablación: parámetros láser (frecuencia, energía, etc.), los parámetros ópticos: distancia focal, para posteriormente dar inicio a la ablación, el tiempo de ablación será medido por medio de un cronómetro. Finalizado el tiempo de ablación la solución obtenida se trasvasó a en un vial previamente limpio, curado con el solvente y previamente identificado. Posteriormente la placa metálica y el beacker se lavaron respectivamente para su posterior utilización.

En la figura 4, se presenta el montaje experimental para la ablación: el haz del láser pasa a través de los espejos dicroicos, los cuales funcionan como reflectantes del haz y lo dirigen hacia la placa metálica. Una lente Acromática “A” concentra el haz permitiendo que el mismo presente más energía en el momento de la ablación. Todos

los experimentos se realizarán empleando la longitud de onda de 1064 nm del láser Nd : YAG.

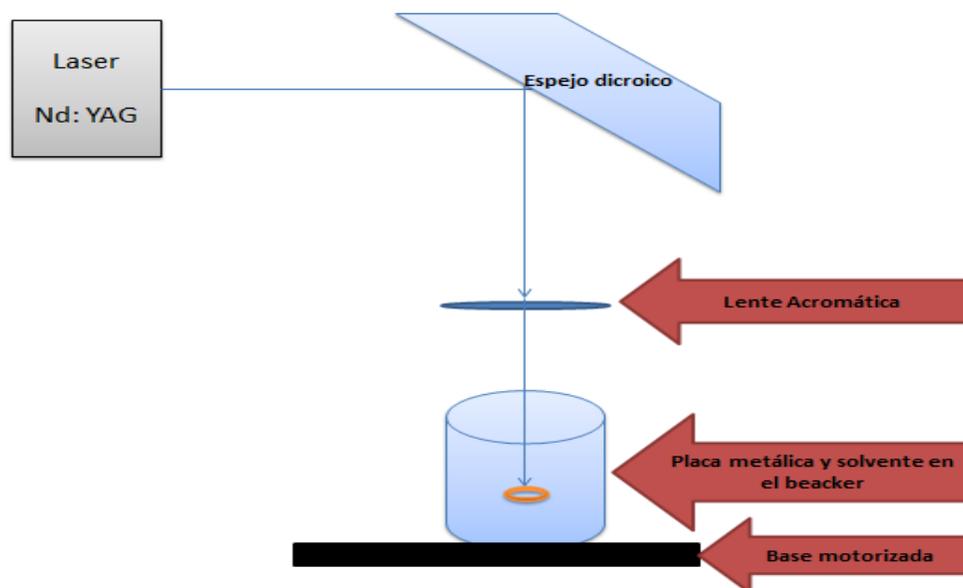


Figura 3: Montaje experimental para la generación de las Nps.

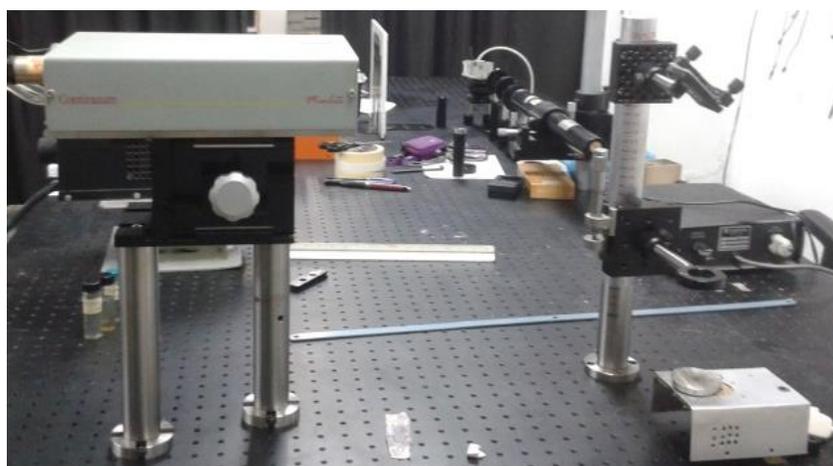


Figura 4: Montaje experimental empleado para la generación de las Nps.

7.2 Análisis de distribución de tamaño (DLS).

El equipo de dispersión dinámica de la luz fue empleado para la caracterización de las Nps metálicas sintetizadas ya que permite obtener la distribución y el tamaño de las Nps sintetizadas, para ello se siguió el siguiente procedimiento experimental: inicialmente se encendió el láser de 635 nm y se introdujo el vial que contenía al analito libre de grasa al laser y se tapó de manera hermética para evitar el ingreso de luz que podrían causar interferencias al equipo de DLS. En el computador se seleccionó el programa de adquisición de datos para el DLS, se ajustaron los parámetros tales como tiempo de adquisición, número de acumulaciones y se realizó las medidas correspondientes y se trataron los resultados obtenidos.

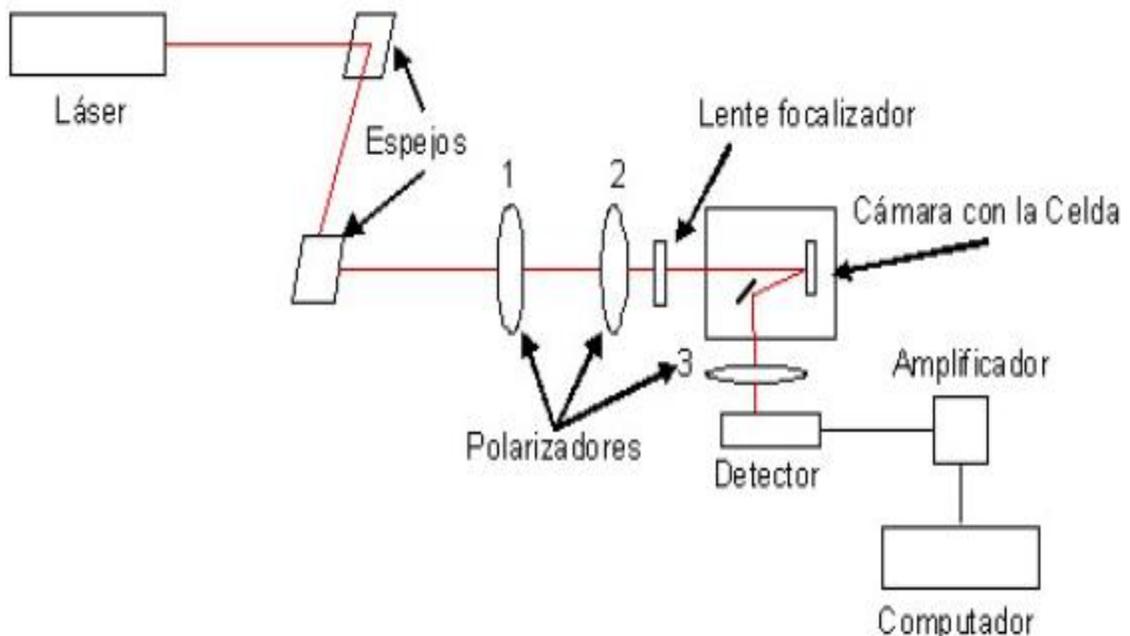


Figura 5 **Diseño de un equipo de dispersión dinámica de la luz.** Fuente: Marsella, L [34].

7.3 Espectroscopia de Extinción Uv-visible.

La espectroscopia de extinción en la región Uv- Visible es una técnica empleada para estudiar la atenuación de la radiación debida a la acción conjunta de la absorción y dispersión, la extinción de las Nps metálicas dependen de la longitud de onda, de la constante dialéctica del metal, del medio donde se encuentre la nanopartícula, así como también de la forma y el tamaño que esta posea ^[35].

En la figura 6 se presenta un esquema de la configuración experimental de un equipo de absorción de un solo haz, utilizada por el espectrofotómetro comercial Ocean Optics INC. Modelo LS-I (ver sección experimental 6.3). Este equipo se utilizó en la medición de los espectros de extinción y de fluorescencia de la disolución de las Nps metálicas.

La espectroscopia de UV- Visible es una técnica instrumental en la que se estudia la absorción por parte de la muestra de las radiaciones comprendidas en las zonas del ultravioleta y visible del espectro electromagnético ^[35]. Para la medición de la extinción, se procedió a encender el equipo y en la computadora ingresó al programa de que permite realizar el análisis espectrofotométrico. Se utilizó una cubeta de cuarzo con cuatro caras planas y de camino óptico 1 cm, este recipiente se introdujo en el porta-celda del equipo, completamente limpio y se agregó unos mililitros de solvente (2 ml) para ajustar el blanco, posteriormente se retiró el solvente de la cubeta y se procedió a llenarla con una disolución de las Nps.

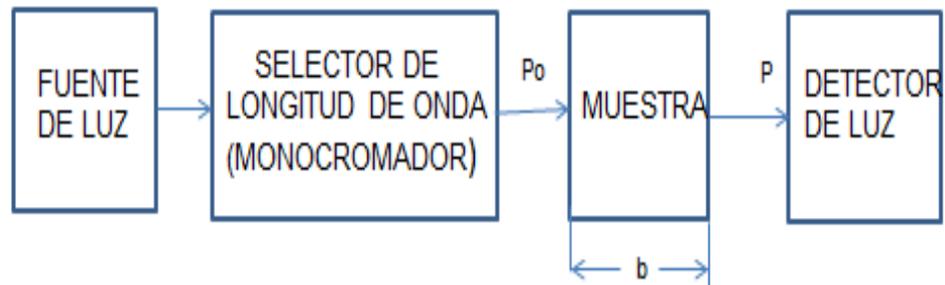


Figura 6 Diseño de un espectrofotómetro de doble haz. Fuente: Harris D.2003 [36]

Para medir la fluorescencia, se utilizó el montaje experimental presentado en la figura 7, en el cual se usa como fuente de excitación Laser Spectra Physics modelo 161B refrigerado por aire de iones de argón (Ar) y fuente de alimentación modelo 261B, el haz del láser se dirigió a una la cubeta de cuarzo y el detector recogió la radiación emitida en un ángulo de 90 grados con respecto a la fuente de excitación. El espectro de fluorescencia fue obtenido utilizando el espectrómetro antes mencionado.

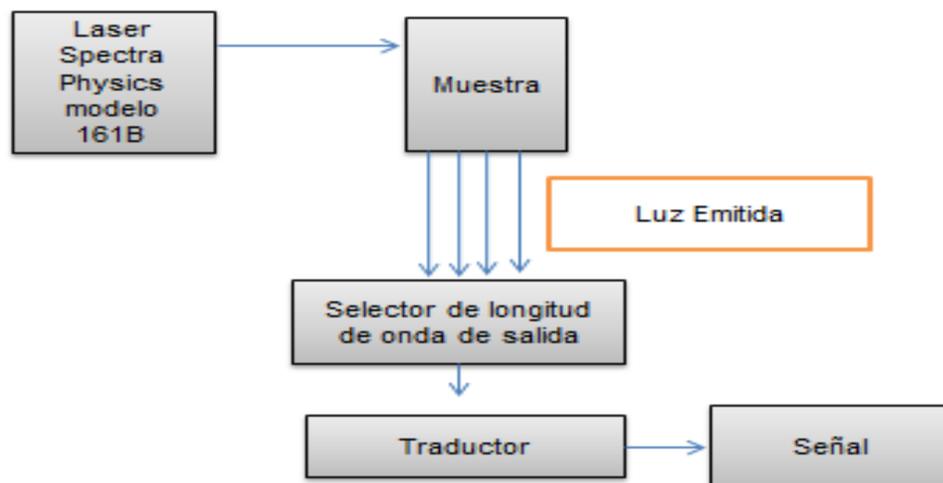


Figura 7 Diagrama del equipo para medir la fluorescencia de la muestra.

7.4 Microscopia de Fuerza atómica

La espectroscopia de fuerza atómica (AFM), es una técnica que permite medir las fuerzas de interacción entre una punta aguda y una superficie a distancias cortas, comprendidas entre 2-100 Å de separación. En la figura 8 se presenta el diagrama del Microscopio de fuerza atómica “The Dimensions Edge” BRUKER, que se utilizó en la obtención de la morfología de las Nps , mediante la adquisición de imágenes. El procedimiento experimental consistió en cortar un trozo de lámina de sílice y se limpió con un poco de acetona y se dejó evaporar. Una vez que la lámina se secó, se procedió a añadir una gota del analito sobre la placa de sílice; esta se colocó en una estufa hasta evaporar todo el disolvente donde se obtuvieron las Nps; posteriormente se introdujo en el microscopio con cuidado de no tocar la punta. Se encendió el equipo en el modo tapping, el cual se caracteriza por ser poco destructivo y consiste en un contacto intermitente entre la punta y la superficie de la muestra reduciendo por tanto las interacciones entre estas, seguidamente se realizó la alineación del láser y se ajustó la punta; y posteriormente se seleccionó el área de la superficie a estudiar y se realizó el análisis correspondiente.

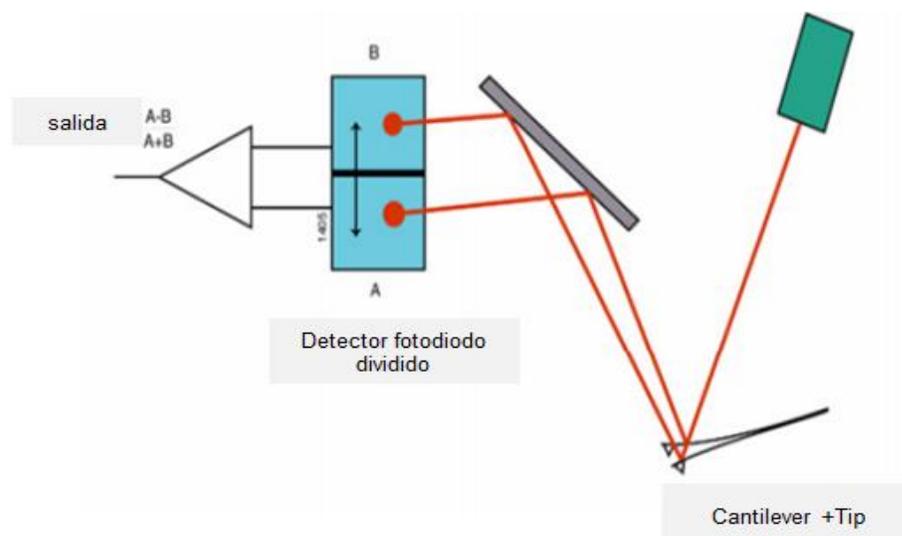


Figura 8 Diagrama del equipo de microscopia de fuerza atómica. Fuente: Levy P. 2010^[37]

8. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se optimizaron las condiciones experimentales para la producción de las Nps metálicas de Au, Fe y Ag por ablación láser, en los solventes orgánicos: tolueno, etanol, acetato de etilo y diclorometano. Para lo cual, se ensayaron un rango de valores respecto a la frecuencia láser, volumen del solvente, distancia focal y tiempo de ablación; esto en función de obtener la menor distribución en el tamaño de partícula, una elevada estabilidad en el tiempo y en sus propiedades ópticas, de acuerdo al tipo de metal y solvente utilizado.

