



"El saber de mis hijos
hará mi grandeza"

Universidad de Sonora

División de Ciencias Exactas y Naturales

Departamento de Investigación en Física

Nanopartículas de plata alojadas en zeolita A4 y en NaCl

Trabajo de Tesis para obtener el **Grado** de
Doctora en Ciencias (Física)

Presenta:

Nohemy Suguey Flores López

Director

Rafael Ramírez Bon

Codirector

Mario Flores Acosta

Hermosillo, Sonora México. 2017

Universidad de Sonora

Repositorio Institucional UNISON



“El saber de mis hijos
hará mi grandeza”



Excepto si se señala otra cosa, la licencia del ítem se describe como openAccess



"El saber de mis hijos
hará mi grandeza"

UNIVERSIDAD DE SONORA

DIVISIÓN DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

Departamento de Investigación en Física

Programa de Posgrado en Ciencias (Física)

El Jurado de Tesis abajo firmante, APRUEBA POR UNANIMIDAD el presente manuscrito de la TESIS intitulada "*Nanopartículas de plata alojadas en zeolita A4 y en NaCl*" presentado por la M.C. **Nohemy Suguey Flores López** bajo la dirección del Dr. Rafael Ramírez Bon y la Codirección del Dr. Mario Flores Acosta, dando así cumplimiento a la fase escrita del proceso de titulación del Programa de Doctorado en Ciencias (Física) de la Universidad de Sonora.

Dr. Rafael Ramírez Bon
Profesor Investigador Titular C
Materiales Multifuncionales
CINVESTAV-QUERETARO

Dr. Santos Jesús Castillo
Profesor Investigador Titular C
Departamento de Investigación en Física
Universidad de Sonora

Dr. Amir Darío Maldonado Arce
Profesor de Tiempo Completo
Departamento de Física
Universidad de Sonora

Dr. Felipe Castellón Barraza
Investigador Titular A
Departamento Nanocatálisis
Centro de Nanociencias y Nanotecnología

Dr. Raúl Sánchez Zeferino
Profesor de Tiempo Completo
Departamento de Física
Universidad de Sonora

Vo.Bo. Dra. Susana Álvarez García
Coordinadora del Programa de
Posgrado en Ciencias (Física)
Universidad de Sonora



El saber de mis hijos
hará mi grandeza
**Posgrado en
Ciencias (Física)**
Departamento
de Investigación
en Física

En Hermosillo, Sonora a 20 de Enero de 2017.

PRODUCTOS OBTENIDOS

Artículos.

- **Silver Nanoparticles and Silver ions Stabilized in NaCl nanocrystals.** N.S. Flores-López, M.Cortez-Valadez, G.M.Moreno-Ibarra, E.Larios-Rodríguez, E.I. Torres-Flores, Y.Delgado-Beleño, C.E.Martinez-Nuñez, L.P.Ramírez-Rodríguez, H. Arizpe-Chávez, J.Castro-Rosas, R.Ramirez-Bon, M.Flores-Acosta **Physica E. 84 (2016) 482–488**
- **Raman scattering and optical properties of lithium Nanoparticles obtained by green synthesis.** Ramón A.B. Álvarez, M. Cortez-Valadez, R. Britto-Hurtado, L. Oscar Neira Bueno, N.S. Flores-López, A.R. Hernández-Martínez, R. Gámez-Corrales, R. Vargas-Ortiz, J.-G. Bocarando-Chacon, H. Arizpe-Chávez, M. Flores-Acosta. **Vibrational Spectroscopy 77 (2015) 5–9**
- **In situ Surface-enhanced Raman spectroscopy effect in zeolite due to Ag₂Se quantum dots.** C.E.Martinez-Nuñez, M. Cortez-Valadez, Y.Delgado-Beleño, N.S. Flores-López, J. F. Roman-Zamorano, J. Flores-Valenzuela, M. Flores-Acosta. **Journal of Nanoparticle Research (2017)**

Congresos.

- **Silver nanoparticle thin films housed in zeolite A4.** VI International Conference on Surfaces, Materials and Vacuum. 23-27 de Septiembre, 2013.
- **Synthesis and properties of crystalline silver nanoparticles.** XXIII International Materials Research Congress. 17-21 de Agosto, 2014

Estancias Académicas.

Responsable	Institución	Año	Laboratorio
Dr. Rafael Ramírez Bon	CINVESTAV-Unidad Querétaro	2013-1	Procesamiento Químico de Películas
Dr. Javier Castro Rosas	Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Pachuca Hidalgo.	2013-2 2014-1	Microbiología de alimentos
Dr. Miguel José Yacamán	Universidad de Texas, San Antonio Tx, USA	2015-1	Nano- Foundry

Formación de Recursos Humanos

Síntesis en Nanopartículas de plata en chabazita y cloruro de sodio con propiedades antimicrobianas. UNISON (2016)

DEDICATORIA

A mis papas

Mario Flores Acosta y Nohemy López López.

A mis hermanos

Mario Alberto y Santiago Isaac

AGRADECIMIENTOS

A CONACyT

A la Universidad de Sonora en especial al Departamento de Investigación en Física.

Al Departamento de Ciencias Químico Biológicas, en especial a la M.C. Griselda Macrina Moreno Ibarra.

Al Centro de Investigación y Estudios Avanzados del I.P.N. Unidad Querétaro. En especial al Dr. Rafael Ramírez Bon.

A la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo. Especialmente al Dr. Javier Castro Rosas.

A la Universidad de Texas en San Antonio, USA. Especialmente al Dr. Miguel José Yacamán.

A mis Directores de tesis Dr. Rafael Ramírez Bon y Dr. Mario Flores Acosta.

A mis sinodales, Dr. Amir Darío Maldonado Arce, Dr. Felipe Castellón Barraza, Dr. Raúl Sánchez Zeferino, Dr. Santos Jesús Castillo.

A mi comité de seguimiento, Dra. Milka Acosta Enríquez, Dr. Mario Flores Acosta, Dr. Humberto Arizpe Chávez, Dr. Santos Jesús Castillo

I. RESUMEN.

En el presente trabajo se describe la síntesis de nanopartículas metálicas y la estabilización de iones Ag usando zeolita A4 y NaCl como matriz. Nanopartículas con tamaños diversos fueron estabilizadas en la superficie y/o interior de los cristales de zeolita sintética A4 y del NaCl, para obtener los sistemas Zeolita A4-Ag y NaCl-Ag. En el caso de NaCl-Ag, se emplea la capacidad de intercambio iónico de la zeolita A4. Este es un método novedoso y atractivo que puede ser generalizado fácilmente para obtener gran variedad de iones metálicos alojados en diferentes matrices. Esta síntesis puede efectuarse a temperatura ambiente y eliminar el resto de los componentes de la sal (nitrato o cloruro) fuente del ion metálico. Brindado un producto final constituido únicamente por la red cristalina elegida y el ion metálico deseado. Las propiedades ópticas de los materiales fueron caracterizadas mediante rayos X, Espectroscopia XPS, absorción óptica por reflectancia difusa, encontrándose bandas de absorción bien definidas, ubicadas en valores de longitud de onda aproximadamente entre 217-275 nm y 350-770 nm atribuidas a Ag^+ a plasmones de resonancia en AgNp respectivamente, microscopia electrónica de transmisión, donde es posible observar nanopartículas de plata con diferentes tamaños y geometrías.

La capacidad bactericida de iones y nanopartículas de plata estabilizados en NaCl fue analizada contra las bacterias Gram negativas *Escherichia coli*, *Salmonella* y *Klebsiella*. Para cuantificar el efecto bactericida de iones y nanopartículas de plata fue empleado el radio de inhibición como parámetro sobre colonias de bacterias sembradas en medios de cultivo por métodos convencionales. Los iones de plata estabilizados en NaCl presentaron mayor radio de inhibición frente a la bacteria *Klebsiella*, en contraparte las nanopartículas de plata presentaron mejores resultados frente la bacteria *Escherichia coli*.

II. ABSTRACT

In this work the synthesis of metal nanoparticles using zeolite A4 and stabilization of silver ions with NaCl matrix is described. Different sizes of Nanoparticles were stabilized over the surface or inside of synthetic zeolite A4 and NaCl crystals, in order to get Zeolite A4-Ag and NaCl-Ag systems. In the case NaCl-Ag system, the ion exchange capability of zeolite A4 was employed, this novel and attractive method can be easily generalized to obtain a variety of metal ions in different matrices. The synthesis can be developed at room temperature and also it helps to remove all of the components related to the metallic ions source. The final product given is uniquely composed by the crystal lattice chosen and the metallic ion desired for it. X-ray Spectroscopy (XPS) and optical absorption by diffuse reflectance were used to characterize the optical properties, the absorption's results show some well-defined absorption bands that are located at wavelength values between 217-275 nm and 350-770 nm attributed to Ag^+ and AgNP plasmon resonance respectively, the morphological properties such as sizes and geometries were determined by Transmission Electron Microscopy (TEM).

Silver ions and nanoparticles stabilized in NaCl were used to analyze the bactericidal properties against Gram negative bacteria *Escherichia coli*, *Salmonella* and *Klebsiella*. the bactericidal effect of silver ions and nanoparticles are quantified by Kirby-Bauer method in which is employed to measure the inhibition radius parameter of bacterial colonies.

Ag^+ ions stabilized in NaCl had a higher radius inhibition against *Klebsiella* bacteria, on other hand silver nanoparticles showed better results against *Escherichia coli* bacteria.

INDICE

	Pág
I. Introducción	1
II. Antecedentes	2
2.1 Zeolitas	5
2.2 Cloruro de sodio	6
2.3 Métodos	7
2.3.1. Incorporación de Ag ⁺ en zeolita	7
2.3.2. Incorporación de Ag ⁺ en cloruro de sodio	8
2.3.3. Pruebas antimicrobianas por el método de Kirby- Bauer	9
2.3.4. Pruebas antimicrobianas por el método de dilución en caldo	10
III. Materiales y métodos	12
3.1 Materiales	12
3.2 Incorporación de Ag ⁺ en zeolita	12
3.2.1. Concentraciones de la fuente de iones plata.	12
3.2.2. Tratamientos Térmicos	13
3.3 Incorporación de Ag ⁺ en NaCl	13
3.3.1. Obtención del extracto de la planta <i>Allium sativum</i> .	15
3.3.2. Reducción de iones Ag ⁺ empleando el extracto de la planta <i>Allium sativum</i> .	15
3.4 Recubrimientos	15
3.5 Pruebas antimicrobianas	16
3.5.1. Método de kirby-Bauer	16
3.5.2. Método de dilución en caldo	17
3.6 Técnicas de caracterización	17
3.6.1. Difracción de Rayos X	18
3.6.2. Espectroscopia XPS	18
3.6.3. Absorción Óptica por Reflectancia Difusa	18
3.6.4. Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier	19
3.6.5. Microscopía Electrónica de Barrido	19
3.6.6. Microscopía Electrónica de Transmisión	20
IV. Resultados experimentales y discusión	21
4.1. Nanopartículas de Plata en Zeolita	21
4.1.1. Difracción de Rayos X	21

4.1.2.	Espectroscopia XPS	22
4.1.3.	Absorción Óptica por Reflectancia Difusa	24
4.1.4.	Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier	27
4.1.5.	Microscopía Electrónica de Barrido	28
4.1.6.	Microscopía Electrónica de Transmisión	33
4.1.7.	Actividad Antimicrobiana	35
4.2.	Nanopartículas de Plata en NaCl	37
4.2.1.	Difracción de Rayos X	37
4.2.2.	Espectroscopia XPS	41
4.2.3.	Absorción Óptica por Reflectancia Difusa	42
4.2.4.	Microscopía Electrónica de Barrido	47
4.2.5.	Microscopía Electrónica de Transmisión	47
4.2.6.	Actividad Antimicrobiana	49
	Diluciones seriadas	49
	Difusión en disco	51
VI.	Conclusión	55
VII	Trabajo futuro	57
VII	Bibliografía	58

TABLA DE FIGURAS

Fig	Pag
1.- <i>Armazón estructural de las zeolitas</i>	5
2.- <i>Armazón estructural del cloruro de sodio</i>	7
3.- <i>Diseño experimental de la síntesis de nanopartículas de Plata y su alojamiento en zeolita.</i>	8
4.- <i>Síntesis de nanopartículas de plata en NaCl.</i>	9
5.- <i>Esquema del proceso de pruebas bactericidas tipo antibiograma</i>	10
6.- <i>Inoculación en placa para muestra en polvo</i>	11
7.- <i>Diluciones seriadas de bacterias para recubrimientos.</i>	11
8.- <i>Proceso de síntesis química.</i>	13
9.- <i>Esquema del proceso de síntesis química</i>	14
10.- <i>Esquema del proceso de elaboración de recubrimientos</i>	16
11.- <i>Difractogramas de rayos X de A4 con plata sometida a varios tratamientos de temperatura.</i>	22
12.- <i>Espectro XPS de baja resolución. a) Zeolita A4, b) zeolita A4+Ag, c) A4+Ag+Tratamiento Térmico.</i>	23
13.- <i>Espectro XPS de alta resolución, de plata en zeolita</i>	24
14.- <i>Espectro de absorción óptica de zeolita A4 con Ag. a) Zeolita A4, b) Primera medida, c) Segunda medida sin mover la muestra, d) Tercera medida sin mover la muestra.</i>	25
15.- <i>Espectro de abs. Óp. de zeolita A4+Ag de la primera medida.</i>	26
16.- <i>Espectro de abs. Óp. de A4+Ag de la segunda medida sin mover la muestra</i>	27
17.- <i>Espectros de FTIR de; a) zeolita A4, b) zeolita+Ag con T.T. c) zeolita+Ag.</i>	28
18.- <i>Imagen del microscopio electrónico de barrido de un cristal de zeolita A4 pura</i>	29
19.- <i>Imagen del microscopio electrónico de barrido de un cristal de zeolita A4+Ag</i>	29
20.- <i>Composición química de la zeolita puesta en contacto con AgNO₃</i>	30
21.- <i>Composición química de la zeolita puesta en contacto con AgNO₃ + TT</i>	30
22.- <i>Composición química de la zeolita puesta en contacto con AgNO₃ 0.3M</i>	31
23.- <i>Composición química de la zeolita puesta en contacto con AgNO₃ 0.3M y después NaCl 5M</i>	31
24.- <i>Composición química de la muestra de 0.1M a) zeolita + Ag, b) zeolita + Ag tratada con NaCl</i>	32
25.- <i>Composición química de la muestra de 0.3M a) zeolita + Ag, b) zeolita + Ag tratada con NaCl</i>	33
26.- <i>Imágenes TEM de nanopartículas de plata.</i>	34
27.- <i>Histograma del tamaño de nanopartículas en zeolita</i>	34
28.- <i>Actividad antimicrobiana de recubrimiento de zeolita-Ag contra con E. coli. a) Zeolita-Ag, B) Zeolita, c) Recubrimiento</i>	36
29.- <i>Actividad antimicrobiana de recubrimiento de zeolita-Ag en contra con Salmonella. a) Zeolita-Ag, B) Zeolita, c) Recubrimiento</i>	36
30.- <i>Difractograma de NaCl de diferentes marcas comerciales. A) La fina, B) Aldrich, C) Fermont</i>	38

31.- <i>Difractograma de rayos X de a) NaCl y b) NaCl con plata</i>	39
32.- <i>Pico principal Difractograma mostrados en figura 26</i>	39
33.- <i>Difractograma de NaCl-Ag comparado con tarjeta JDPDF05-0628</i>	40
34.- <i>NaCl alojando Ag en diferentes concentraciones</i>	41
35.- <i>Espectro XPS de baja resolución de NaCl con plata. a) NaCl puro, B) NaCl con plata 0.1M, C) NaCl con plata 0.3M.</i>	42
36.- <i>Espectro de absorción óptica de A) Zeolita A4 con Ag, B) Zeolita A4 activada con NaCl, C) NaCl con Ag</i>	43
37.- <i>Ag¹⁺ alojada en NaCl en diferentes concentraciones. A) 1.6%, B) 4.8% y C) 7% en peso.</i>	44
38.- <i>Ag⁰ alojada en NaCl en diferentes concentraciones. A) 1.6%, B) 4.8% y C) 7% en peso.</i>	45
39.- <i>Abs. Òp. de plata alojada en NaCl; A) Ag¹⁺ y B) Ag⁰.</i>	46
40.- <i>Deconvolución de Abs. Òp. de Ag⁰ alojada en NaCl.</i>	46
41.- <i>Composición química del NaCl con nanopartículas de plata A) 0.1M, B) 0.3M.</i>	47
42.- <i>Imagen TEM de nanopartículas de plata alojadas en NaCl.</i>	48
43.- <i>Histograma del tamaño de nanopartículas en NaCl</i>	49
44.- <i>Actividad antimicrobiana del recubrimiento de nanopartículas de plata en NaCl en contacto con E. coli.</i>	50
45.- <i>Actividad antimicrobiana del recubrimiento de nanopartículas de plata en NaCl en contacto con Salmonella.</i>	51
46.- <i>Halo de inhibición en a) NaCl + Ag y b) NaCl + A g + Ajo a diferentes concentraciones</i>	52
47.- <i>Halo de inhibición en a) NaCl + Ag y b) NaCl + A g + Ajo a diferentes concentraciones</i>	53
48.- <i>Halo de inhibición en; NaCl + Ag y NaCl + A g + Ajo a diferentes concentraciones</i>	54

I. INTRODUCCIÓN

Las propiedades físico-químicas y optoelectrónicas de nanopartículas metálicas no solo son fuertemente dependientes del tamaño y distribución, sino que también la forma de nanopartículas contribuye significativamente al control de sus propiedades.

Amplia variedad de procedimientos físicos y químicos se han desarrollado con el fin de controlar y sintetizar nanopartículas de diferentes composiciones, tamaños y formas. Sin embargo, la fisicoquímica aplica técnicas para la producción de nanopartículas tales como reducción fotoquímica, la ablación láser, electroquímica, la litografía o de alta energía de irradiación, que son procesos caros y emplean sustancias peligrosas, como disolventes orgánicos y agentes tóxicos.

El desarrollo de procesos confiables, compatibles con el medio ambiente para la síntesis de los nanomateriales es un aspecto importante de nanotecnología. La nanotecnología también exige la síntesis de nanomateriales de diferente composición química, tamaño y morfología con un excelente control sobre estas características. Con la creciente necesidad de minimizar o eliminar el uso de sustancias de riesgo para el medio ambiente, como describen los principios de la química verde, la síntesis de nanopartículas utilizando entidades biológicas ha recibido una atención creciente en la última década. Los procedimientos biosintéticos implican ya sea organismos vivos tales como bacterias, hongos y plantas o de la biomasa, como extractos de plantas. Procesos biológicos sintéticos han surgido como una simple y viable alternativa a enfoques fisicoquímicos más complejos para obtener nanomateriales con un control adecuado de tamaño y forma.

La síntesis verde ha demostrado sintetizar y estabilizar diversos tipos de nanopartículas metálicas cristalinas y amorfas.

La presente tesis tiene la siguiente estructura: El resumen del trabajo al inicio, después en el primer capítulo, se hace una introducción con el propósito de ubicar en el tema. En el capítulo 2, se hace una mención breve de los fundamentos utilizados para llevar a cabo la tesis. En el capítulo 3 se describen los materiales y métodos para la elaboración de las muestras obtenidas. En el capítulo 4 se muestran los resultados obtenidos de la caracterización realizada y discusión sobre ellos y finalmente en el capítulo 5 se exponen las conclusiones y perspectivas del presente trabajo.

II. ANTECEDENTES

La primera evidencia del plasmón fue reportada por Wood en 1902, pero no fue hasta que en 1968 con los trabajos de Andreas Otto, Erich Kretschmann y Heinz Raether explicaron la excitación de los plasmones, para películas metálicas [1]. En la actualidad a este fenómeno se le conoce como plasmón de superficie, que se observa como un máximo relativo en el espectro de absorbancia cuya posición depende del material, del medio, de la geometría de las estructuras y del tamaño de partícula. En el presente trabajo, se reportan los resultados obtenidos sobre nanopartículas de Ag sintetizadas en zeolita, controlando variables macroscópicas; volumen, molaridad, temperatura y tiempo de reacción, posteriormente fueron reducidas mediante un método ecológico. Se exponen resultados obtenidos de la caracterización realizada a los materiales obtenidos.

Durante muchos años, la posición del plasmón era considerada como una huella digital del metal en estudio [2]. En 2005, A. Posada-Amarilla y colaboradores, reportan el corrimiento, en unos cuantos nanómetros, en la posición del plasmon, como una consecuencia de su tamaño en nanopartículas plata [3, 4].

En el año de 2007 en un trabajo teórico, A. L. González and Cecilia Noguez, reporta un corrimiento considerable en la posición del plasmon para la plata, atribuido a morfología de las nanopartículas [5]. Posteriormente, en 2012 nos fue posible sintetizar nanopartículas de plata alojadas en zeolita natural, con diferente tamaño y forma, coincidiendo lo predicho anteriormente con lo observado experimentalmente en nuestro trabajo [6]. Se reportó la presencia de 4 bandas de absorción en; 316, 363, 424 y 490 nm. y se observó en las imágenes de microscopia electrónica de transmisión las diferentes geometrías que exhiben las nanopartículas de plata obtenidas, alguna de estas señales, fueron predichas por L.P. Ramírez R. en su Tesis Doctoral usando el paquete COMSOL 3.5 para el cálculo de espectro para distintas geometrías en 2D y 3D para Ag, Au, Cd y Pb [7].

En años recientes las nanoestructuras de plata se han posicionado en los primeros lugares como nanomateriales con aplicaciones bactericidas ya que es capaz de eliminar más de 650 tipos de bacterias, virus y hongos. La plata es un material blando, maleable con un brillo característico, tiene altos puntos de; fusión (961.9 °C) y de ebullición (2212 °C) y no se oxida fácilmente [8].

Las nanopartículas de plata se han utilizado ampliamente como esterilizante y antibacteriano de agentes infecciosos en papel, plástico, pintura, cerámica, etc. [9]. Destacándose de otros metales nanoestructurados los cuales pueden presentar un daño severo en seres vivos y plantas [10 - 12].