8.1 Nanopartículas de hierro.

En la tabla 1, se presentan las condiciones experimentales evaluadas en la obtención y caracterización de las Nps de Fe en los diferentes solventes orgánicos. Se observa que las condiciones óptimas de los parámetros de ablación, fueron: frecuencia láser: 10-15 Hz, tiempo de ablación: 10-15 minutos, volumen de solvente: 10 mL y distancia focal: 10 cm, para un diámetro hidrodinámico promedio de partícula entre 25 y 30 nm, siendo la ablación menos eficiente en etanol, donde se alcanzó un elevado tamaño de partículas de 44,66 nm. La ablación láser en este solvente fue poco efectiva, debido a que ocurría ignición en el sistema, esto debido al bajo punto de inflamabilidad del etanol en comparación con los otros tres solventes. Esta temperatura puede ser alcanzada y superada por la ablación laser fácilmente.

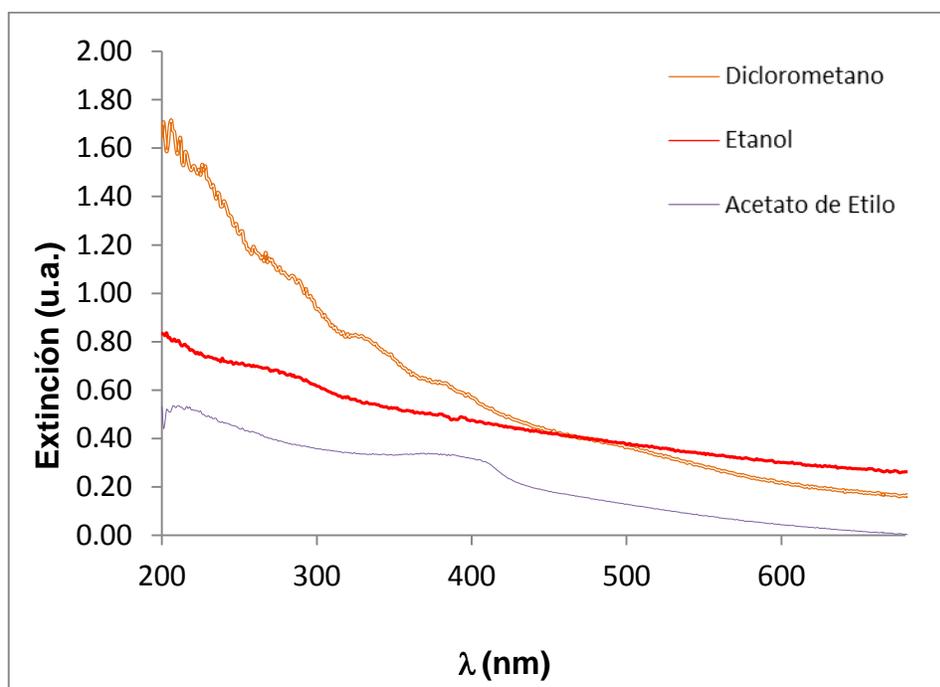
Tabla 1 Optimización de las condiciones experimentales de síntesis de las Nps de Fe en los solventes orgánicos

Solvente	Volumen del solvente (mL±0,2)	Distancia focal (cm± 0,1)	Frecuencia (Hz)	Tiempo de ablación (min)	Diámetro hidrodinámico (nm)
Tolueno	10,0	10,0	15	10	30,43
			10	1	86,32
			5		86,82
Etanol	5,0	10,0	15	10	44,66
		15,0			Ignición
		10,0	10		774,3
Diclorometano	10,0	10,0	5	1	32,36
			10	5	132,30
			15		26,50
Acetato de etilo	10,0	11,0			26,40
		15	15		25,88
	5,0	16,0			55,40

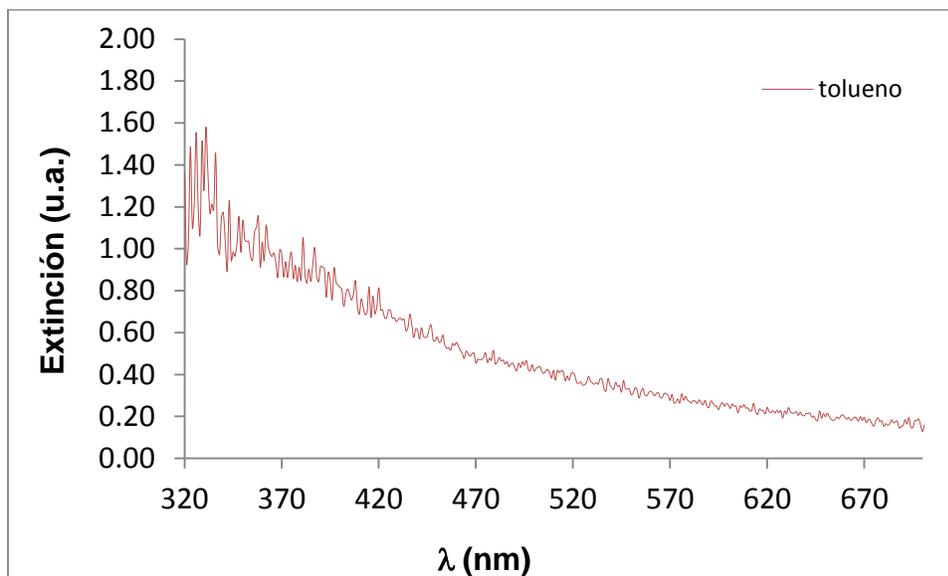
Experimentalmente se observó que a mayor tiempo de ablación y mayor frecuencia del láser, había un aumento gradual en la coloración de la disolución, lo que constituye la evidencia experimental de la producción de las Nps. Esto, se atribuye a que los cambios de tonalidad en la disolución coloidal están correlacionados con los cambios de los correspondientes espectros de extinción de las Nps. No obstante se debe escoger la condición de menor tamaño de las partículas, con lo cual se garantiza que no se formen agregados in situ. Las Nps de Fe obtenidas, se caracterizaron por

poseer una coloración amarilla, a excepción de las sintetizadas en etanol donde la coloración fue más tenue.

En la figura 9 a y 9b, se presentan los espectros de extinción de las Nps de Fe en los diferentes solventes; se observa una banda de extinción relativamente ancha en la región de longitud de onda entre 300 y 450 nm, donde no existen picos de extinción bien definidos. Este resultado está acorde con lo reportado previamente en la literatura [25] dado que en general, este tipo de partículas no presentan bandas de extinción fuertes en el espectro UV-Visible cuando se obtienen tanto en solventes orgánicos como en agua. Esto se atribuye a que en Nps pequeña los niveles de energía son discretos y ampliamente espaciados. Luego, debido a los efectos de confinamiento cuántico un número significativo de electrones no se transfieren a los estados del plasmón superficial durante la absorción óptica, resultando en un ensanchamiento de la banda SPR.



(a)



(b)

Figura 9: Espectros de extinción de Nps de Fe en los diferentes solventes orgánicos: (a) diclorometano, etanol y acetato de etilo (b) tolueno

En la tabla 2, se presentan la intensidad del máximo de extinción, el tamaño y la morfología de las Nps de Fe obtenidas en los cuatro solventes utilizados. Por medio del AFM y la DLS, se obtuvo un tamaño promedio de las partículas entre los 30 y 35nm (ver figura 10-12). Las partículas en tolueno, presentaron una morfología esférica, mientras que las Nps obtenidas en diclorometano, etanol y acetato de etilo, presentaron forma de discos (ver figuras 10 - 11 y anexo 11.1). La magnitud del máximo de extinción estuvo en general, alrededor de 0,70 u.a, excepto para las nanopartículas en diclorometano, cuyo valor de extinción fue de 1,9 u.a, siendo estas partículas las más pequeñas, 19nm. Dado que el máximo de extinción es función del tamaño de partícula, es de esperar que aquellas de menor tamaño presenten una mayor extinción [23].

Tabla 2 Caracterización de las Nps de Fe en diferentes solventes orgánicos sintetizadas bajo las condiciones óptimas de trabajo encontrado

Solvente	Tamaño promedio de partícula (nm)	Extinción (u.a)	Morfología
Tolueno	31 ± 8	$0,78 \pm 0,09$	Esferica
Diclorometano	19 ± 2	$1,9 \pm 0,5$	Discos
Etanol	35 ± 15	$0,69 \pm 0,02$	
Acetato de etilo	31 ± 8	$0,70 \pm 0,09$	

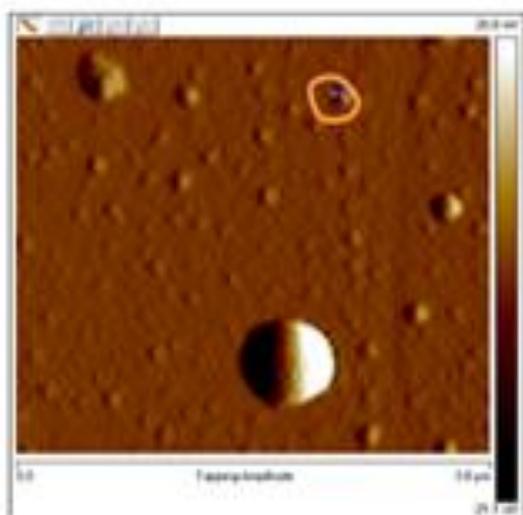


Figura 10: Imagen de las Nps de Fe en tolueno obtenidas en modo tapping amplitud en el AFM

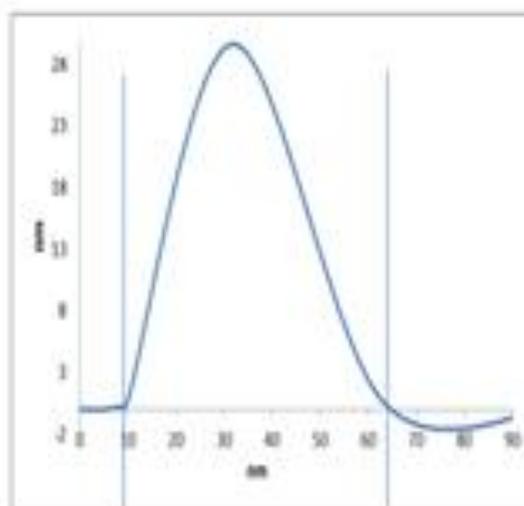
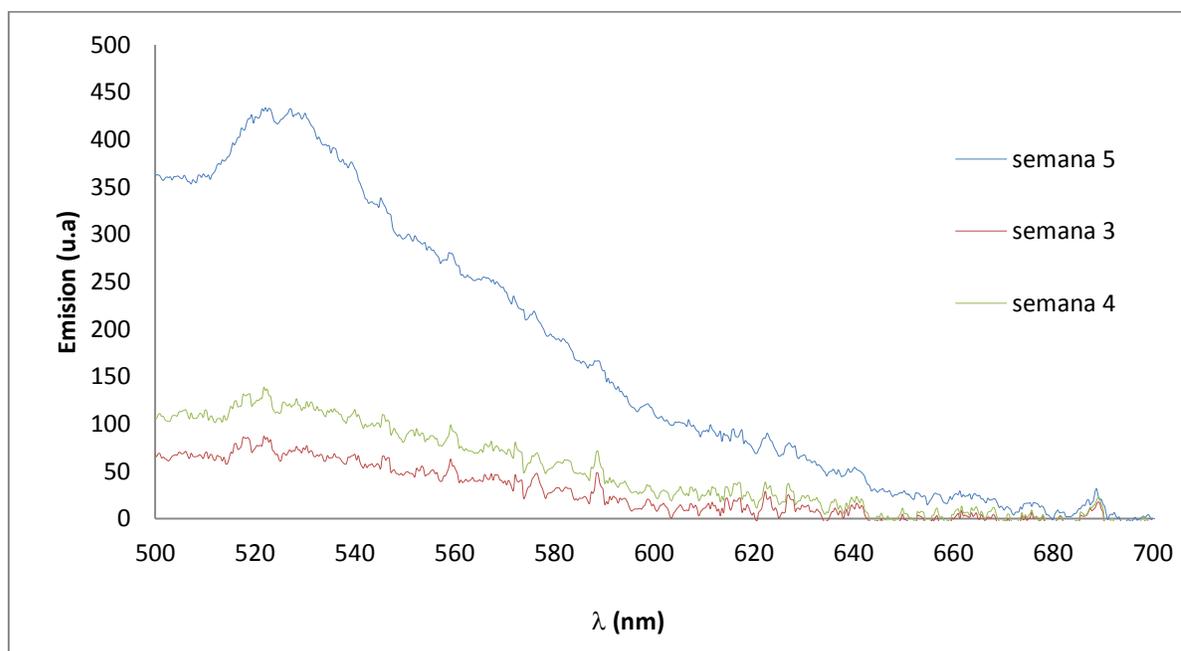