Este tipo de materiales y su incorporación en los artículos utilizados en el sistema de salud, han servido para contrarrestar el efecto causado por cepas resistentes de distintos microorganismos, en especial bacterias, y asimismo ayudar a disminuir el índice de infecciones [13]. Los seres humanos nos encontramos bajo la amenaza de distintos microorganismos, nuevos materiales con eficacia antibacteriana han atraído una gran atención de los científicos en las últimas décadas. Los materiales inorgánicos, con buenas propiedades mecánicas y térmicas que pueden resistir condiciones de intemperie, se han convertido en importantes agentes antibacterianos para su uso biomédico y aplicaciones biológicas [9].

Existen diversos métodos de síntesis de nanopartículas de plata, tales como: electroquímica [14], sonoquímica [15], síntesis verde [16], termólisis [17] etc. Existe una menor cantidad de métodos empleados para la estabilización de iones de plata (Ag^+) como: intercambio iónico en zeolita, DNA duplexes, high energy electron pulse, etc. [18 - 20].

Otros casos más comunes acerca de la estabilización de iones empleando moléculas orgánicas son conocidos por la existencia de Carbenium [21] y Silylium [22]. La actividad bactericida de iones metálicos ha sido analizada básicamente en solución acuosa al diluir sales de diversos metales [23 - 25].

De esta manera se obtiene un sistema con iones metálicos individuales en solución capaz de interactuar con bacterias tanto como lo permita el medio “de estabilidad”. Otros autores consideran el empleo de zeolita para estabilización y encapsulamiento de clústers de iones (ion-clústers) [26].

Aunque suponemos que el efecto bactericida puede tener variaciones al emplear clústers de iones, las paredes de la cavidad de la zeolita pueden llegar a reducir la interacción ion-bacteria. Para intentar “desvanecer” la cavidad de la zeolita se necesitan cerca de 900°C lo cual hace imposible el “análisis” in situ en su incorporación en organismos vivos, incluso repercute en ciertos materiales inorgánicos donde este orden de temperatura puede llegar a modificar las propiedades estructurales y morfológicas.

Es importante obtener un medio o matriz adecuada para la estabilización de iones metálicos, donde el ion $(\text{NO}_3)^-$ y demás componentes residuales no repercutan en el estudio de las propiedades bactericidas que pudieran presentar iones y nanopartículas metálicas. Así como un medio o matriz capaz de poseer una compatibilidad potencial al ser viable para el estudio de las propiedades bactericidas en fragmentos de células, células, proteínas, etc. en organismos de tipo vegetal y animal.

Al estabilizar iones de Ag en una matriz de NaCl podemos crear una solución salina fisiológica (SSF) en bajas concentraciones que posiblemente interfiera en menor cantidad con las funciones normales del líquido plasmático en la sangre. Esto favoreciendo a posibles estudios y análisis de las propiedades de los iones de plata frente a diversas enfermedades hematológicas. Un estudio reciente de Enrique Navarro et al. Muestra que en ciertas condiciones los iones de plata pueden llegar a presentar menos toxicidad que las nanopartículas de Ag, evaluado en términos de EC50 (Half maximal effective concentration) [27]. Por otro lado, los últimos reportes de nanopartículas de plata se basan en el empleo de extractos de plantas, frutos, hongos, etc. [28 - 30].

Debido a esto la síntesis verde representa uno de los principales métodos efectivos para obtención de nanopartículas metálicas. En algunos casos el tipo de extracto de plantas repercute directamente en el tamaño de partícula aun en procedimientos de síntesis similares [31]. Al sintetizar nanopartículas empleando la síntesis verde podría facilitar la compatibilidad en organismos vivos donde las nanopartículas han sido analizadas después del proceso de digestión simulado en humanos [32] y el proceso de digestión en seres vivos como ratas, cerdos, etc. Las nanopartículas han sido ubicadas en diferentes partes del organismo al viajar por el torrente sanguíneo [33, 34].

Las nanopartículas pueden obtenerse en suspensión coloidal o en alguna matriz, como son fibras, polímeros, vidrios, cristales, como; cloruro de sodio y zeolitas, a continuación hablaremos de las dos últimas.

2.1 Zeolitas

Las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos, los esqueletos básicos cristalinos se componen de tetraedros de SiO_4^{4-} y AlO_4^{5-} (Figura 1). El intercambio de cationes es una de las propiedades sobresalientes de las zeolitas. Su estructura típica está compuesta por tetraedros con un sistema de jaulas y canales [45].

El nombre de zeolita deriva del griego "piedra que hierve", y se debe a la propiedad de eliminar reversiblemente el agua mediante calentamiento. Sus cavidades están ocupadas por moléculas de agua y cationes metálicos, alcalinos y alcalinotérreos principalmente sodio (Na), Calcio (Ca), Potasio (K), Magnesio (Mg), Litio (Li) y Bario (Ba).

Según Breck (1974) las zeolitas son caracterizadas por las siguientes propiedades: alto grado de hidratación, baja densidad y un gran volumen de vacíos cuando es deshidratado, la estabilidad de su estructura cristalina cuando se deshidrata, propiedades de intercambio del catión, presenta canales moleculares uniformes, tienen habilidad de absorber gases y vapores y tiene propiedades catalíticas.

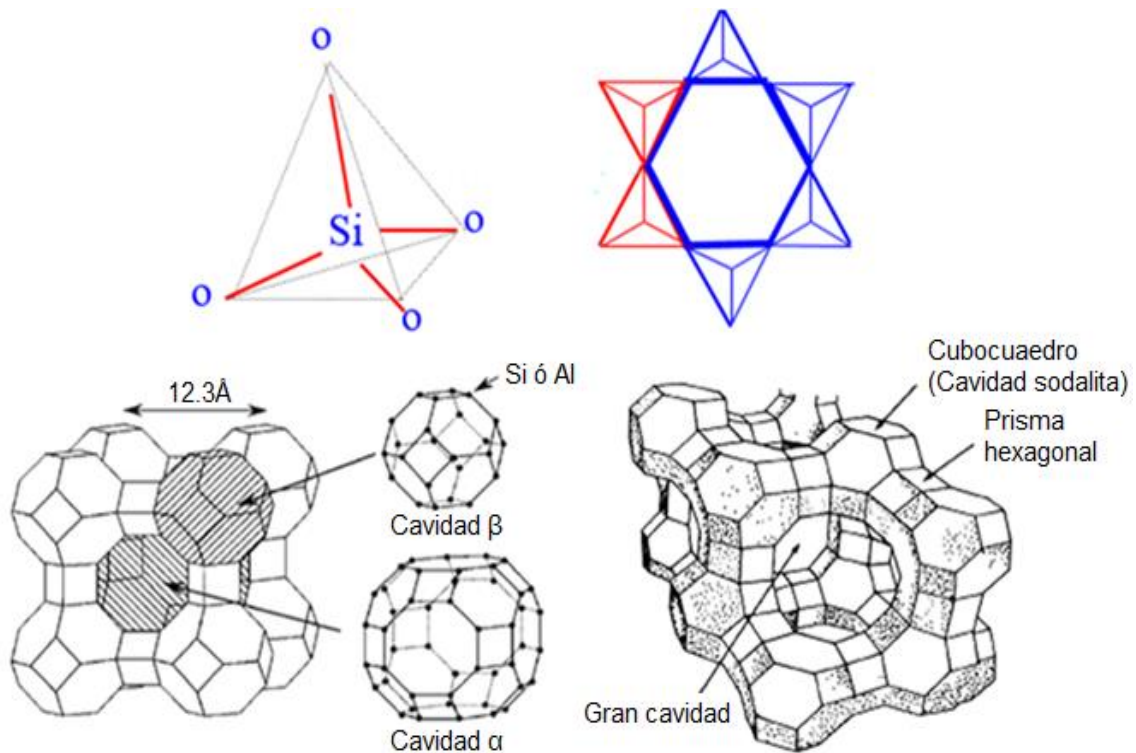
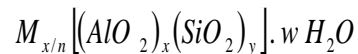


Figura 1.- Armazón estructural de las zeolitas [46].

Siendo la fórmula general de las zeolitas:



Donde:

M: Cationes

n: Valencia de cationes

w: Número de moléculas de agua presentes en la estructura

y: Número de moléculas tetraédricas de Dióxido de Silicio

x: Número de moléculas tetraédricas de alúmina

Se conocen aproximadamente 800 tipos de zeolitas, las cuales pueden clasificarse en 119 tipos de estructura de zeolita diferentes, aproximadamente solo la cuarta parte de las zeolitas son naturales. En México estas zeolitas naturales se pueden encontrar en Oaxaca, San Luis Potosí, Puebla, Guanajuato y Sonora. En Sonora existen importantes yacimientos de zeolitas, principalmente: heulandita y clinoptilolita en San Pedro en el municipio de Ures, chabazita en el yacimiento “La Palma” en el municipio de Divisaderos, modernita y herionita en El Álamo municipio de Agua Prieta (Flores, 2010), y stilbita y clinoptilolita, en Cumuripa, municipio de Cajeme.

2.2 Cloruro de Sodio

El cloruro de sodio, más comúnmente conocido como sal de mesa, o en su forma mineral halita, es un compuesto químico con la fórmula NaCl. El cloruro de sodio es una de las sales responsable de la salinidad del océano y del fluido extracelular de muchos organismos. También es el mayor componente de la sal comestible, comúnmente usada como condimento y conservante de comida.

En la antigüedad, el cloruro de sodio era muy apetecido como un bien transable y como condimento, y se remuneraba en la época preclásica romana a los soldados que construían la *Vía Salaria*, que empezaba en las canteras de Ostia hasta Roma, con un generoso *salarium argentum*. Cuando el cloruro de sodio está en estado sólido, sus átomos se acomodan en una estructura cristalina cúbica, como es de esperarse en una unión iónica ocasionada por los campos electrostáticos de sus átomos. Cada ion se acomoda en el centro

de un octaedro regular quedando rodeado por 6 iones de cargas opuestas distribuidos en los vértices del octaedro como se muestra en la figura 2.

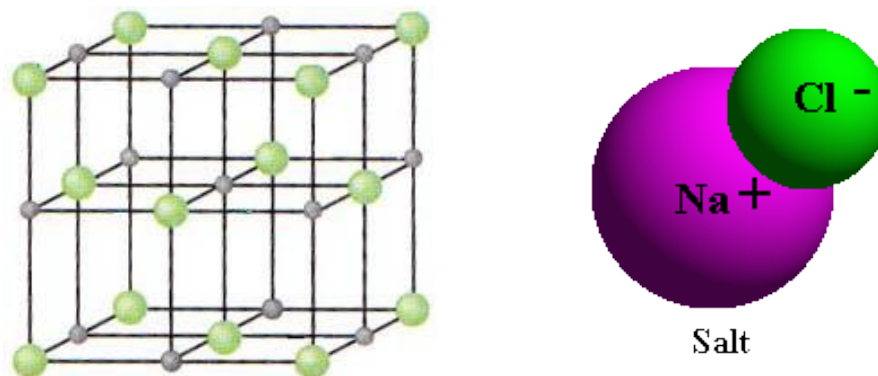


Figura 2.- Armazón estructural del Cloruro de Sodio.

2.3 Métodos

2.3.1. Incorporación de Ag^+ en zeolita

La zeolita tipo sintética A4, de Waco Chemicals Inc, con formula, $\text{Na}_{12}[(\text{SiO}_2)_{12}(\text{AlO}_2)_{12}] \cdot 27\text{H}_2\text{O}$. En primer lugar, se obtiene un sistema zeolita- Ag^+ , controlando molaridad y volumen de solución, así como la temperatura y el tiempo de síntesis [38].

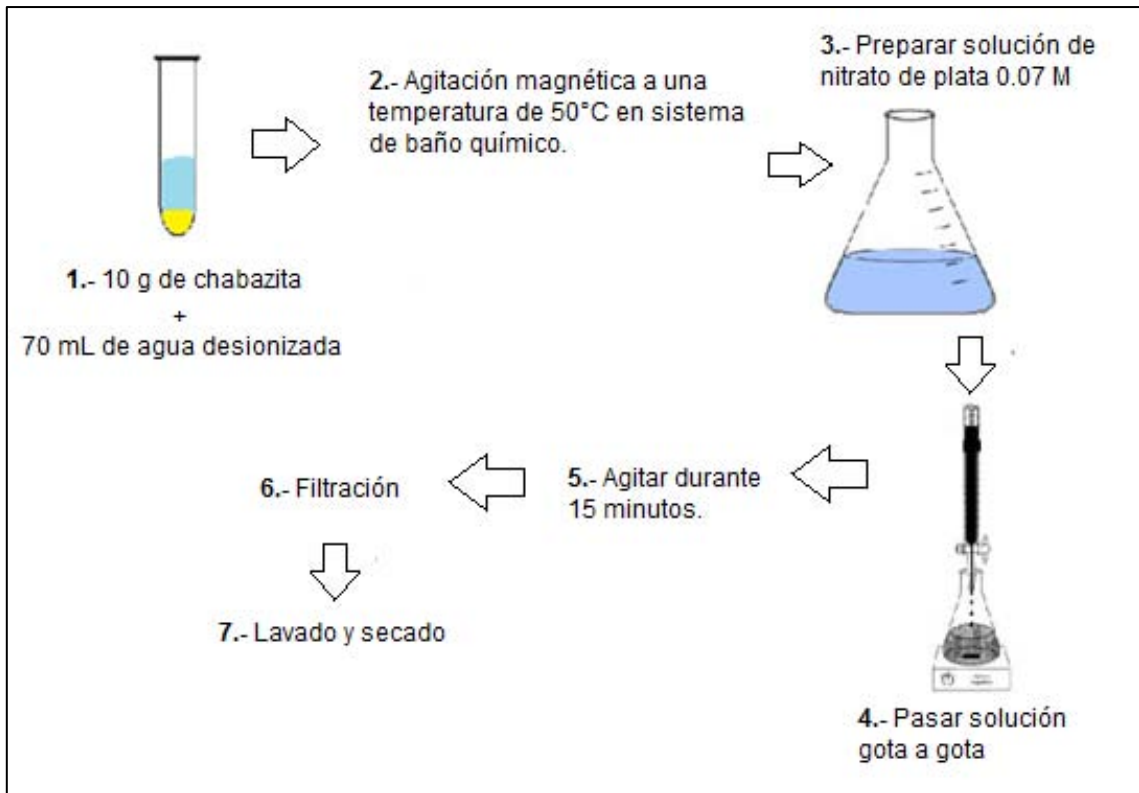


Figura 3.- Diseño experimental de la síntesis de nanopartículas de Plata en zeolita.

2.3.2. Incorporación de Ag^+ en cloruro de sodio

En la figura 5 se muestra el procedimiento de obtención de nanopartículas de plata en NaCl [43].

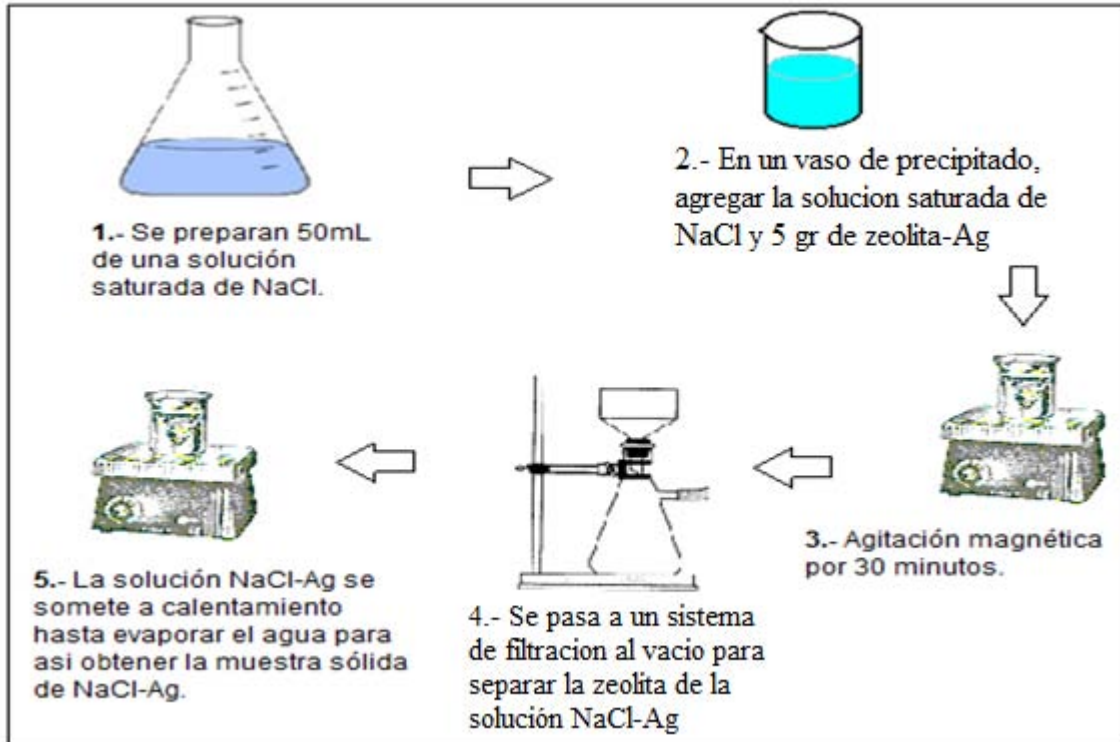


Figura 4.- Síntesis de nanopartículas de plata en NaCl.

Para caracterizar las propiedades antimicrobianas de los materiales se utilizaron los siguientes métodos

2.3.3. Pruebas antimicrobianas por el método de Kirby- Bauer

El antibiograma disco-placa basado en el trabajo de Bauer, Kirby y colaboradores es uno de los métodos que el Clinical and Laboratory Standards Institute (CLSI) recomienda para la determinación de la sensibilidad bacteriana a los antimicrobianos. El antibiograma disco-placa consiste en depositar, en la superficie de agar de una placa Petri previamente inoculada con el microorganismo, discos de papel secante impregnados con los diferentes antibióticos. Tan pronto el disco impregnado de antibiótico se pone en contacto con la superficie húmeda del agar, el filtro absorbe agua y el antibiótico difunde al agar. El antibiótico difunde radialmente a través del espesor del agar a partir del disco formándose un gradiente de concentración.

Transcurridas de 18 a 24 horas de incubación los discos aparecen rodeados por una zona de inhibición. La concentración de antibiótico en la interface entre bacterias en crecimiento y bacterias inhibidas se conoce como concentración crítica y se aproxima a la concentración mínima inhibitoria (CMI) obtenida por métodos de dilución. Sin embargo, los métodos disco-placa no permiten una lectura directa del valor de la CMI [35].

El diámetro del área de inhibición alrededor del disco puede ser interpretado como la categoría de; sensible, intermedio o resistente (S, I, o R) de acuerdo a tablas publicadas por los organismos encargados del control de tales métodos, por ejemplo, el CLSI [36].

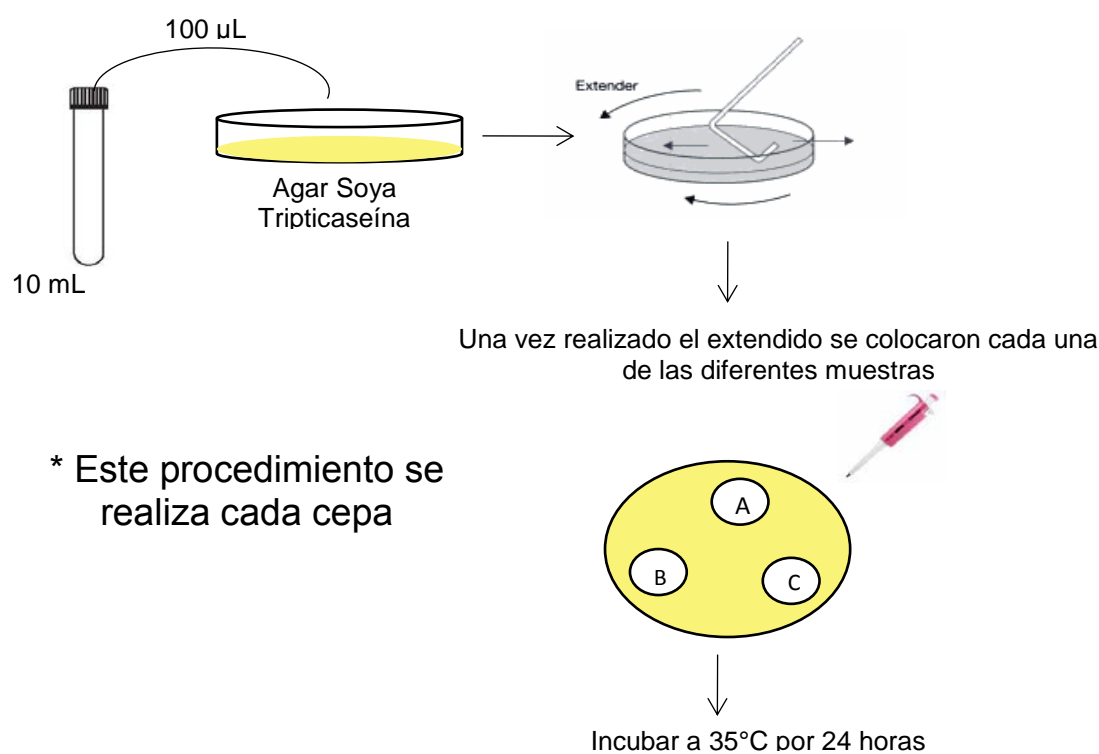


Figura 5.- Esquema del proceso de pruebas bactericidas tipo antibiograma [44].

2.3.4. Pruebas antimicrobianas por el método de dilución en caldo

Las técnicas de dilución en caldo o agar, se pueden utilizar para medir cuantitativamente la actividad "in vitro" de un antimicrobiano frente a un cultivo bacteriano. Estos métodos se basan en la preparación de una serie de tubos o placas con caldo o agar, respectivamente, a los cuales se les agrega el antibiótico en distintas concentraciones. Luego se inoculan cada uno de los tubos o las placas con una suspensión estandarizada del

microorganismo en estudio. Las pruebas se examinan después de incubar 18 a 24 horas a 35°C y se determina la concentración inhibitoria mínima (CIM) del antimicrobiano frente al microorganismo ensayado [37].