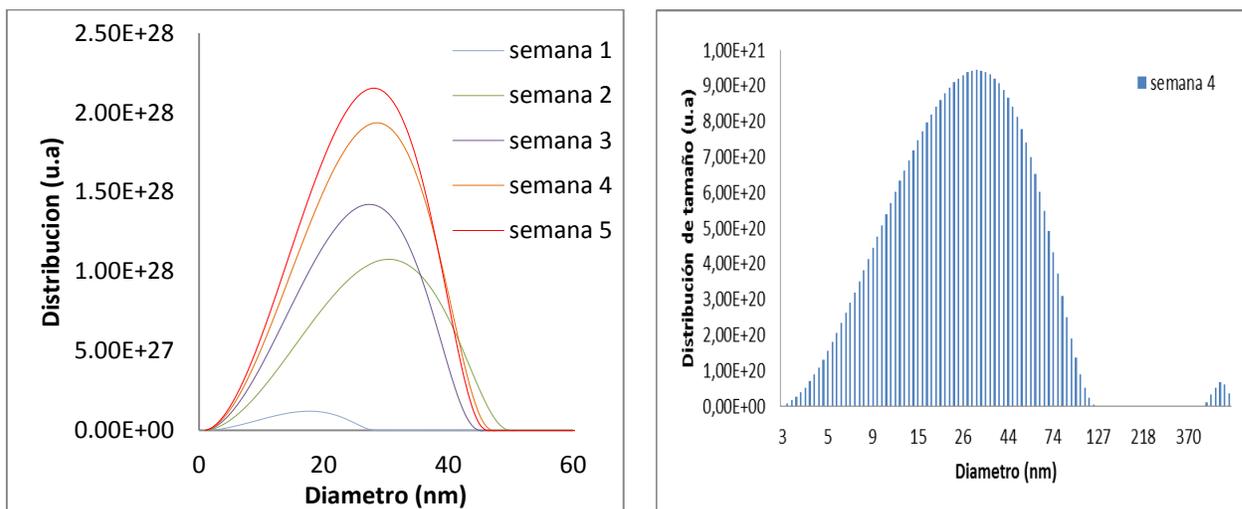
Figura 11 : Diámetro de Nps de Fe en tolueno observado en el AFM

Las Nps obtenidas en tolueno presentaron emisión por fluorescencia, a una longitud de onda de excitación de 400 nm, exhibiendo un máximo de emisión a 530 nm

(ver figura 12). Es importante señalar que esta fluorescencia se observó entre las semanas 3 y 5 posterior de la obtención de las partículas. En estudios previos [38] se ha reportado la presencia de fluorescencia en Nps de Fe en agua y ésta se atribuye a transiciones electrónicas desde los estados excitados hacia los niveles “d” de las Nps. Los picos de fluorescencia se reportan alrededor de 300 nm en agua y son relativamente estrechos, donde la formación de agregados no influye sobre los efectos de confinamiento cuántico y por lo tanto, los niveles de energía del sistema son discretos, comportándose de forma similar a un átomo [28-29]. En nuestro trabajo, se observa que la fluorescencia es dependiente del tamaño de partícula (ver figura 12 y 13) a medida que el diámetro aumento, entre 25 y 40 nm, incrementa la intensidad de fluorescencia, por lo que las partículas de mayor tamaño presentan mayor emisión luminiscente, con un ensanchamiento en la banda de emisión similar a la fluorescencia molecular, donde los niveles de energía están en forma de una banda continua.



(a)



(b)

Figura 12: Variación de las propiedades ópticas y de tamaño de las Nps de Fe a largo termino: (a) Espectro de extinción (b) distribución de tamaño a largo término de las Nps de Fe en tolueno

8.1.1 Estabilidad de las Nps de Fe en los distintos solventes orgánicos.

En las figuras 13 y 14 se presentan la distribución de tamaño por medio de la técnica de DLS obtenidos en los estudios de estabilidad a corto y a largo término. La figura 13 corresponde al estudio realizado a corto término, en ellos se puede observar que a medida que transcurría el tiempo, el tamaño de la Nps aumentaba de manera gradual, sin embargo durante la tercera y cuarta hora se puede decir que éstas mantuvieron un tamaño estable (38-40 nm). Por otro lado, se observa que a medida que el tamaño de las Nps aumenta, la banda del plasmón superficial se hace más ancha y por lo tanto la intensidad en el máximo de extinción disminuye. Esto se atribuye a que la cantidad de radiación atenuada por causa del fenómeno de absorción y

dispersión de la luz es directamente proporcional al tamaño de la partícula [23]. A mayor tamaño mayor dispersión de la luz y a menor tamaño predomina a la absorción.

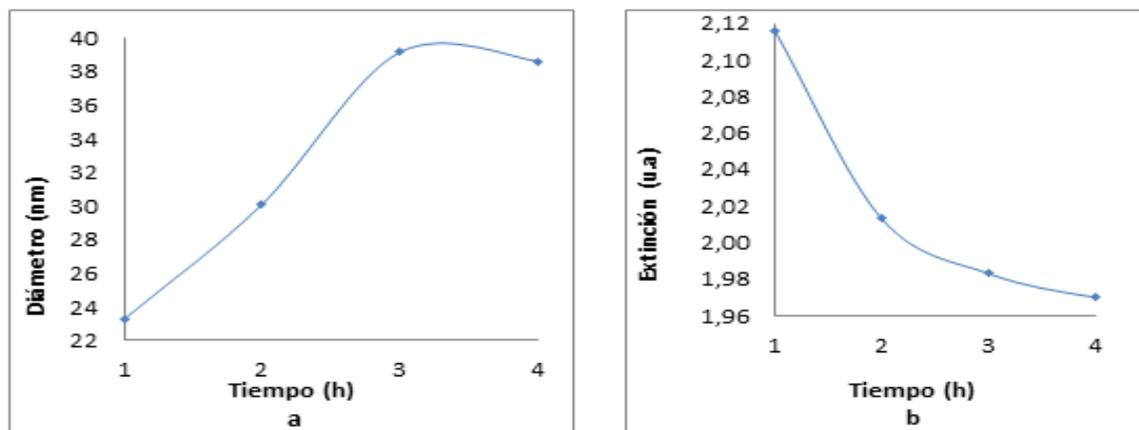


Figura 13: Variación de la distribución de tamaño y espectros de extinción a corto termino en las Nps de Fe en tolueno: (a) distribución de tamaño (b) espectroscopia de extinción

En figura 14, se observa el comportamiento de las Nps de Fe en tolueno a largo término, a medida que transcurría las semanas el tamaño de las Nps aumentaba (19-23 nm), esto se pudo evidenciar experimentalmente por la aparición de un sólido de color negro fácilmente visible, lo que indica que las Nps al transcurrir el tiempo se agregaron. Este resultado ha sido reportado previamente en la literatura [25], la agregación de las Nps en solventes orgánicos es de tipo dinámica y se atribuye a la inestabilidad de las partículas en la escala de tiempo, dependiendo del tipo de solvente y de la concentración de la partícula. Luego la agregación de partículas, genera una disminución de la extinción, lo cual se evidencia en la figura.

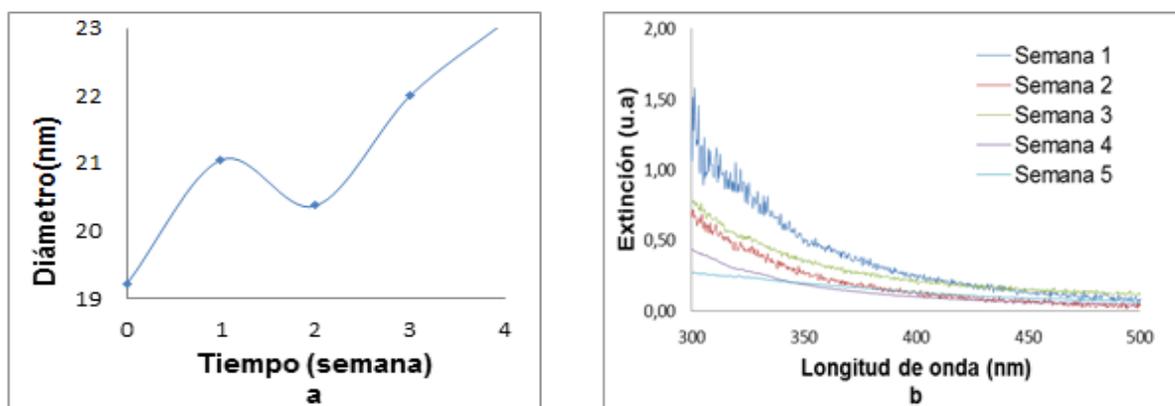


Figura 14: Variación de la distribución de tamaño y espectro de extinción a largo término de las Nps de Fe en tolueno

Las Nps de Fe obtenidas en acetato de etilo, presentaron un diámetro estable de alrededor de 25 nm durante el estudio a corto término. Luego al transcurrir un mes, se produjo un aumento significativo del diámetro de partículas hasta 45 nm, rompiendo la estabilidad y atenuando la extinción a consecuencia de la disminución del fenómeno del plasmón superficial por el aumento del diámetro de las partículas. Cuando se utilizó etanol como solvente, se observó que las partículas fueron estables a corto término; manteniendo un diámetro promedio de 22-29 nm. A largo término se observó un aumento significativo del tamaño de las Nps, éstas se caracterizaron por agregarse a la semana de haberse obtenido, el agregado se caracterizó por presentar un color verde. Al estudiar la estabilidad a corto término de las Nps de Fe en diclorometano no se observó agregación. A largo término se verificó la variación de la extinción al transcurrir las semanas apreciándose una disminución del máximo de extinción. Experimentalmente se demostró que las disoluciones de las partículas de hierro son estables por horas, cuando se utilizan los solventes de mayor polaridad mientras que en tolueno son inestables. Estos resultados podrían indicar que existe una interacción del tipo electrostático entre el solvente y las partículas que permiten su estabilización. No obstante, las partículas en general son inestables en el lapso de tiempo de un mes, con la correspondiente formación de agregados.

8.2 Nanopartículas de plata

Durante la producción de las Nps de Ag en los diferentes solventes orgánicos, se observó la ignición del solvente en ciertas situaciones. Esto se puede atribuir a que el punto de fusión en los metales, disminuye drásticamente en la nanoescala, esto unido a la interacción del solvente y la energía del láser, hace más probable la ignición del sistema. Las condiciones óptimas de trabajo (ver tabla 3) se consiguieron a una frecuencia de 15 Hz, tiempos de ablación cortos: 3 a 5 min, y alta potencia láser. A excepción de las Nps obtenidas en etanol, para este caso se observó una ignición fuerte e inmediata al emplear alta potencia del láser, por lo que se utilizó baja potencia del láser y tiempos de ablación más largos.

Tabla 3 Optimización de las condiciones experimentales de síntesis de las Nps de plata en los diferentes solvente orgánicos

Solvente	Volumen del solvente (ml±0,2)	Distancia focal (cm± 0,1)	Frecuencia (Hz)	Tiempo de ablación (min)	Diámetro hidrodinámico (nm)
Tolueno	5,0	9,0	15	5	21,64
		10,0		3	Ignición
Etanol	5,0	10,0	10	3	Ignición
		15,0	15	2	Ignición
		10,0		20*	39,09
Diclorometano	10,0	10,0	10	3	36,22
	5,0			1	Ignición
Acetato de etilo	5,0	10,0	15	2	28,54
				2	75,7

* Síntesis a baja potencia

En la tabla 4, se presentan las propiedades físicas y ópticas de las Nps de plata obtenidas, estas partículas exhiben un diámetro promedio entre los 17-22 nm, poseen forma esférica y se caracterizan por una banda de extinción ancha, entre los 300 y 400nm, esto indica una baja concentración de partículas en el medio, dado que la plata en la nanoescala posee una banda típica de la resonancia de plasmón superficial, alrededor de los 405 nm ^[53], conforme a su color amarillo (ver figura 15). No se observó emisión por radiación de fluorescencia, para estas partículas en ninguno de los solventes utilizados.

Tabla 4 Caracterización de las Nanopartículas de plata en los diferentes solvente orgánicos sintetizadas bajo las condiciones óptimas de trabajo halladas

Solvente	Tamaño de partícula promedio a corto termino (nm)	Extinción promedio a largo termino	Imagen AFM
Tolueno	17 ± 3	1,8 ± 0,7	Esféricas
Diclorometano	22 ± 3	2,9 ± 0,6	
Etanol	19,5 ± 0,1	3,1 ± 0,1	
Acetato de etilo	17,2 ± 0,3	2,5 ± 0,4	

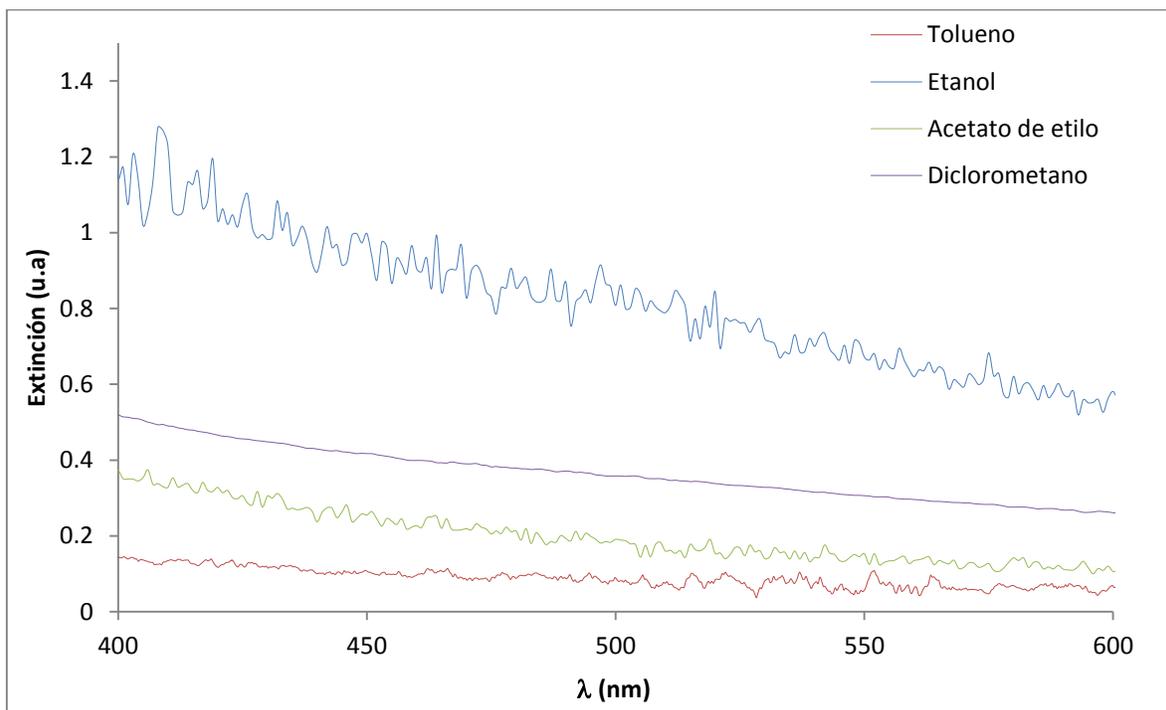


Figura 15: Espectro de extinción de la Nps de Ag en los distintos solventes orgánicos

En la figura 16, se presenta la imagen topográfica por AFM de las Nps de Ag en acetato de etilo, este análisis confirma el diámetro detectado por DLS, cuyo valor fue de 16 nm.

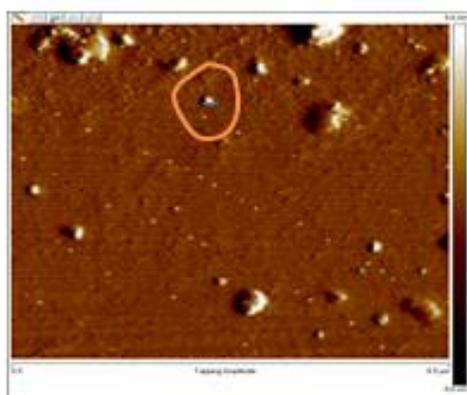


Figura 16: Imagen de las Nps de Ag en acetato de etilo obtenidas en modo tapping en el AFM

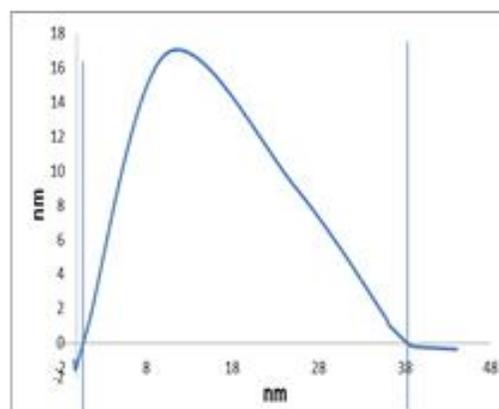


Figura 17: Diámetro de las Nps de Ag en acetato de etilo observados en el AFM

Las Nps de Ag en tolueno, mostraron un diámetro cercano a los 17 nm durante el corto término y según transcurrían las horas estas se estabilizaron (ver anexo 11.8). Las partículas van disminuyendo su estabilidad a medida que transcurrían las semanas. Durante el análisis de distribución de tamaño a corto término en diclorometano, se observó un aumento progresivo del tamaño de las Nps a medida que transcurría el tiempo, debido que estas se fueron agregando gradualmente, hasta llegar a estabilizarse manteniendo un diámetro promedio estable durante cuatro semanas en un rango de 20- 27 nm (ver anexo 11.8). Al realizar el estudio de estabilidad a corto término de las Nps de Ag en acetato de etilo, ver figuras 18 a y 18 b, se puede observar un aumento del diámetro de las Nps en 10 unidades desde 16 nm a 26 nm, durante cuatro horas y la correspondiente disminución en el máximo de absorción a medida que transcurría el tiempo. En el análisis a largo término, experimentalmente no se observó la formación de agregados y las Nps fueron estables durante un mes, sin que se produzcan cambios apreciables en el diámetro de partícula ni en sus propiedades ópticas. Para nuestro estudio, las Nps de Ag fueron estables en los solventes polares: acetato de etilo y diclorometano.

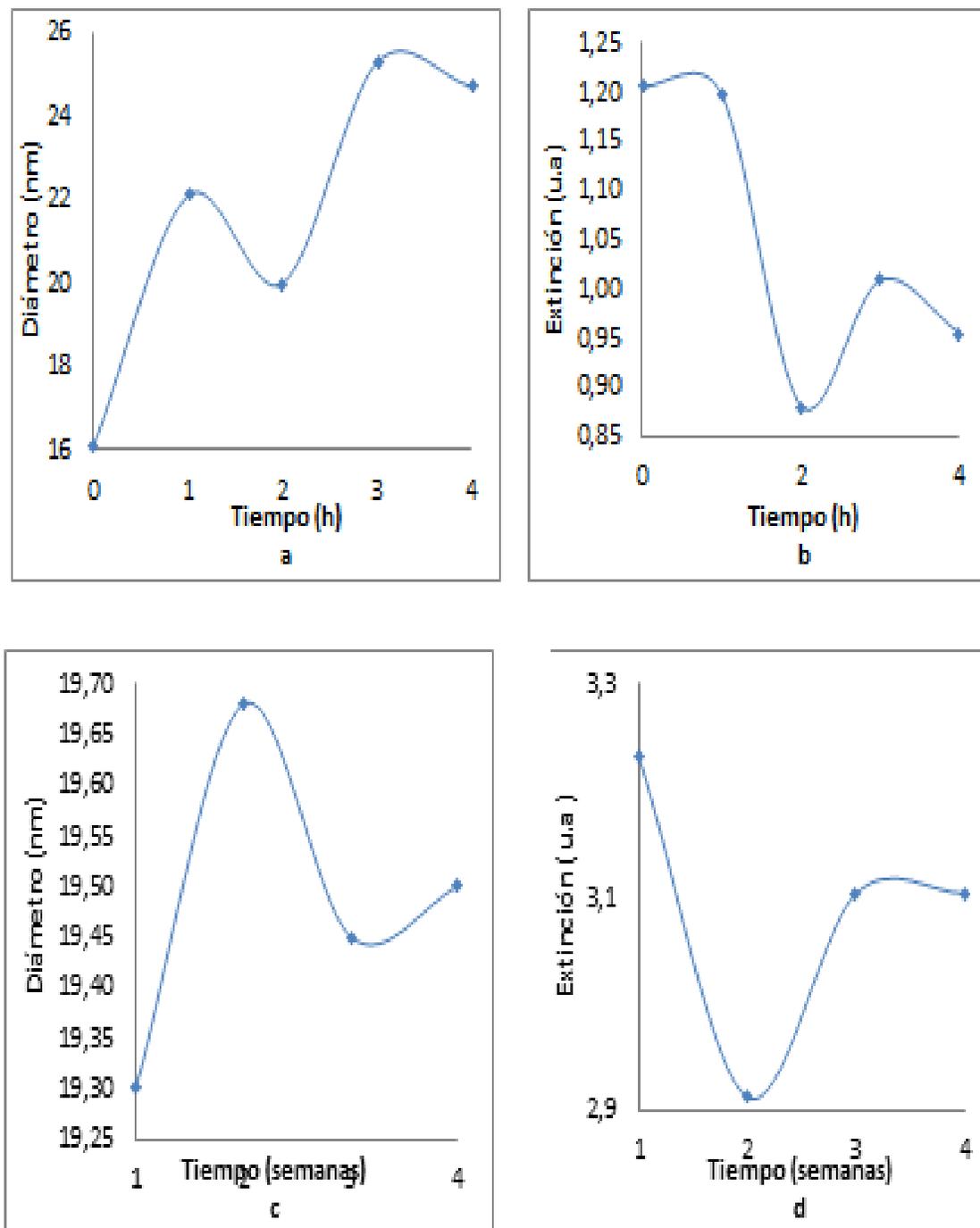


Figura 18: Variación del diámetro y del espectro de extinción de Nps de Ag en acetato de etilo: diámetro (a) corto término (b) largo termino; extinción (c) corto término (d) largo termino

8.3 Nanopartículas de oro

En la tabla 5 se presentan las condiciones óptimas de trabajo para la producción de Nanopartículas de oro, estas fueron alta potencia, frecuencias láser comprendidas entre los 10-15 Hz y tiempos de ablación cortos (5 a 10 min). . Solo se presentó ignición al trabajar con el etanol a ciertas condiciones.

Tabla 5: Condiciones óptimas experimentales de síntesis de las Nps de oro en los diferentes solvente orgánicos

Solvente	Volumen del solvente (ml±0,2)	Distancia focal (cm± 0,1)	Frecuencia(Hz)	Tiempo de ablación (min)	Diámetro hidrodinámico (nm)
Tolueno	10,0	10,0	15	10	36,92
Diclorometano	10,0	10,0	10	4	36,92
Etanol	5,0	10,0	10	5	38,09
Acetato de etilo	5,0	10,0	15	4	33,93

Durante la síntesis de las Nps de Au, la disolución adquirió un color rosado el cual fue cambiando de tonalidad, en algunos solventes hacia gris, a medida que transcurría el proceso de ablación. El diámetro promedio de las partículas estuvo entre 31 y 43 nm, (ver tabla 6), siendo la disolución menos estable, la obtenida en diclorometano. En la figura 19 se presenta el espectro de extinción UV-Visible de las nanopartículas de oro, se observa una banda de extinción, alrededor de los 500 nm, en acetato de etilo, la cual es característica de la banda plasmónicas de estas partículas [24]. No obstante, para el acetato de etilo el máximo de la banda SPR, se desplaza hacia el azul a una longitud de onda de 430 nm, mientras que para el tolueno y el etanol, no

se observa una banda SPR bien definida. Es conocido, que la posición del máximo espectral en el plasmón superficial, depende del tamaño de la nanopartícula, el índice de refracción del medio y de la constante dieléctrica del metal ^[54], para nuestro estudio el acetato de etilo presenta un índice de refracción (1,3724)^[55] más pequeño que el del diclorometano (1,4262) ^[55], de allí que existe un desplazamiento hacia longitudes de ondas más bajas, por otro lado el diámetro de las Nps de Au en diclorometano fue de 43nm, mientras que en acetato de etilo el diámetro fue de 31nm, en las nanopartículas de oro las de menor tamaño suelen absorben la longitud de onda correspondiente a la zona azul del espectro y se ven de color rojo, este el comportamiento que muestran las Nps en acetato de etilo. Para las nanopartículas de oro de mayor tamaño la absorción se produce en la zona roja del espectro visible, con lo cual estas son de color azul a gris ^[56], esto se observó experimentalmente en las nanopartículas obtenidas en diclorometano.

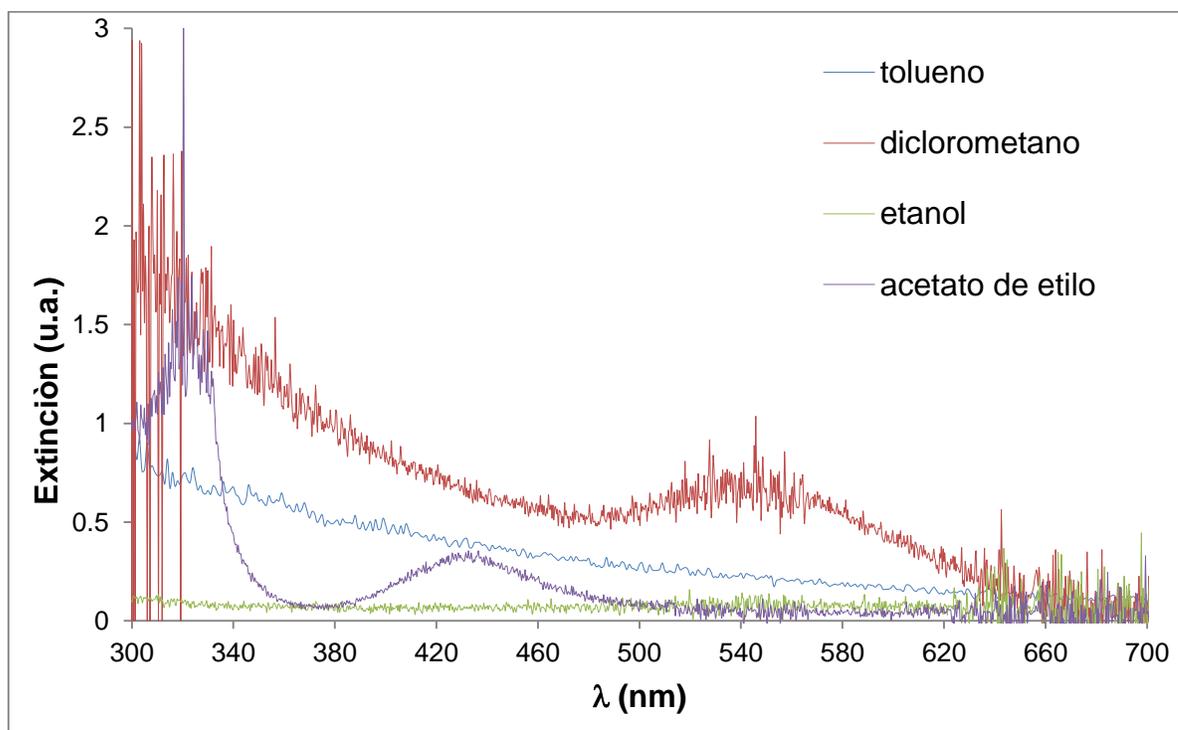


Figura 19 Variación del espectro de la extinción de la Nps de Au en los distintos solventes orgánicos

Tabla 6 Caracterización de las Nps de Au en los diferentes solvente orgánicos sintetizadas bajo las condiciones óptimas de trabajo halladas

Solvente	Tamaño de partícula promedio a largo termino (nm)	Extinción	Imagen AFM
Tolueno	33 ± 7	$3,7 \pm 0,5$	Esférica
Diclorometano	43 ± 5	$3,1 \pm 0,3$	
Etanol	33 ± 7	$1,3 \pm 0,1$	
Acetato de etilo	31 ± 11	$3,25 \pm 0,03$	

Las Nps de Au se caracterizaron por poseer un diámetro de 30 nm aproximadamente tal como se muestra en la gráfica 20 obtenida tras el análisis realizado en el microscopio de fuerza atómica.