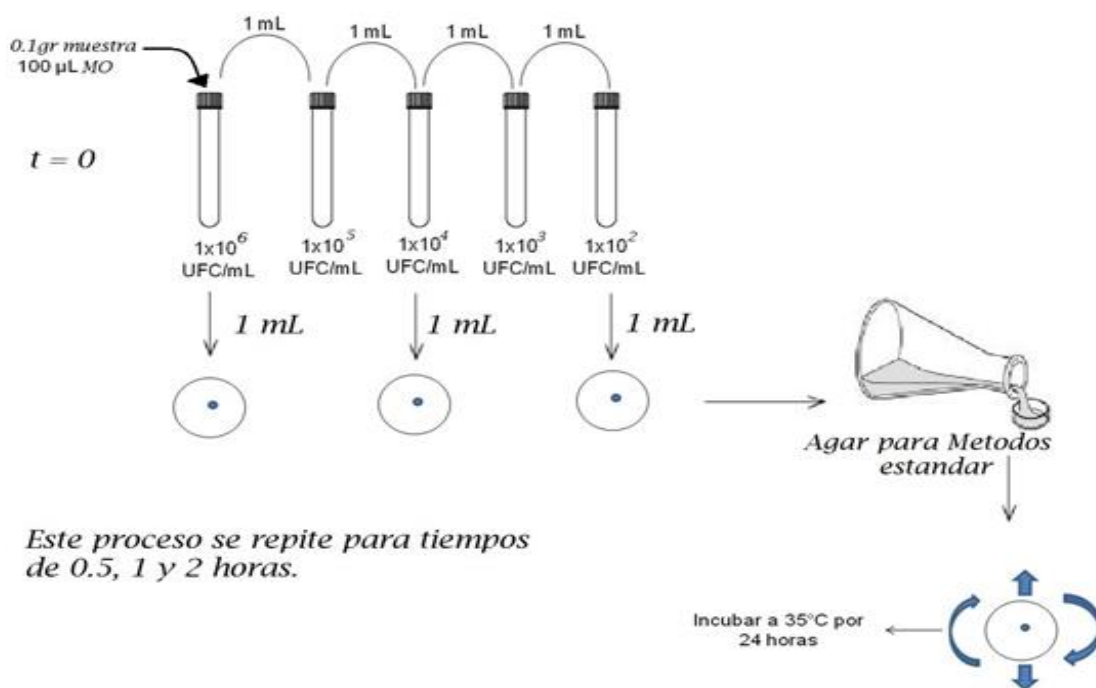


Figura 6.- Inoculación en placa para muestra en polvo [8].

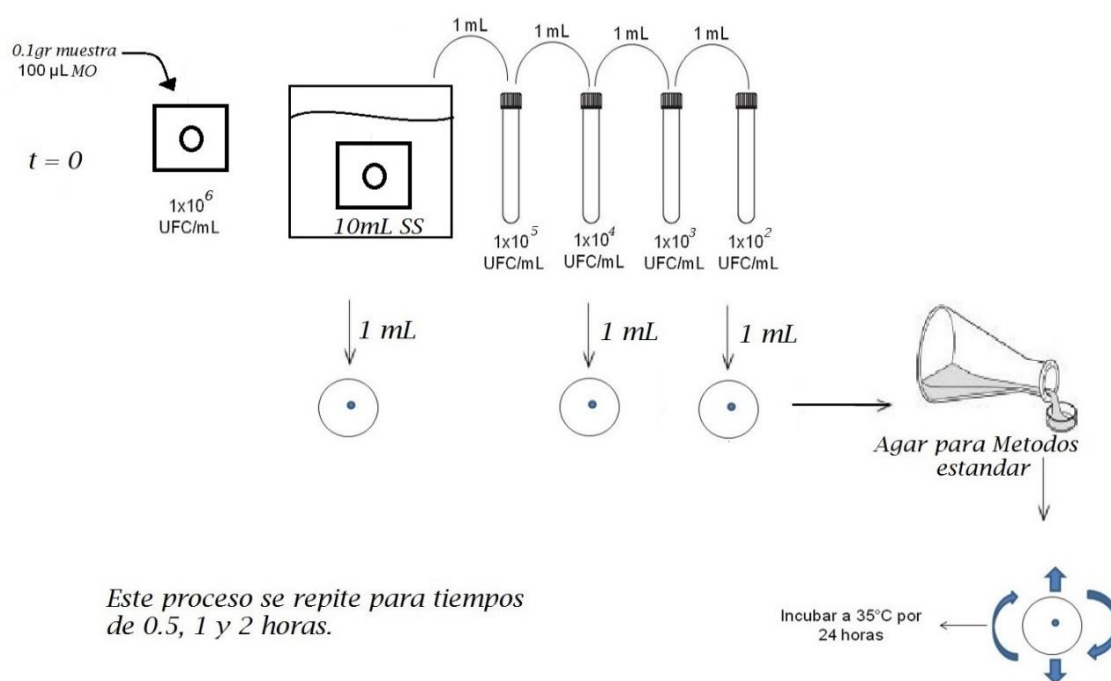


Figura 7.- Diluciones seriadas de bacterias para recubrimientos.

III. MATERIALES Y METODOS

3.1 Materiales

Se utilizó zeolita sintética A4 como matriz. La síntesis de nanopartículas de plata se obtuvo a partir del precursor nitrato de plata (AgNO_3) de productos química Monterrey (CAS 7761-88-1), mientras que para la elaboración de cloruro de sodio (NaCl) con plata se utilizó cloruro de sodio marca Aldrich.

Toda la cristalería utilizada para la síntesis y manejo fue protegida del paso de luz, esto debido a la propiedad fotosensible de la plata.

Para la elaboración de recubrimientos se utilizó pintura comercial color blanco marca “Osel”.

3.2 Incorporación de Ag^+ en zeolita

La zeolita fue hidratada al colocar 10 g de A4 en contacto con 70 mL de agua desionizada. La mezcla se mantuvo en agitación magnética a 50°C , durante 15 minutos.

Simultáneamente se prepararon 25 mL de la solución de AgNO_3 0.07M. La solución precursora fue añadida a la zeolita hidratada moderando lentamente su incorporación. Después de incorporarse completamente la mezcla se mantuvo en agitación durante 15 min a la temperatura mencionada. Posteriormente el sistema fue filtrado empleando un filtro buchner y lavado exhaustivamente con agua desionizada. Esto intentando eliminar los iones no enlazados a la zeolita, que posiblemente se encuentren en forma residual fuera de las cavidades.

Una vez filtrado el sólido resultante fue secado a temperatura ambiente. En esta etapa obtenemos un material constituido por zeolita- Ag^+ .

3.2.1. Concentraciones de la fuente de iones plata.

El procedimiento anterior se realiza de la misma manera para 0.1, 0.2 y 0.3M. En cada uno de los casos se dividió la muestra en dos.

3.2.2. Tratamientos térmicos

Una vez obtenido el material Zeolita-Ag se dividió en dos partes, (como se menciona en la sección 3.2.1) a una de las muestras se le dan tratamientos térmicos de 450°C por 4 horas, previo a la caracterización y el otro se pone en contacto con NaCl.



Figura 8.- Proceso de síntesis química.

3.3 Incorporación de Ag⁺ en NaCl

Se preparó 50 mL de una solución de NaCl al 5M la cual se puso en contacto con 10 g del sistema zeolita-Ag⁺. La solución resultante se mantuvo en agitación magnética durante 20 min.

Debido a la capacidad de intercambio iónico en la zeolita, los iones Ag⁺ se intercambiaron por iones Na⁺ de la solución de NaCl, resultando el producto NaCl-Ag⁺. La solución es separada de la zeolita mediante filtración. El NaCl con plata se encuentra en la solución acuosa filtrada, mientras que en el embudo buchner se obtuvo la zeolita que ha intercambiado los iones Ag⁺ por iones Na⁺.

Una vez terminado el filtrado, la solución acuosa concentrada en el matraz, se puso en agitación magnética a 80°C, con la intención de eliminar el agua y obtener el cloruro de sodio en polvo. Una vez terminado dicho procedimiento se obtuvo NaCl-Ag⁺ (cloruro de sodio con presencia de iones plata).

A partir de este material se elaboraron 5 muestras con diferente concentración de plata, para ello, se mezcla NaCl-Ag⁺ con NaCl en proporción; 5:0, 4:1, 3:2, 2:3 y 1:4 respectivamente.

Fueron agregados 15 ml de agua desionizada con agitación magnética para homogenizar la mezcla, excepto para la primera muestra. Posteriormente las muestras fueron tratadas térmicamente a 80°C para evaporar el agua y finalmente obtener NaCl-Ag⁺ en polvo.

Este Procedimiento se representa de forma esquemática en la figura 9.

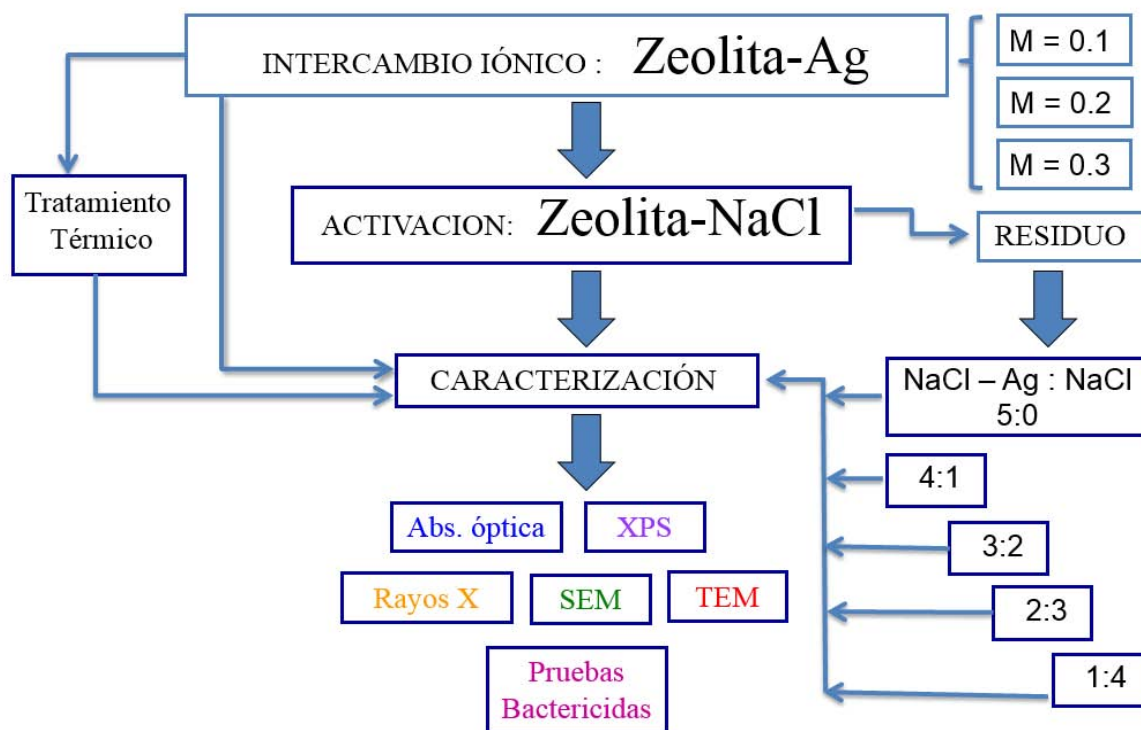


Figura 9.- Esquema del proceso de síntesis química.