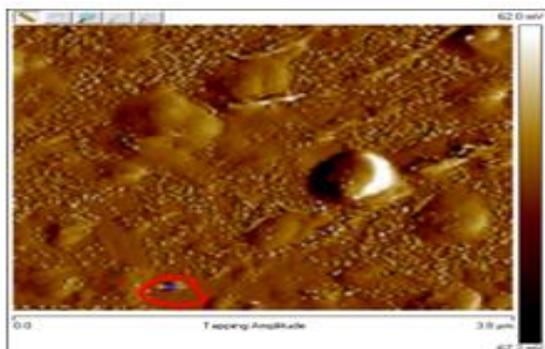


Figura 20: Imagen de las Nps de Au en acetato de etilo obtenidas en modo tapping en el AFM

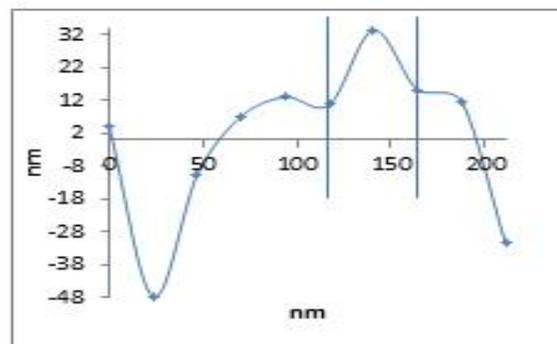


Figura 21: Diametro de las Nps de Au en acetato de etilo observado en el AFM

La estabilidad de las partículas de oro fue evaluada a corto y largo término, en los diferentes solventes orgánicos. Las Nps de Au en acetato de etilo fueron de color gris, luego de haber transcurrido una semana de su obtención, se observó la aparición de un precipitado gris que se depositó en el fondo del vial y la solución se tornó de color amarillo. La presencia de estos agregados en la disolución de las Nps, provocan un aumento en su diámetro y una disminución en la extinción, tal y como se presenta en la figura 22

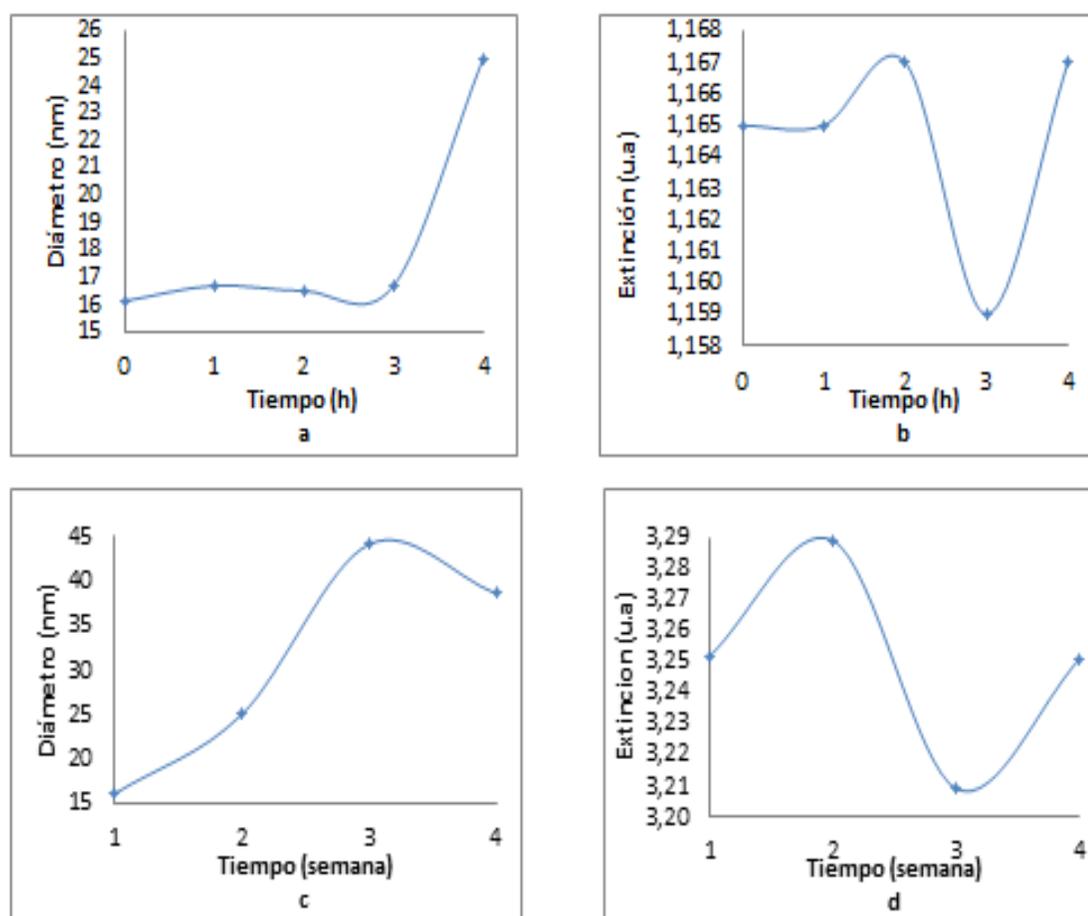


Figura 22: Variación del diámetro y del espectro de extinción de las Nps de Au en acetato de etilo: Diámetro (a) corto termino (c) largo termino; Extinción (b) corto termino (d) largo termino

Para el resto de los solventes, también fueron evaluados sus gráficos de estabilidad, con la misma información que los presentados para el acetato de etilo (ver anexo 11.9) y se obtuvieron los siguientes resultados: en tolueno, se observó que las nanopartículas fueron estables por un mes, manteniendo un diámetro constante entre 25-30 nm. En diclorometano, se observó un cambio gradual de color en la disolución de las partículas; de un color gris hacia morada; con la aparición de un precipitado escaso, el cual se hacía más abundante, a medida que transcurrían las semanas. Esto evidencia que este solvente no es capaz de evitar el crecimiento y agregación de las partículas, con lo que este sistema fue inestable. Las Nps obtenidas en etanol se caracterizaron por poseer una coloración inicialmente rosada, la cual se hacía más tenue a medida que transcurrían el tiempo, en la primera semana de haberla sintetizado se observó la presencia de un precipitado de color negro, y al mes, la solución era totalmente transparente y presentaba un aglomerado detectable a simple vista. La desaparición del color a medida que transcurría las semanas, se atribuye al crecimiento y la agrupación de estas, para generar el precipitado observado, sin embargo las Nps que no se agregaron mantuvieron su tamaño a lo largo de las cuatro semanas que el estudio. Esto indica que la agregación de este sistema fue constante, y esta se atribuye a la fracción de partículas de mayor tamaño presentes en la disolución. Esto ha sido previamente reportado en la literatura ^[54], para Nps de oro obtenidas por ablación láser en agua.

Al analizar todas las Nps metálicas obtenidas en los distintos solventes seleccionados y al observar el comportamiento de estas a lo largo del tiempo, se afirma que las Nps de Ag, Fe y Au, presentan una mayor estabilidad al ser obtenidas en diclorometano y acetato de etilo; dado que la presencia de aglomerados es escasa y en algunos casos no se observan. El método de producción de las nanopartículas fue sencillo y seguro, con excepción de las Nps obtenidas en etanol, donde el principal obstáculo fue la ignición del sistema, debido a la energía del láser sobre la placa metálica

. Esto conlleva a disminuir el tiempo de ablación en cortos periodos, de manera de disminuir y/o evitar la ignición del solvente. Bajo estas condiciones no se generaron grandes cantidades de Nps, y por tanto la caracterización de estas partículas no fue la mejor. Las Nps de Fe en tolueno, poseen la propiedad de emitir luminiscencia al ser irradiados, por una fuente externa de luz, sin embargo con los demás metales este fenómeno no se observó.

Es importante destacar que los solventes seleccionados para realizar este trabajo experimental, poseen el siguiente orden creciente de polaridad: tolueno < acetato de etilo < diclorometano < etanol ^[52]. Al utilizar el Au y la Ag en la síntesis de Nps se observó que en los solventes menos polares el tamaño de la Nps era menor que las obtenidas empleando al diclorometano y el etanol como solventes, es decir, que al emplear este tipo de metal se observa una relación directamente proporcional entre el diámetro promedio de Nps y la polaridad del solvente, sin embargo al emplear el Fe se observó que la tendencia se mantenía a excepción con el diclorometano, pues en este solvente se obtuvo menores diámetros promedios de Nps, lo cual permite inferir que la interacción existente entre este solvente y las Nps obtenidas, es tan estable que permite que las Nps mantenga su tamaño al transcurrir el tiempo evitando los aglomerados.

9. Conclusiones.

Se optimizó un método de producción de nanopartículas de Au, Ag, y Fe en los solventes orgánicos utilizados, esto bajo las condiciones de alta potencia, frecuencia de 15 Hz, tiempos de ablación inferiores a los 10 minutos y volúmenes entre 5,00 y 10,00 mL de solvente orgánico. Se obtuvo el diámetro promedio de las Nps obtenidas empleando la técnica de DLS, obteniéndose un rango de diámetro para las Nps de Fe de 19-31 nm, para las de Ag entre 17-22 nm y para las de Au entre 20-43 nm. Esto en concordancia con los diámetros obtenidos por AFM. En el análisis de la morfología por AFM, se obtuvo que las Nps de Au y de Ag fueron esféricas en cada uno de los solventes utilizados, mientras que las Nps de Fe en diclorometano y acetato de etilo, presentaron forma de disco, las obtenidas en tolueno fueron esféricas. En general, las Nps mostraron mayor estabilidad al ser obtenidas en acetato de etilo y diclorometano, se observó que el tamaño de las Nps de Au y Ag aumenta con la polaridad del solvente, por lo que la interacción entre los solventes no-polares y las nanopartículas no fue efectiva en la estabilidad de tamaño de las partículas y por lo tanto, estas se agregaron y crecieron en tamaño. Se obtuvo un rango de extinción para las Nps de Fe entre 0,70-1,9, mientras que para las de Ag fue de 1,8-3,1 y las de Au el máximo de extinción se halló entre 1,3-3,7; lo cual evidencia que se obtuvo mayor plasmón superficial en estas últimas. Solo las Nps de Fe en tolueno mostraron fluorescencia, a la segunda-tercera semana de su síntesis.

10. Referencias

[1] Díaz del Castillo, F (2012). **Introducción a los nanomateriales**. Departamento de Ingeniería. Laboratorio de tecnología de los materiales (UAM). Cuautitlán (México).

[2] Luna M (2011, Junio 24) **¿Por qué el Au es verde, rojo y azul?** El mundo artículo en línea]. Disponible en: <http://www.elmundo.es/elmundo/2011/6/24/nanotecnologia/1308903941.html>[Consulta: 2014, Mayo 5).

[3] Centro Atómico Constituyente (CAC) ; Centro Atómico Bariloche (CAB); Comisión Nacional de Energía Atómica (2011). **Materiales y materias primas**. Capítulo 12. Buenos Aires Argentina [artículo en línea] Disponible en: [http://www.inet.edu.ar/up_content/uploads/2012/11/nanomateriales .pdf](http://www.inet.edu.ar/up_content/uploads/2012/11/nanomateriales.pdf)[Consulta: 2014, Mayo 12]

[4] Oxford University Begbroke Science Park [artículo en línea] disponible en: <https://www.conted.ox.ac.uk/courses/professional/nanobasics/nano/accessWeb/construct ion.html> [Consulta: 2014, Mayo 17]

[5] Pérez, A (2010) **Uso de la dispersión de hiper Rayleigh para el estudio y caracterización de Nps de Au**. Tesis de Pregrado. Caracas, Venezuela: Universidad Central de Venezuela.

[6] Mendivil, M (2011). **Síntesis de Nps de Ag y nanocristales de Sb producidos mediante la ablación por láser pulsado en un medio líquido (PLALM)**. Tesis maestro en ciencias. Nuevo León, México: Universidad Autónoma de Nuevo León. Disponible en: <http://eprints.uanl.mx/2591/1/1080059970.PDF> [consulta mayo, 2014]

[7] López Téllez G; Morales R; Olea O; Sánchez V; Trujillo J; Valera V; Vilchis N. (2013) **Nano estructuras metálicas síntesis caracterización y aplicaciones**. México Editorial Reverte México.

[8] Kaku, M, (2010). *Física de lo imposible: ¿podríamos ser invisibles, viajar en el tiempo y teletransportarnos?* Barcelona, España. Editorial Penguin Random House.

[9] Narvaez, D. **Microscopia: Herramientas para estudiar células y tejidos. Capítulo 1**. Los Andes, Venezuela Universidad de los Andes. Trabajo de ascenso.[Artículo en línea] Disponible en: www.medic.ula.ve/histologia/anexos/microscoweb/MONOWEB/capitulo1.html [Consulta : 2014, Julio]

[10] Dixon, J (2011) **Science and technology resources on the internet guide to nanotechnology internet resources**. [Artículo en línea] disponible en: www.istl.org/11-winter/internet1.html [Consulta: 2014, Julio]

[11] Haccp Asesorías (2012). *Nuevas definición para nanomateriales en contacto con alimentos*, [Mensaje en un blog], disponible en [Consulta: 2014, mayo 9].

[12] *¿Adiós a la quimioterapia? Nanotecnología contra el cáncer*. (2013, Septiembre, 2013) [Artículo en línea] Disponible en <http://ecodiario.eleconomista.es/salud/noticias/5119863/09/13/Adios-a-la-quimioterapia-Nanotecnologia-contra-el-cancer.html#.Kku8D9CrDM9kD8Q> [Consulta: 2014 mayo 12].

[13] Panikkanvalappil , S, Theruvakkattil , S, Akshaya , S y Thalappil P (2011). **Anisotropic nanomaterials: structure, growth, assembly and functions, Nano Reviews** [Revista en Línea]. Disponible en: <http://www.nanoreviews.net/index.php/nano/article/view/5883/710>. [Consulta: 2014, mayo 15].

[14] Díaz, F (2012). **Introducción a los nanomateriales**. Cuautitlán, México: Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán. Universidad Nacional Autónoma de México.

[15] Alario M, (2005). **Las mil caras del carbono**. Real Academia de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales Vol. 99, Nº. 1, pp 69-86.

[16] **C70 fullerene** (2014) [Artículo en línea] disponible en: http://campodocs.com/articulos-utiles/article_103128.html [Consulta: 2015, Enero 15]

[17] Delgado, J; Herranz, M; Martín, N (2007) **Nanoestructuras de carbono: un nuevo desafío científico** [Artículo en línea] Disponible en : dialnet.unirioja.es/descarga/articulo/2510315.pdf. [Consulta: 2015, enero 6]

[18] Fraga, F; Martínez J; Blanco, J (2008). **Nanomateriales ¿realidad o ficción?**: Universidad Santiago de Compostela: Lugo : España.

[19] Poole, C y Owsn F (2007). **Introducción A la nanotecnología**. Barcelona, España: Editorial Reverte [Libro en línea] disponible en: http://books.google.co.ve/books?id=xmWlmlMcAAC&printsec=frontcover&hl=es&source=gbs_ge_summary_r&cad=0#v=onepage&q&f=false [Consulta: 2014, mayo 17].

[20] Rosell, M; Pujol L. **Riesgos asociados a la nanotecnología** (2008) [Artículo en línea] disponible en: <http://www.insht.es/InshtWeb/Contenidos/Documentacion/FichasTecnicas/NTP/Ficheros/786a820/797%20web.pdf> [Consulta: 2014, Julio]

[21] Siegman, A E (1986) **Lasers** University Science Books. USA [Libro en línea] Disponible en: <https://books.google.co.ve/books?id=1BZVwUZLTkAC&printsec=frontcover&dq=laser&hl=es->

[419&sa=X&ei=6JQZVbDZAYOZNtH6gLAC&ved=0CC4Q6AEwAw#v=onepage&q=laser&f=false](#). [Consulta: 2014, Julio].

[22] Wyatt Technology. **Understanding dynamic light scattering** [Artículo en línea] Disponible en : <http://www.wyatt.com/theory/theory/understanding-qels-dynamic-light-scattering.html> [Consulta : 2014, Noviembre]

[23] García, F; Martín L (2008) **Plasmones superficiales, investigación y ciencia** Revista en línea] Disponible en: <https://www.uam.es/proyectosinv/plasmonq/pdfs/18.pdf> [Consulta: 2014 Mayo 20]

[24] Simakin, A, Shafeev, G, Kirichenko N, VAunov, V (2004). **Nanoparticles produced by laser ablation of solids in liquid environment**. Rusia. Plied Physics C.A.

[25] Amendola, V, Riello P, Meneghetti M (2010). **Magnetic nanoparticles of iron carbide, iron oxide, iron @ iron oxide, and metal iron synthesized by laser ablation in organic solvents**. Italia. The Journal Physical Chemistry.

[26] Abderrafi, K. (2013). **Producción de Nps metálicas y semiconductoras por ablación laser: propiedades estructurales, ópticas y aplicaciones**. Tesis Doctoral. Valencia, España: Universidad de Valencia.

[27] Amendola, V, Meneghetti M. (2009). **Laser ablation synthesis in solution and size manipulation of noble metal nanoparticles**. Italia. Physical Chemistry Chemical Physics. DOI : 10.1039/B900654K.

[28] Flores, M (2012) **Producción de Nps de Fe por ablación Láser**. Trabajo Especial de Grado. Universidad Central de Venezuela: Caracas

[29] Vitta, Y; Piscitelli, V; Fernandez A; Gonzalez-Jimenez F y Castillo J “ ***α -Fe Nanoparticles produced by Laser Ablation: Optical and Magnetic properties***”, Chemical Physics Letters. 512, 2011, pags. 96-98.

[30] Continuum. (2013). **Minilite Series** [Página web] Disponible en http://www.continuumlasers.com/index.php?option=com_content&view=article&id=648&Itemid=576#liintroTab [Consulta: 2014, junio 26].

[31] Ocean Optics. (2014). **USB2000+Custom** [Página web]. Disponible en <http://oceanoptics.com/product/usb2000-custom/> [Consulta: 2014, junio 26].

[32] Bruker. (2014). **Atomic Force Microscopy** [Página web]. Disponible en <http://www.bruker.com/es/products/surface-analysis/atomic-force-microscopy.htm> [Consulta: 2014, junio 26].

[33] **Laser Innovations** (2004) [Artículo en línea]. Disponible en: <http://www.laserinnovations.com/488nm.htm> [Consulta: 2014, Octubre]

[34] Marsella, L (2010) **Evaluación del Proceso de remoción de As (V) utilizando Nps de Fe como sistema adsorbente**. Trabajo Especial de Grado: Universidad Central de Venezuela: Caracas: Venezuela

[35] Academic Press (2010) **Handbook nanoscale optics and electronic**. [Libro en línea] disponible en: https://books.google.co.ve/books?id=p-w1jX9Gqq0C&dq=handbook+nanoscale+optics+and+electronic&source=gbs_navlinks [consulta : 2014, Noviembre]

[36] Harrys, D (2003). **Análisis Químico Cuantitativo**. 3era Edición, Barcelona, España. Editorial Reverte.

[37] Levy, Pablo (2010). **Microscopia de fuerza atómica (AFM)**. [Documento en línea]. Disponible en <http://www.tandar.cnea.gov.ar/eventos/Nano2010/Levy.pdf> [Consulta: 2014, Junio 11]

[38] Sen P y Om Paskash (2007). **Fluorescence properties of Fe nanoparticles prepared by electro-explosion of wires**. India. Materials science and engineering B (2008) 99-104.

[39] Keyffer J, Salas P, Víctor J , Fernández Rojas F, Fernández Rojas C.(2010) **“Régimen de ablación láser en la elaboración de partículas”** Universidad de los Andes . Facultad de Ciencias. Departamento de Física. Grupo de Física. Revista de la Facultad de Ingeniería UCV. Vol. 25 n° 4 PP. 121-126

[40] Castell M; (2001) **“Ablación Laser estado fundamentales y aplicación de plasmas generales** “Laboratorio de Espectroscopia Laser y plasma. Universidad Simón Bolívar. Caracas. Venezuela. Revista Colombiana de física vol. 33 n° 2

[41] Mateo, O y Morales P. (2013) **Aplicaciones y riesgos tóxicos para la salud humana y medio ambiente**. Revista Complutense de Ciencias Veterinarias. Facultad de Veterinaria. Universidad Complutense de Madrid España.

[42] Laboratorios Argenal (s.f). **Nps de Ag en diferentes sectores**. [Artículo en línea]. Disponible en: www.nanoaracat.com/Laboratorios%20argenal%20A1N11.pdf. [consulta : 2015, Febrero 20]

[43] Oraz, M. (2009) **Anuales de la Real Sociedad Española de Química N°1,2009** pp. 33-41. Dialnet

[44] Roldan, Granada, Pellegrini (s.f) **Nps de Ag protegidas con PVP**. Laboratorio de materiales cerámicos. Rosario Argentina.

[45] Mateo, D; Morales, P, Avalos A. (2013) **Nps de Au: aplicaciones y cetotoxicidad in vitro**. Facultad de Veterinaria. Universidad Complutense de Madrid

[46] Auxilab S.L (2014). **Auxiliar Tarifas de precio 2014**. [Folleto en línea] Disponible en http://www.auxilab.es/documentos/folleto/tarifa_2014.pdf. [Consulta: 2014, agosto 1]

- [47] VRW International (2014) [Página web]. Disponible en: <https://es.vwr.com/app/Home> [Consulta: 2014, agosto 1]
- [48] Enciclopedia Frisch. (S.F) [Enciclopedia en línea]. Disponible en <http://www.fritsch-sizing.es/enciclopedia/dispersion-de-luz-dinamica/>. [Consulta: 2014, Junio 3].
- [49] Poole, C y Owsn F (2007). **Introducción A la nanotecnología**. Barcelona, España: Editorial Reverte [Libro en línea] disponible en: http://books.google.co.ve/books?id=xmWlMfIMcAAC&printsec=frontcover&hl=es&source=gbg_summary_r&cad=0#v=onepage&q&f=false [Consulta: 2014, mayo 17].
- [50] Universidad Pedagógica Experimental Libertador.(2006) **Manual de Trabajos de Grado de Especialización y Maestría y Tesis Doctorales**. Caracas: Fondo Editorial de la Universidad Pedagógica Experimental Libertador
- [51] Salas, K, Garica, V, Fernández, F, Fernández, Carlos (2010). **Regímenes de ablación láser en la elaboración de películas delgadas** *Revista de la Facultad de Ingeniería Universidad Central de Venezuela Versión impresa* ISSN 0798-4065.
- [52] PINE, S (1991) **Química Orgánica** (2 ° edición en español) Mc Graw Hill. España.
- [53] Morales, J; Moran J; Quintana, M; Estrada W (2009) **Síntesis y caracterización de nanopartículas de plata por la ruta sol-gel a partir de nitrato de plata**. *Rev Soc Quím Perú*. 75 (2) 2009
- [54] Grijalba, A (2006) Determinación de los mecanismos de formación de nanopartículas de plata sintetizadas en Etilén Glicol utilizando caracterización teórica y experimental de la banda del Plasmón. [Tesis en línea]. Disponible en: <http://tesis.uson.mx/digital/tesis/docs/10604/Capitulo2.pdf> [Consulta: 2015: Abril 24]
- [55] Quiorred (2002-2004). **Características de disolventes** [Tabla en línea].Disponible en: <http://www.ugr.es/~quiorred/lab/ctes/ctes.html> [Consulta: 2015: Abril 24]
- [56] Grupo de Innovación Educativa de Ingeniería de Materiales de la Universidad Politécnica de Madrid (2012) **Nanomateriales (2): el tamaño de los materiales tiene importancia**. [Artículo en línea] . Disponible en <http://www.madrimasd.org/blogs/ingenieriamateriales/2012/04/20/380/> [Consulta: 2015: Abril 24]

11. Anexos

11.1 Análisis en el AFM de las Nps de Fe

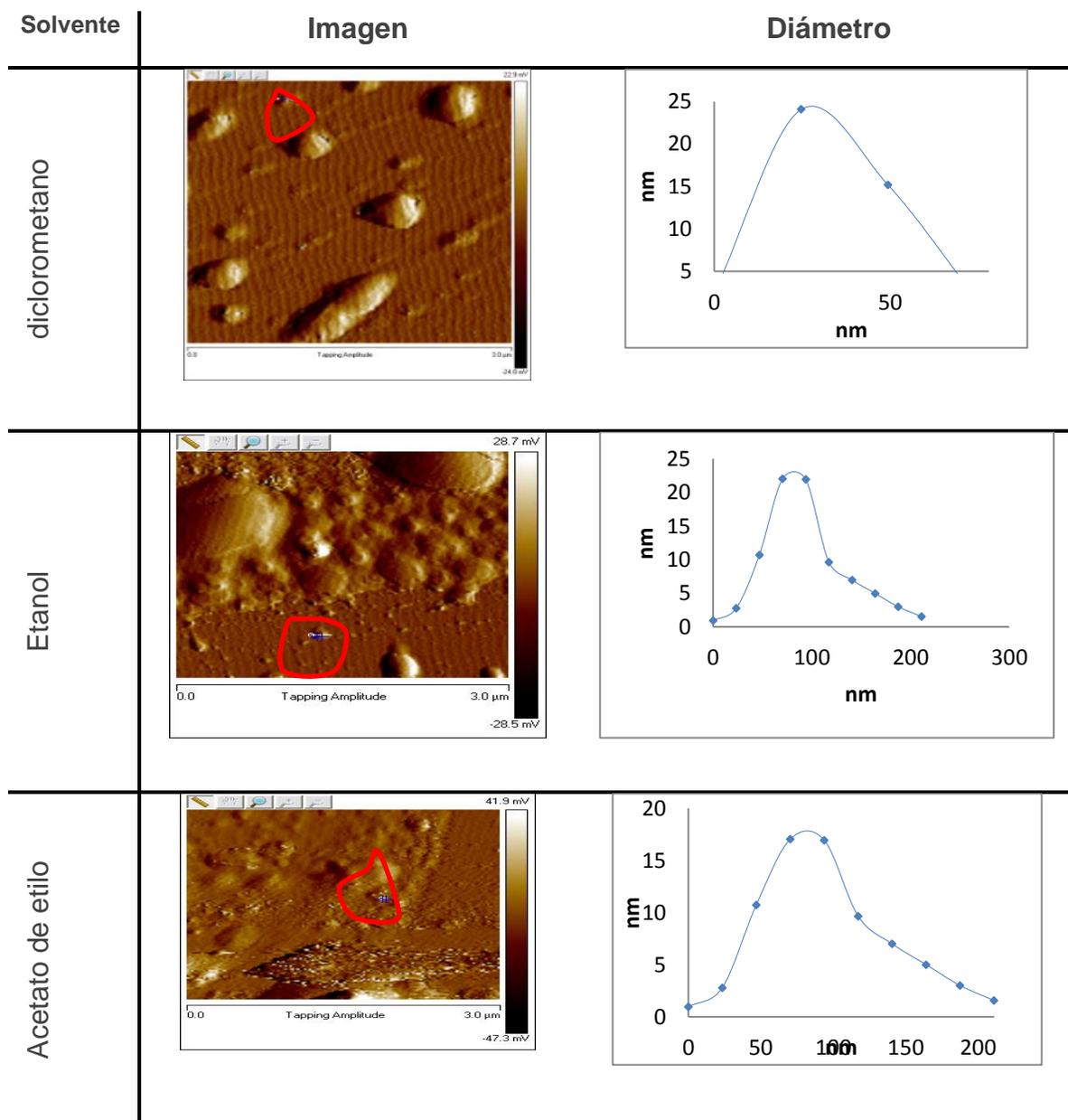


Figura 23: Morfología y diámetro de las Nps de Fe observadas en el AFM e distintos solventes orgánicos