3.3.1. Obtención del extracto de la planta *Allium sativum*.

Para la obtención de las nanopartículas mediante síntesis verde se utilizó la planta *Allium sativum* (ajo). Se utilizaron 20 gr. de la planta, como agente reductor y estabilizante de las nanopartículas. La parte de la planta, conocida comúnmente como “dientes” fue cortada en pequeños fragmentos para posteriormente colocarse en una solución de 100 ml de agua desionizada y 100 ml de etanol. Manteniéndose en agitación magnética durante 5 minutos.

3.3.2. Reducción de iones Ag^+ empleando el extracto de la planta *Allium sativum*.

Una vez obtenido el NaCl-Ag^+ fueron agregados 15mL de extracto de ajo y 15 mL de agua desionizada. La solución fue agitada magnéticamente durante 15 minutos. Posteriormente la solución fue tratada térmicamente a 50°C con agitación magnética con la intención de evaporar el agua.

3.4 Recubrimientos

Para la elaboración de los recubrimientos sobre vidrio se utilizaron dos métodos; para los cuales se mezcló 0.05 g de zeolita-Ag con 5 mL de pintura comercial.

Para el primer método se usó una espátula y se diseminó una capa de pintura en las paredes de una caja Petri, se dejó secar y se diseminó otra capa de pintura, dejando secar nuevamente.

Para los recubrimientos en cubreobjetos se usó el método de “spin-coating”. Ambos procedimientos se repitieron también para para NaCl-Ag de la misma forma.

Una vez realizados los recubrimientos se obtuvieron cinco tipos de muestras de estudio: 1.- Zeolita-Ag en polvo, en dos presentaciones; a).- Zeolita+Ag y b) Zeolita+Ag-Ag (+Ag significa que la sometimos al proceso para agregarle plata, -Ag quiere decir que la sometimos al proceso para quitarle plata) 2.-Zeolita-Ag en recubrimiento, 3.- NaCl-Ag en polvo, 4.- NaCl-Ag en recubrimiento, 5.- NaCl-Ag en polvo sometido a un proceso de

reducción con extracto de *Allium sativum*. Para cada una de ellas fue evaluada su actividad antibacteriana.

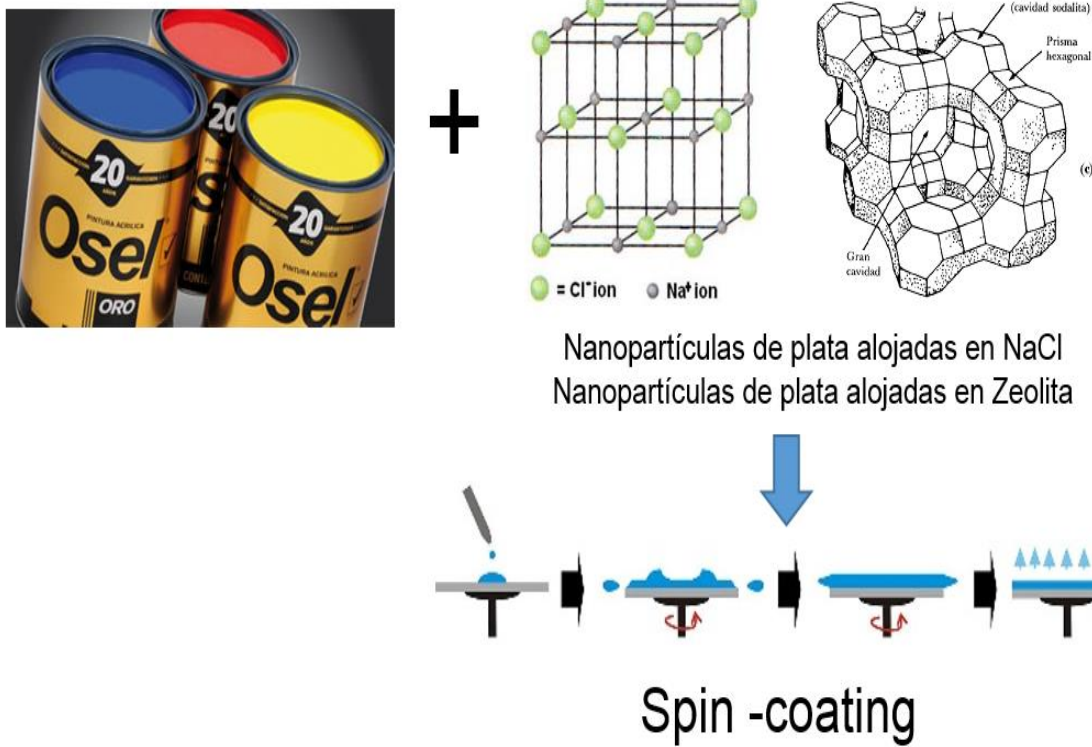


Figura 10.- Esquema del proceso de elaboración de recubrimientos.

3.5 Pruebas antimicrobianas

Las pruebas antimicrobianas se realizaron por varios métodos como se describe a continuación:

3.5.1. Método de Kirby-Bauer

Se realizó un inóculo de bacterias en un tubo con 9 mL de solución salina igualando al estándar de McFarland 0.5, con ayuda de un hisopo estéril se sembró de manera masiva en una placa de agar soya triptica a la que previamente se le realizaron perforaciones con un asa estéril, a continuación, se colocaron 0.05 gramos del material estudiado en cada perforación. Se incubó durante 24 horas a 37 °C y se midió la inhibición.

3.5.2. Método de Dilución en Caldo.

Se realizó un inóculo a 10 mL de solución salina al 0.85% igualando al estándar de McFarland al 0.5, el cual indica una concentración de 1×10^8 UFC/mL, de la solución estandarizada, se añadieron 100 μ L a un tubo con 10 mL de solución salina el cual contenía 0.05 gramos del material de estudio, la cual es la solución madre, se tomó un mL y se añadió a nueve mL de solución salina y así sucesivamente hasta llegar a una concentración 1.5×10^2 [8].

De las diluciones 1.5×10^6 , 1.5×10^4 , 1.5×10^2 , se realizó una inoculación masiva en placa utilizando un hisopo estéril, a los tiempos: cinco minutos, media hora, una hora y dos horas. Se incubaron a 37°C durante 24 horas y se realizó conteo de UFC. Este procedimiento se llevó a cabo por triplicado para cada muestra y cepa.

Para el caso de los recubrimientos que estaban en cubreobjetos, se cortó un cm cuadrado aproximadamente y se añadió 100 μ L de bacteria sobre él, se siguió el mismo procedimiento que en la muestra en polvo, se añadió el vidrio recubierto a una bolsa con 10 mL de solución salina, se tomó un mL y se añadió a nueve mL de solución salina y así sucesivamente hasta llegar a una concentración 1.5×10^2 .

3.6 Técnicas De Caracterización

Las nanopartículas que se han obtenidos en el presente trabajo, se encuentran alojadas o soportadas en una matriz que bien puede ser zeolita o NaCl. En algunas de las caracterizaciones realizadas no es posible “ver” directamente las propiedades de las nanopartículas metálicas que hemos obtenido y solo es posible obtener información de la matriz, este es el caso de la caracterización por DRx, donde percibimos la presencia de las nanopartículas metálicas alojadas, por la modificación que sufre la zeolita o bien el NaCl. Esta percepción es corroborada cabalmente por otras técnicas donde es posible la identificación completa de las nanopartículas, por ejemplo; XPS, TEM etc.

3.6.1. Difracción De Rayos X

Esta técnica ha sido utilizada con gran éxito para obtener información precisa sobre la estructura de los materiales. La calidad del patrón de difracción suele ser limitado por la naturaleza y la energía de la radiación disponible, por la resolución del instrumento y por las condiciones físicas y químicas de la muestra. Dado que muchos materiales sólo pueden ser preparados en una forma policristalina, la técnica de Difracción de Rayos X se convierte en una buena opción para la determinación de la estructura cristalina de estos materiales [47].

Los difactogramas fueron obtenidos en el difractor de rayos X, Bruker D8 Advance, de la Universidad de Sonora ubicado en el Departamento de Geología, Campus Hermosillo y en el difractor Marca: Rigaku Modelo: ULTIMA-IV en CINVESTAV- Unidad Querétaro

3.6.2. Espectroscopia de Fotoelectrones de rayos-X (XPS)

La Espectroscopia XPS proporciona información cualitativa y semicuantitativa de la muestra. Se trata de una técnica superficial (máx 10 nm), la interacción de los electrones con la materia es muy fuerte, la energía de los electrones emitidos es baja (<1,5 kV), hay poca penetración, Solo los electrones emitidos en la superficie puede alcanzar el detector, se pueden ver 3 o 4 capas de átomos, Se utiliza rayos X de Mg ($K\alpha$ 1253.6 eV) y Al ($K\alpha$ 1486.6 eV) [48].

Los espectros XPS, fueron obtenidos en un equipo Marca Perkin-Elmer Modelo PHI5100 Con fuente de Al y Mg, ubicado en el edificio 3I, Departamento de Investigación en Física de la Universidad de Sonora.

3.6.3. Absorción Óptica por Reflectancia Difusa

El criterio para definir si el material que se está sintetizando tiene la configuración de nanopartículas es la absorción óptica, en nuestro caso se midió absorción óptica por reflectancia difusa, de acuerdo al modelo de Kubelka-Munk [49]. La Espectroscopia UV-Vis brinda información sobre las transiciones electrónicas, este tipo de espectroscopía

involucra la absorción de luz por un material. Del rango total de longitudes de onda que se proporcionan al material, solo se absorben aquellas que producen este cambio.

Los espectros de Absorción óptica fueron obtenidos en un espectrofotómetro marca: Perkin-Elmer modelo: λ 21 ubicado en el edificio 3M, Departamento de Investigación en Física de la Universidad de Sonora y Espectrofotómetro, marca Perkin-Elmer, modelo: λ -9, equipado con esfera integradora, en el Laboratorio de óptica, del Centro de Investigación en Ciencias de la Materia Condensada de la UNAM en Ensenada B.C.

3.6.4. Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR)

En la espectroscopia infrarroja, la radiación IR se pasa a través de una muestra. El resultado representa, la creación de una huella dactilar molecular de la muestra. Al igual que una huella dactilar no hay dos moléculas diferentes con la misma estructura que produzca el mismo espectro infrarrojo [50].

Los espectros de Espectroscopia Infrarroja fueron obtenidos en un espectrofotómetro Marca: Perkin-Elmer Modelo: Spectrum GX, ubicado en el edificio 3G, Departamento de Investigación en Polímeros y Materiales de la Universidad de Sonora.

3.6.5. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

En el SEM, el haz electrónico, atraviesa la columna y llega a la muestra. Un generador de barrido es el responsable de producir el movimiento del haz, de manera que barra la muestra punto a punto. De la interacción entre los electrones incidentes con los átomos que componen la muestra se generan señales, las cuales pueden captarse con detectores adecuados para cada una de ellas. El detector capta una señal y la convierte en una señal electrónica que se proyecta en un tubo de rayos catódicos (CRT).