11.2 Análisis en el AFM de las Nps de Ag

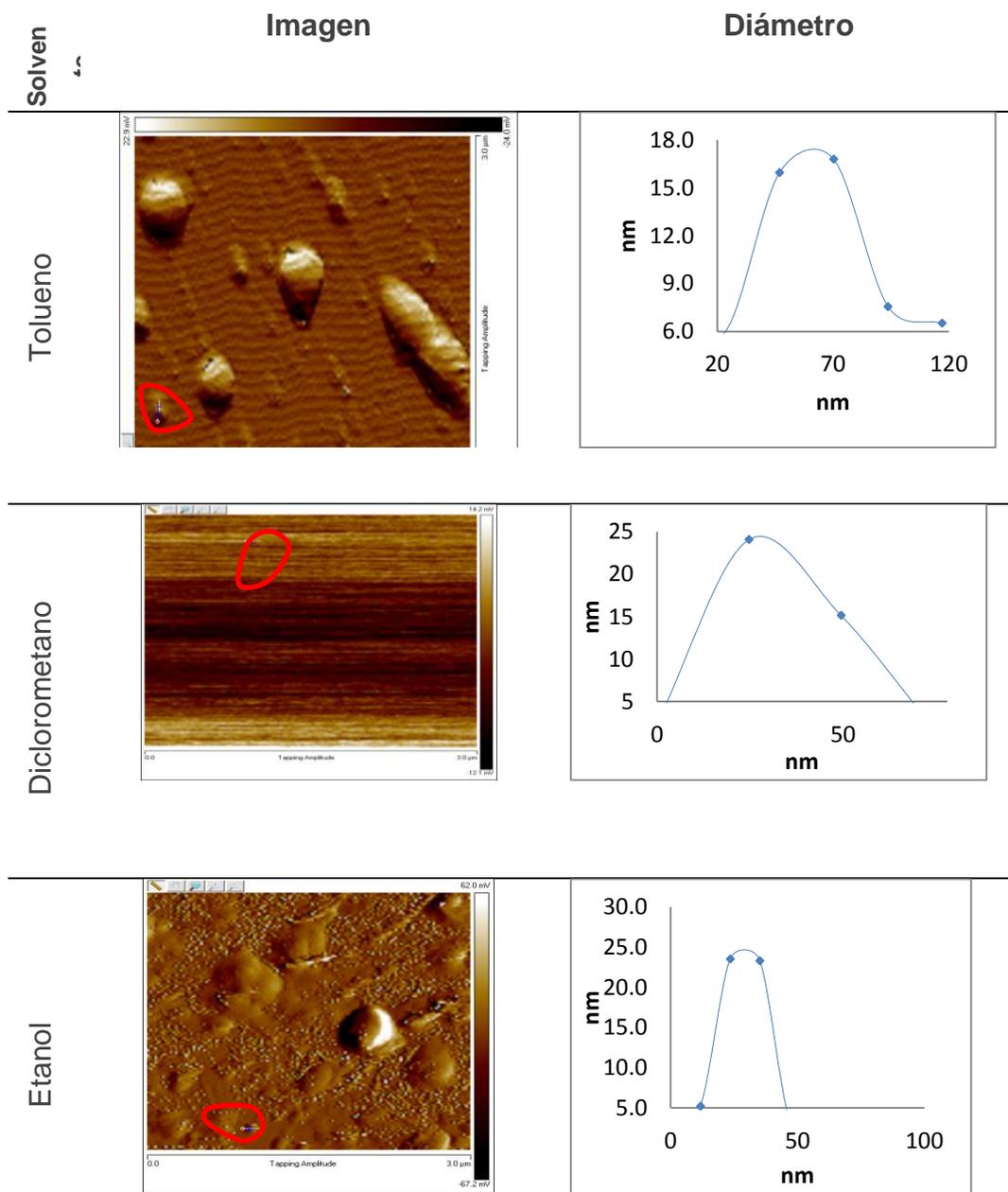


Figura 24: Morfología y diámetro de las Nps de Fe observadas en el AFM e distintos solventes orgánicos

11.3 Análisis en el AFM de las Nps de Au

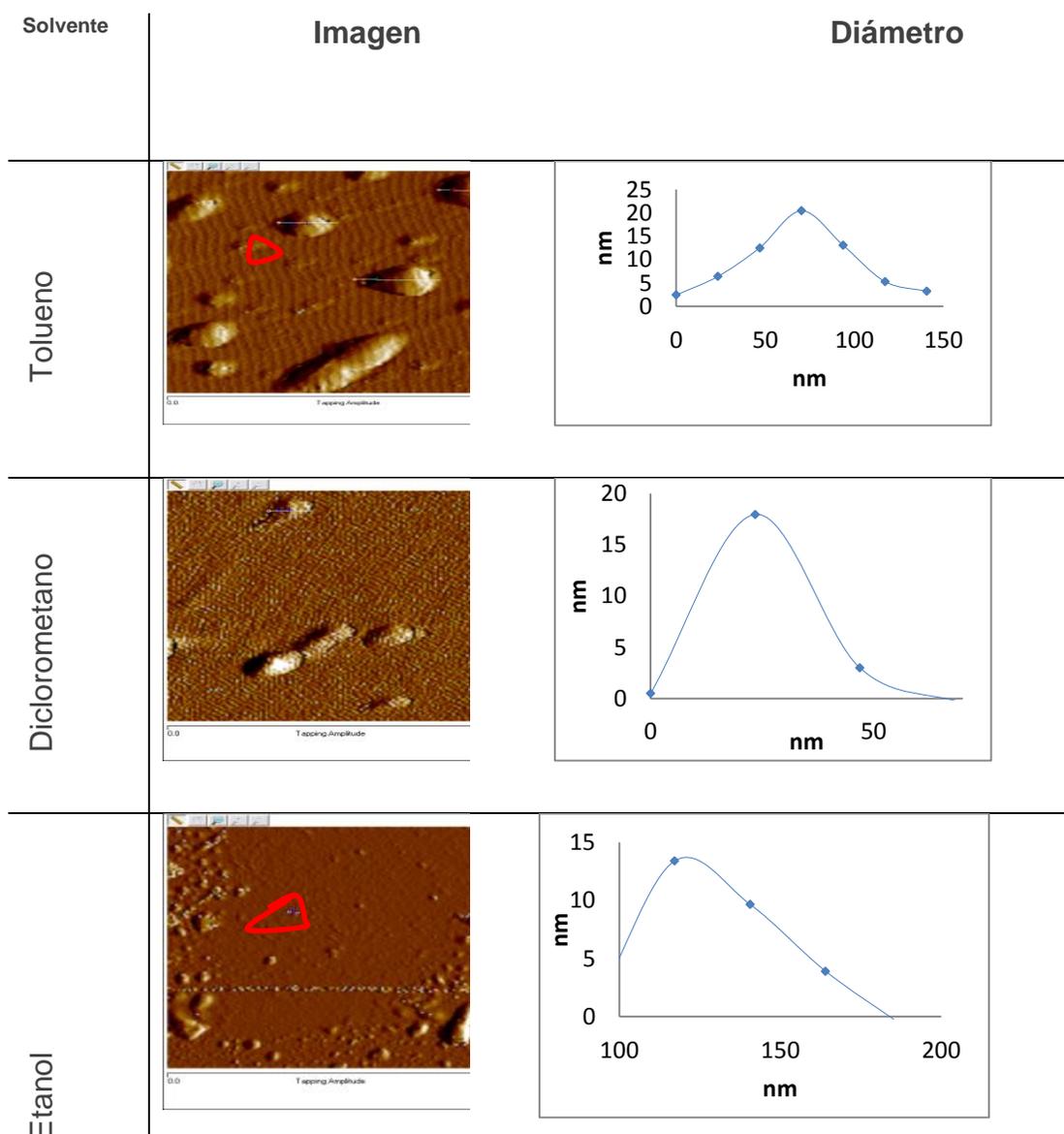


Figura 25: Morfología y diámetro de las Nps de Au observadas en el AFM e distintos solventes orgánicos

11.4 Espectros de extinción y fluorescencia de Nps de Fe

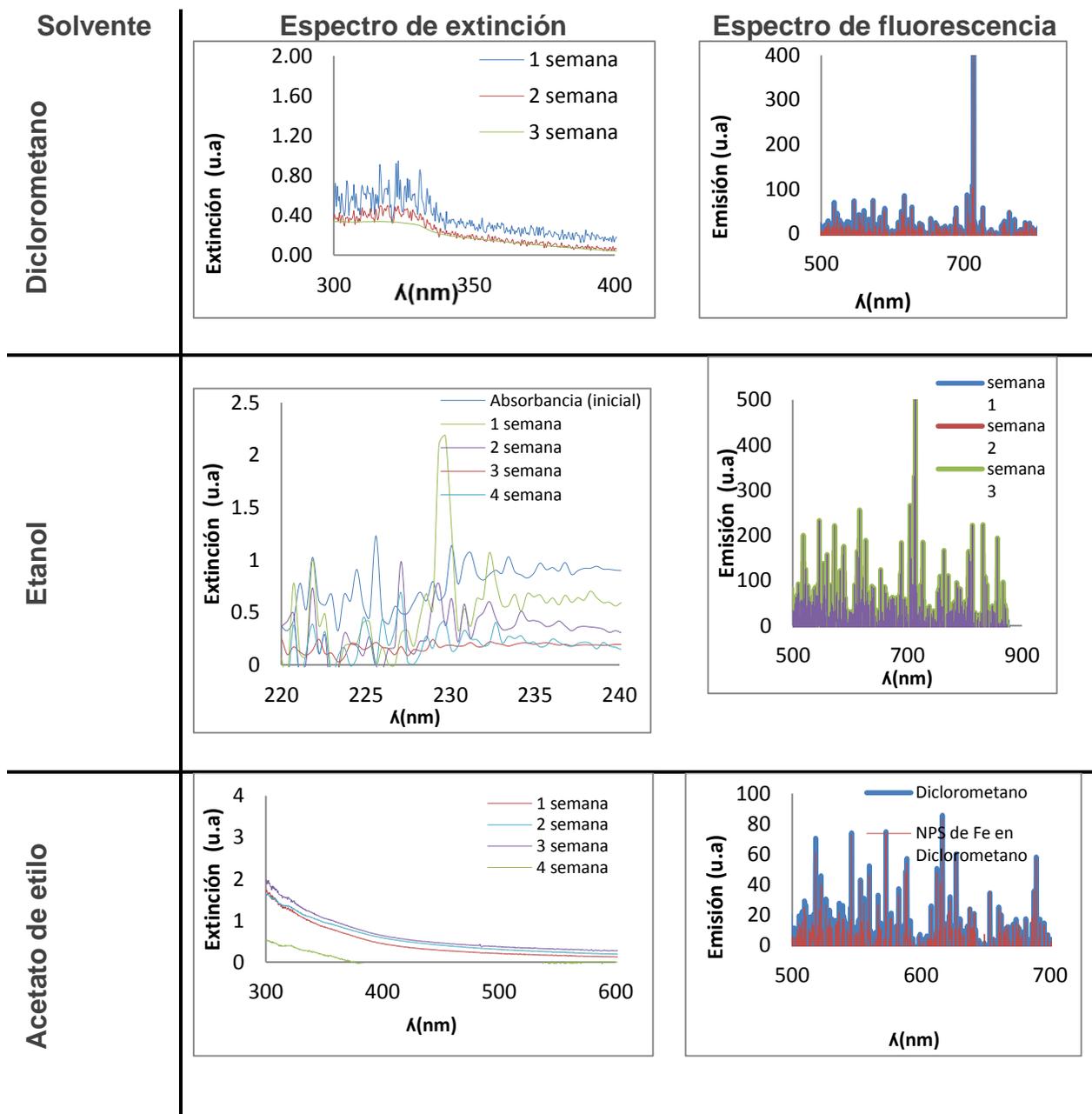


Figura 26: Variación del espectro de extinción y fluorescencia a largo término de Nps de Fe en los distintos solventes orgánicos empleados para su síntesis

11.5 Espectros de extinción y fluorescencia de Nps de Ag

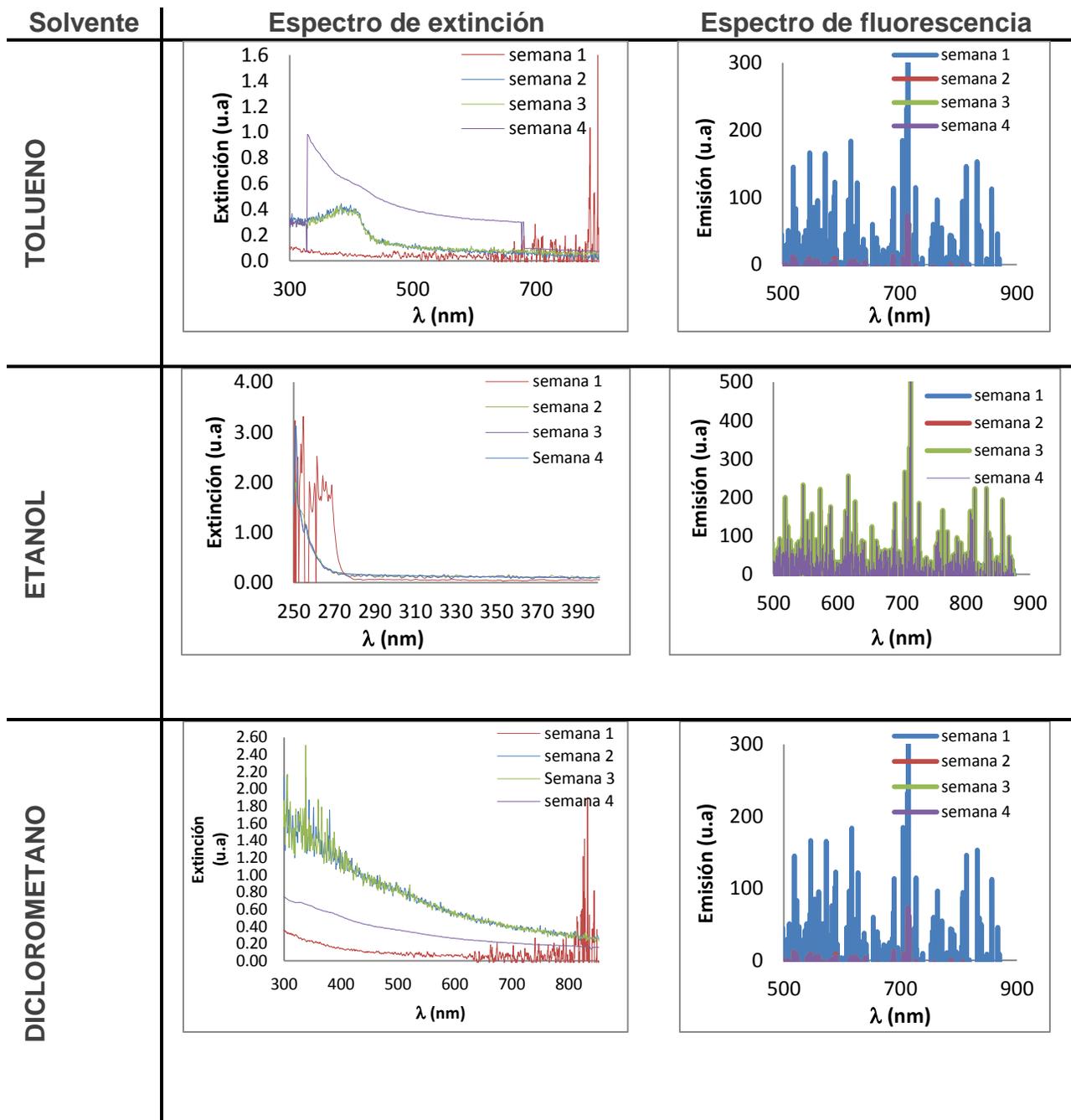


Figura 27: Variación del espectro de extinción y fluorescencia a largo término de Nps de Ag en los distintos solventes orgánicos empleados para su síntesis

11.6 Espectros de extinción y fluorescencia de Nps de Au

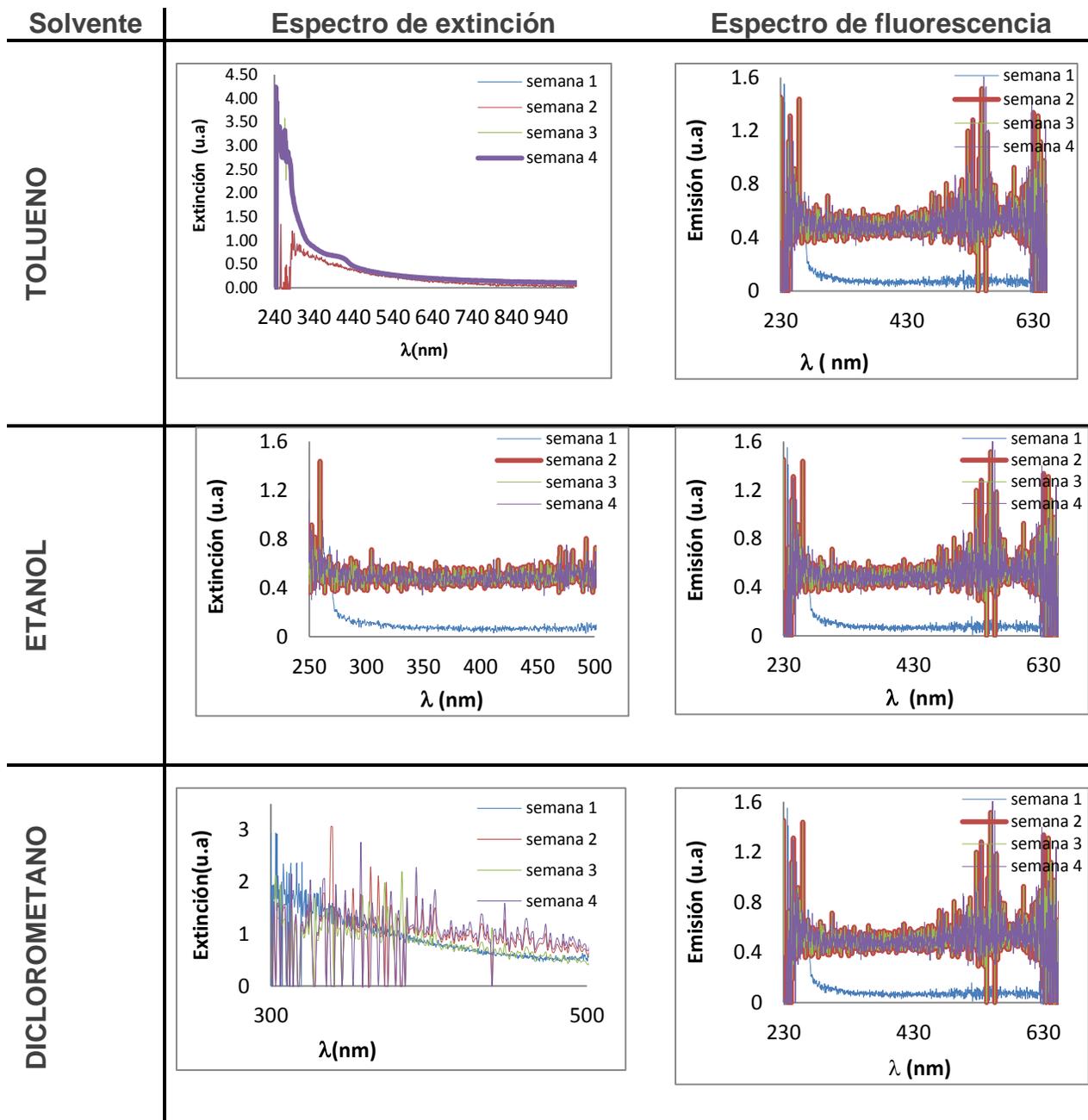


Figura 28 Variación del espectro de extinción y fluorescencia a largo término de Nps de Au en los distintos solventes orgánicos empleados para su síntesis

11.7 Distribución de tamaño a corto y largo termino Nps en Fe

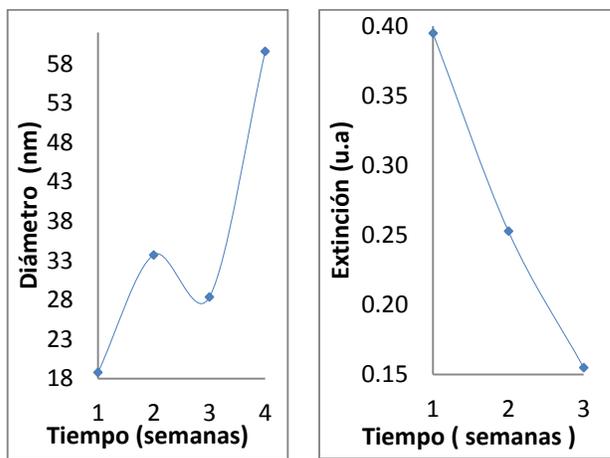


Figura 29 : Variación de la distribución de tamaño y de del máximo de extinción de las Nps de Fe en etanol a largo

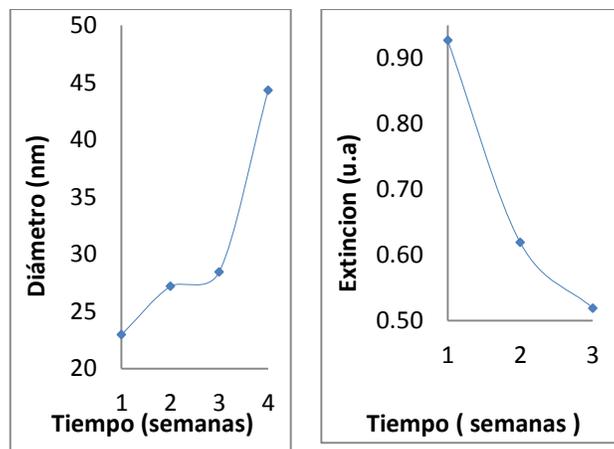


Figura 30: Variación de la distribución de tamaño y del máximo de extinción de las Nps de Fe en acetato de etilo a largo termino

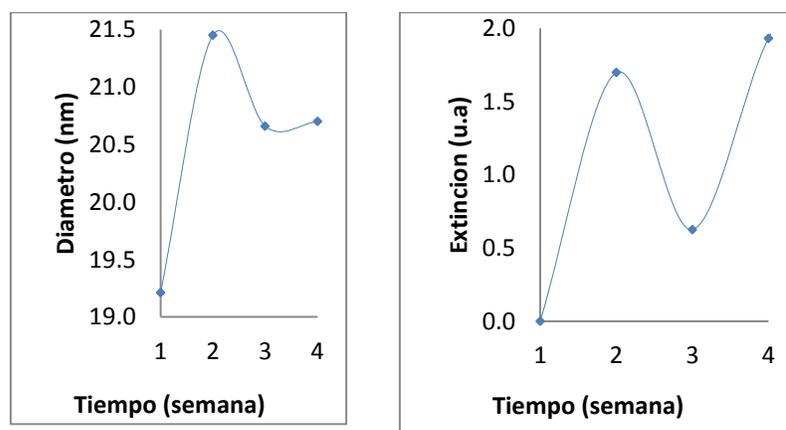


Figura 31: Variación de la distribución de tamaño y del máximo de extinción de las Nps de Fe en diclorometano a largo termino

11.8 Distribución de tamaño a largo termino Nps de Ag

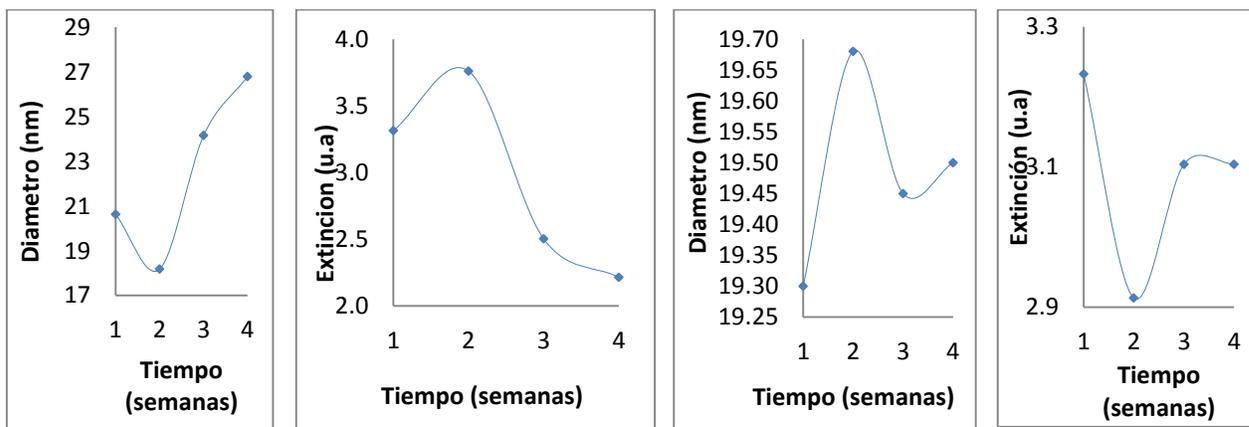


Figura 32 Variación de la distribución de tamaño y máximo de extinción de las Nps de Ag en diclorometano a largo termino

Figura 33: Variación de la distribución de tamaño y máximo de extinción de las Nps de Ag en tolueno a largo termino

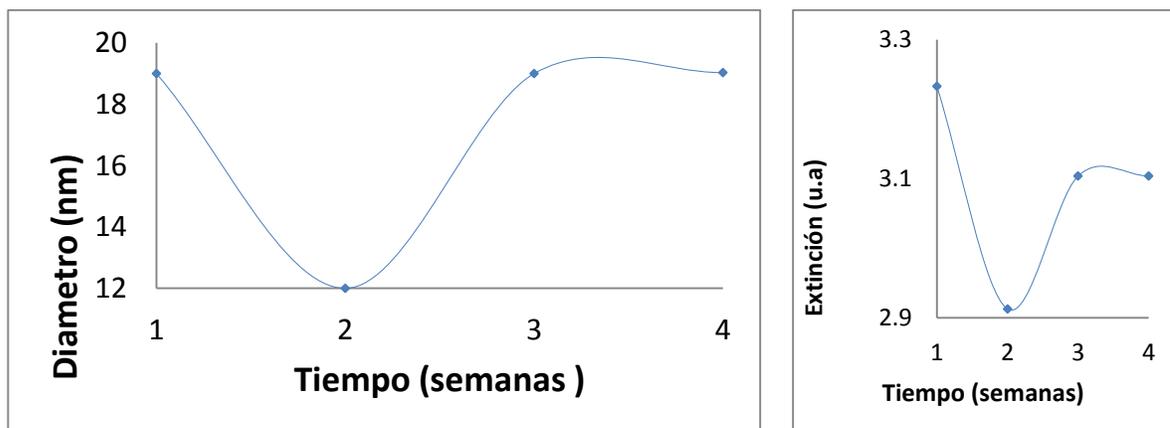


Figura 34: Variación de la distribución de tamaño y máximo de extinción de las Nps de Ag en etanol a largo termino

11.9 Distribución de tamaño a corto y largo termino Nps de Au

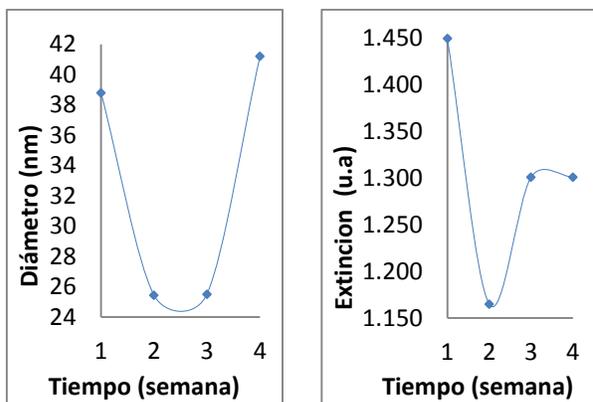


Figura 35: Variación de la distribución de tamaño y máximo de extinción de las Nps de Au en tolueno a largo termino

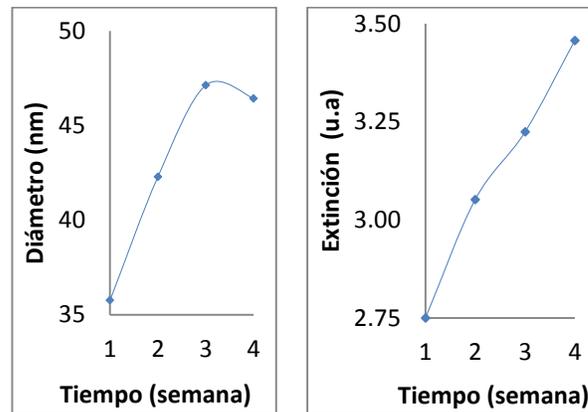


Figura 36: Variación de la distribución de tamaño y máximo de extinción de las Nps de Ag en diclorometano a largo termino

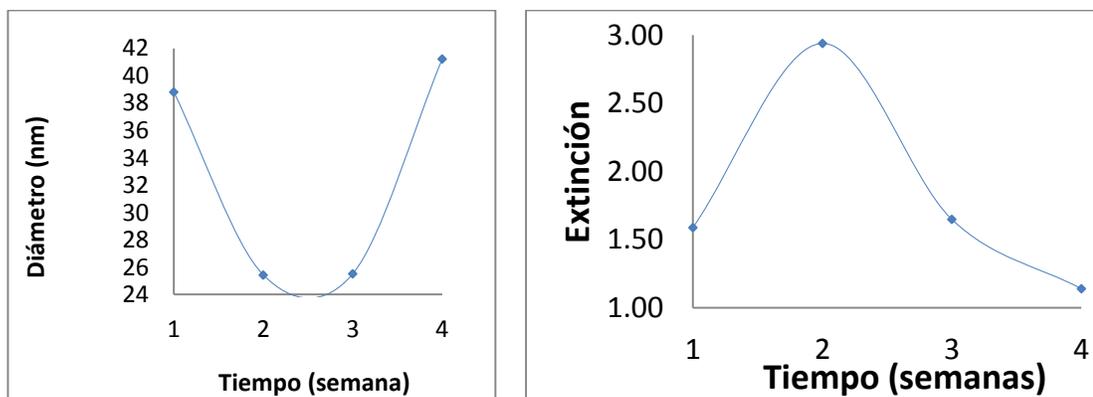


Figura 37: Variación de la distribución de tamaño y máximo de extinción de las Nps de Au en etanol a largo termino