Mediante el SEM es posible estudiar, entre otros aspectos. Morfología superficial de materiales y Composición química por área y puntual.

Para obtener las imágenes SEM se utilizó el Microscopio Electrónico de Barrido marca: Phillips, modelo: XL-30 ESEM con espectrómetro de energía dispersiva de rayos x marca EDAX, ubicado en CINVESTAV-Unidad Querétaro

3.6.6. Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).

El TEM es un instrumento que aprovecha los fenómenos físico-atómicos que se producen cuando un haz de electrones suficientemente acelerado colisiona con una muestra delgada convenientemente preparada. Cuando los electrones colisionan con la muestra, en función de su grosor y del tipo de átomos que la forman, parte de ellos son dispersados selectivamente. Todos ellos son conducidos y modulados por unas lentes para formar una imagen final sobre una CCD (Dispositivo de carga acoplada) que puede tener miles de aumentos con una definición inalcanzable para cualquier otro instrumento. La información que se obtiene es una imagen con distintas intensidades de gris que se corresponden al grado de dispersión de los electrones incidentes.

La imagen del TEM ofrece información sobre la estructura de la muestra, tanto si ésta es amorfa o cristalina.

Además, si la muestra es cristalina, es decir, hay una estructura periódica de planos, puede ocurrir que varias familias de esos planos cumplan la teoría de Laue y difracten de forma coherente la onda incidente. Esto da lugar a un diagrama de difracción, que es una imagen de distintos puntos ordenados respecto a un punto central (electrones transmitidos no desviados) que nos aportan información sobre la orientación y estructura del/los cristales presentes [51].

Las imágenes TEM que se muestran en la presente tesis, fueron obtenidas en el Microscopio Electrónico de Transmisión; JEOL Modelo; JEM2010F de la Universidad de Sonora campus Hermosillo, edificio 3R y Microscopio Electrónico de Transmisión; JEOL Modelo; JEM2010F de la Universidad de Texas en San Antonio.

IV. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN

La presente sección se dividió en dos partes para mayor claridad, primero nos enfocaremos en las nanopartículas de plata alojadas en zeolita y en la segunda sección veremos las nanopartículas de plata en el NaCl.

4.1 Nanopartículas de plata en zeolita.

Las muestras obtenidas, son polvos, no presentan un cambio en el color con respecto a la zeolita pura, y tiene un aspecto característico de la zeolita.

4.1.1. Difracción de Rayos X

La gráfica de la figura 11 muestra el espectro de difracción de rayos X, correspondiente a una serie de muestras de zeolita. En el eje horizontal se tiene la variación de 2θ en grados y en el eje vertical tenemos la intensidad en unidades arbitrarias. Para mayor claridad, en la figura se han desplazado las gráficas arbitrariamente en sentido vertical.

En dicha figura se presenta el espectro de la zeolita A4, alojando plata en sus cavidades, obtenida usando el procedimiento descrito en la sección 4.1. La medición se ha realizado en un difractómetro, el cual permite realizar una corrida, incrementar la temperatura, estabilizar el material por un tiempo definido y después realizar la siguiente corrida, esto en el intervalo de; temperatura ambiente hasta 1100°C todo sin mover la muestra. En nuestro caso, se varió la temperatura de 27 a 950°C , con incrementos de 100°C . La grafica exhibe los difractogramas, tomados a diferentes temperaturas, como se puede observar, a 750°C , la zeolita conserva su estructura cristalina, también es posible percatarnos que no aparecen los picos de difracción característicos de la plata ni picos correspondientes a ningún material que pudiese haberse formado con los componentes presentes en la zeolita.

En la gráfica podemos observar que la estructura cristalina de la zeolita permanece estable hasta los 750°C , ya que en 950° se puede apreciar claramente que los picos característicos correspondientes a los planos cristalinos de la zeolita desaparecen. También

es posible observar que cuando la muestra regresa a temperatura ambiente (25°C), la zeolita ya no recupera su estructura cristalina

Llama la atención que no aparece ninguna pico de difracción que pueda ser asignado a la plata, para ninguna de las corridas, incluso en la última, tomada a temperatura de 25°C después de que la zeolita alcanzo los 950°C, ya que éstos tendrían que observarse en $2\theta = 38$ y 40° sin embargo no hay señal, esto debido a que no se han formado planos cristalinos, o bien, no cumplen con la condición de difracción.

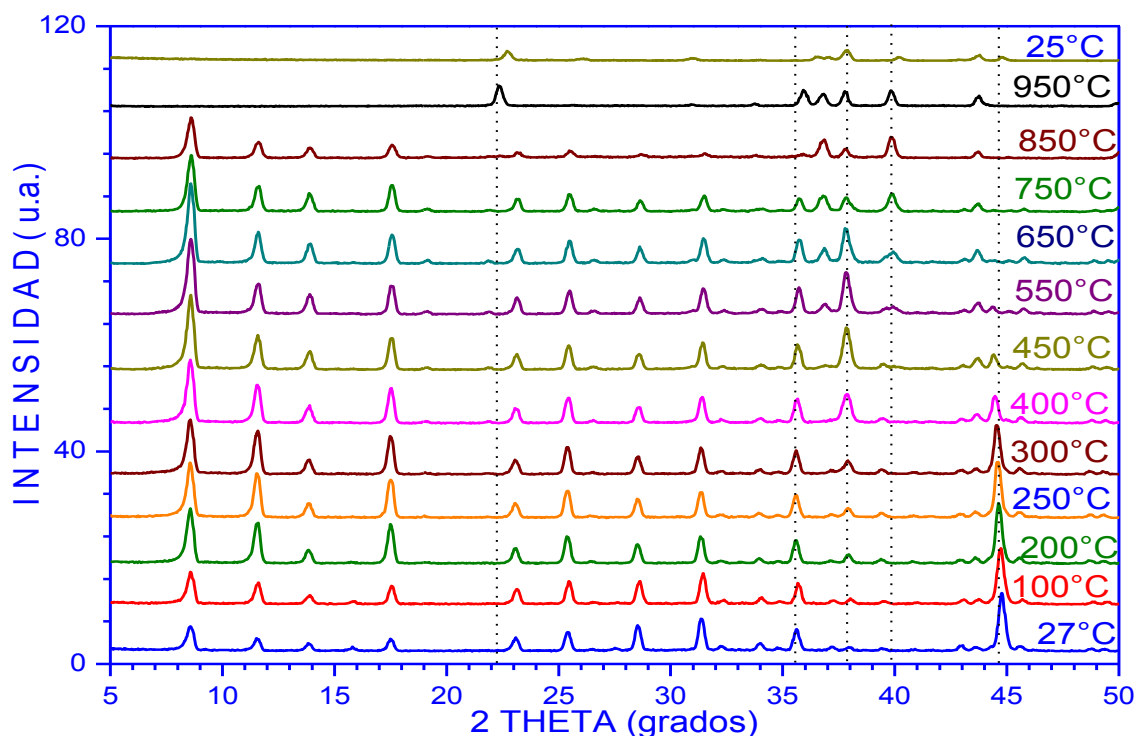


Figura 11.- Difractogramas de rayos X de A4 con plata sometida a varios tratamientos de temperatura.

4.1.2. Espectroscopia XPS

La figura 12 exhibe los espectros de baja resolución, obtenidos por espectroscopia de fotoelectrones de rayos-x (XPS). En el eje horizontal tenemos la energía de enlace en eV y en el eje vertical la intensidad en unidades arbitrarias. La grafica A) de esta figura corresponde a la zeolita A4 pura, la gráfica B) se caracteriza después de la síntesis y la gráfica C) corresponde a la muestra con tratamiento térmico. Observamos que la señal del Na 1S,

ubicado en aproximadamente 1080 eV, el cual se encuentra en la zeolita como ion intercambiable, ha disminuido hasta casi desaparecer, hecho que nos hace pensar que se ha intercambiado por plata.

Llama la atención que en la gráfica b) de esa figura 12, la señal correspondiente al Na ha desaparecido al intercambiarse por la plata, sin que la señal correspondiente a la plata se haga lo suficientemente visible. Creemos que esto se debe a la configuración en la que se encuentra la plata en la zeolita. Otro hecho interesante es el que tanto en b) como en c), la cantidad de plata que aloja la zeolita es la misma, la diferencia radica en que en b) corresponde a una muestra que no recibió tratamiento térmico y c) corresponde a una muestra que si recibió tratamiento térmico, pensamos que muy probablemente, en el caso de b) tenemos a la plata formando clústers y en el caso c) tenemos a la plata formando nanopartículas metálicas.

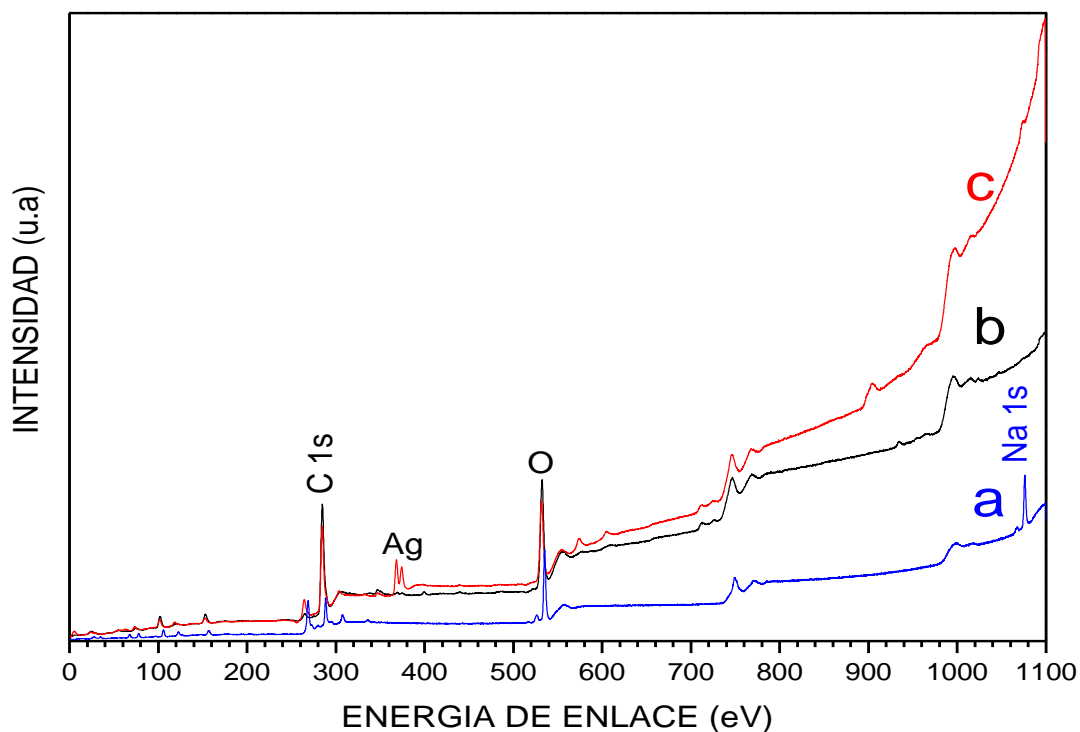


Figura 12.- Espectro XPS de baja resolución. a) Zeolita A4, b) zeolita A4+Ag, c) A4+Ag+Tratamiento Térmico.

En la Figura 13 se exhibe el espectro obtenidos por espectroscopia de fotoelectrones de rayos-x (XPS) de alta resolución en el intervalo 365-377 eV correspondiente a la plata alojada en la zeolita. En dicha figura, se hizo una aproximación a la curva experimental, mediante dos gaussianas con el fin de determinar la posición de los máximos en ambos picos para poder medir la diferencia entre ellos y de esa manera identificar a la plata.

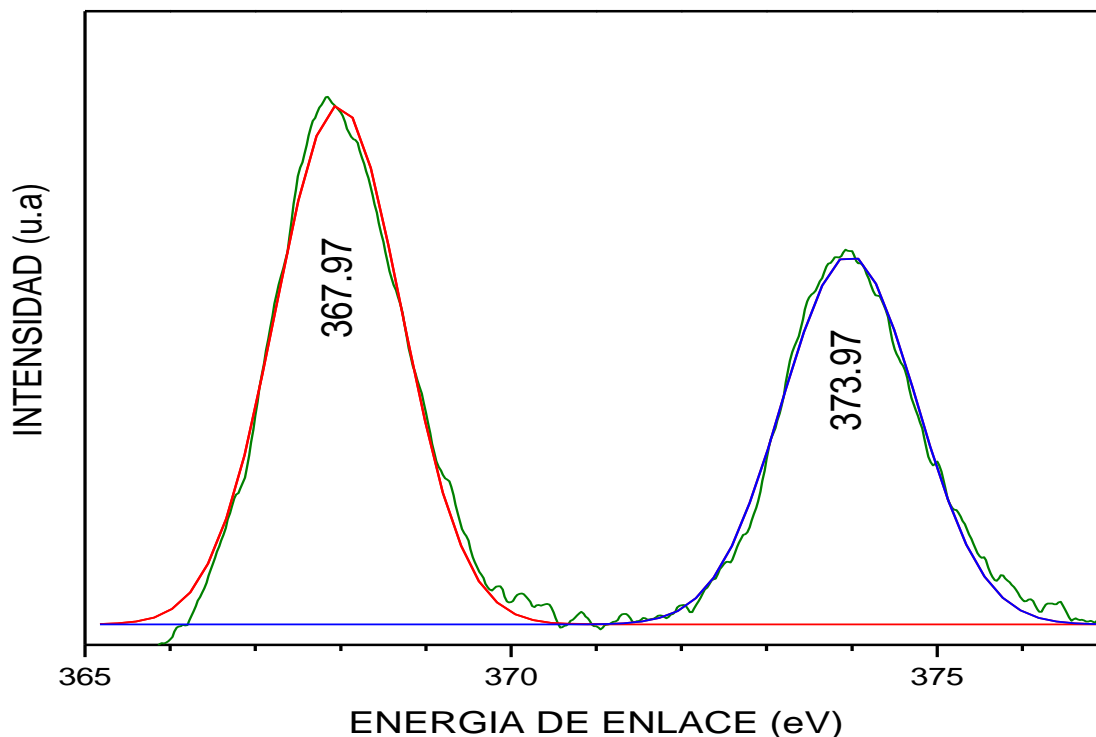


Figura 13.- Espectro XPS de alta resolución, de plata en zeolita.

4.1.3. Absorción Óptica por Reflectancia Difusa

En la figura 14 se exhiben los espectros de absorción óptica correspondiente a una muestra de zeolita A4 alojando nanopartículas de plata. En el eje horizontal tenemos la variación de longitud de onda, en nanómetros, la cual fue barrida de 200 a 800 nm y en el eje vertical tenemos $(1-R)^2/2R$, en unidades arbitrarias, que de acuerdo a la teoría de Kubelka-Munk es una medida de la absorbancia del material [7]. Los tres espectros fueron obtenidos sin mover del espectrofotómetro, la celda de cuarzo que contiene a la zeolita alojando nanopartículas de plata. a) corresponde a la zeolita A4 pura. Es posible observar que el perfil de la gráfica b) es notablemente diferente al de las gráficas c) y d) en el intervalo de 200 a

340nm, y similar en el intervalo de 340 a 600 nm aproximadamente, muy probablemente se debe a que en el primer intervalo se encuentra la región en la que se presenta la absorción de Ag^{1+} o bien estructuras de unos cuantos átomos, se ha reportado este comportamiento para la plata es esa región [39].

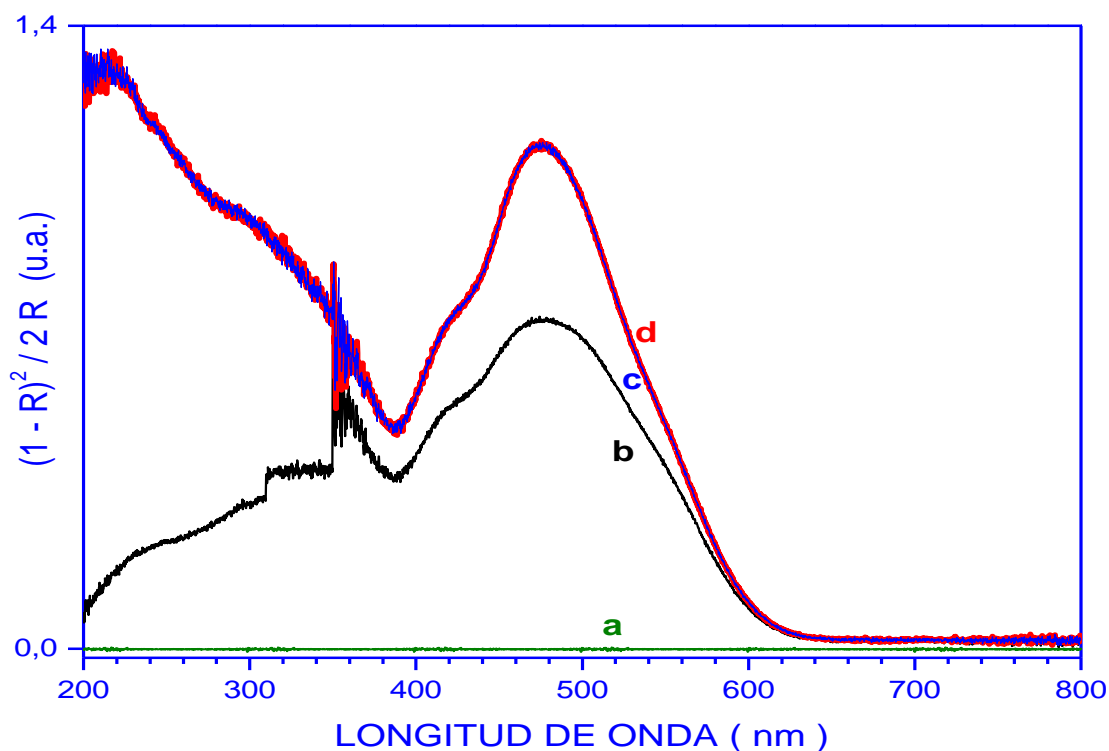


Figura 14.- Espectro de absorción óptica de zeolita A4 con Ag. a) zeolita A4, b) Primera medida, c) Segunda medida sin mover la muestra, d) Tercera medida sin mover la muestra.

La figura 13 muestra el espectros de absorción óptica correspondientes a la curva a) de la figura 14. Se observa una amplia banda de absorción bien definidas en el intervalo de 200 a 650 nm, con máximos relativos en 250, 350 y 450 nm, al hacer una deconvolución podemos observar que estas bandas están formadas por la contribución de varias señales, con máximos en $\lambda = 262, 349, 445, 482, 526$ nm.

En la figura 16 Se observa una amplia banda de absorción bien definida en el intervalo de 200 a 650 nm, con máximos relativos en 200, 300, 400 y 470nm. Al realizar una deconvolución podemos reproducir la señal experimental mediante la contribución de varias

señales, ubicadas en 197, 315, 415, 468 y 530 nm, estas señales representan las diferentes formas o tamaños de las nanopartículas de plata [6].

La figura 15 y 16 corresponden a medidas en absorción óptica sin mover la celda de cuarzo, los resultados nos indican que el proceso de medición, aun cuando se usa bajas energías, es suficiente para modificar a nuestro material.

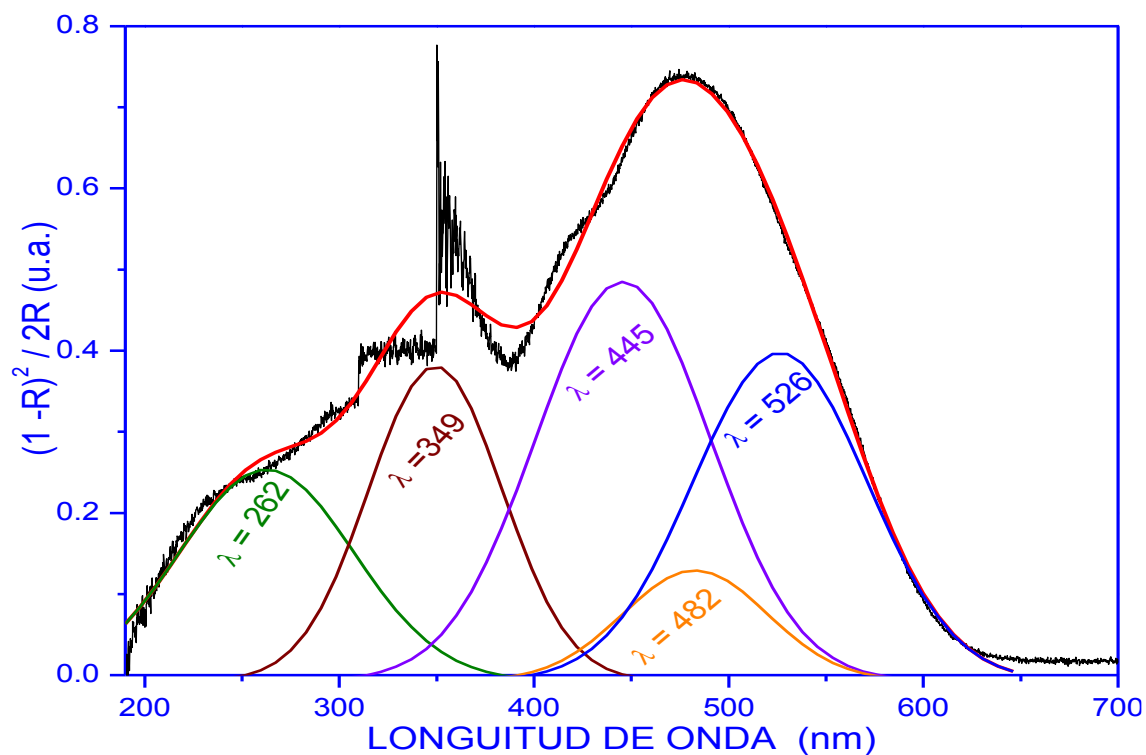


Figura 15.- Espectro de abs. Óp. de zeolita A4+Ag de la primera medida.

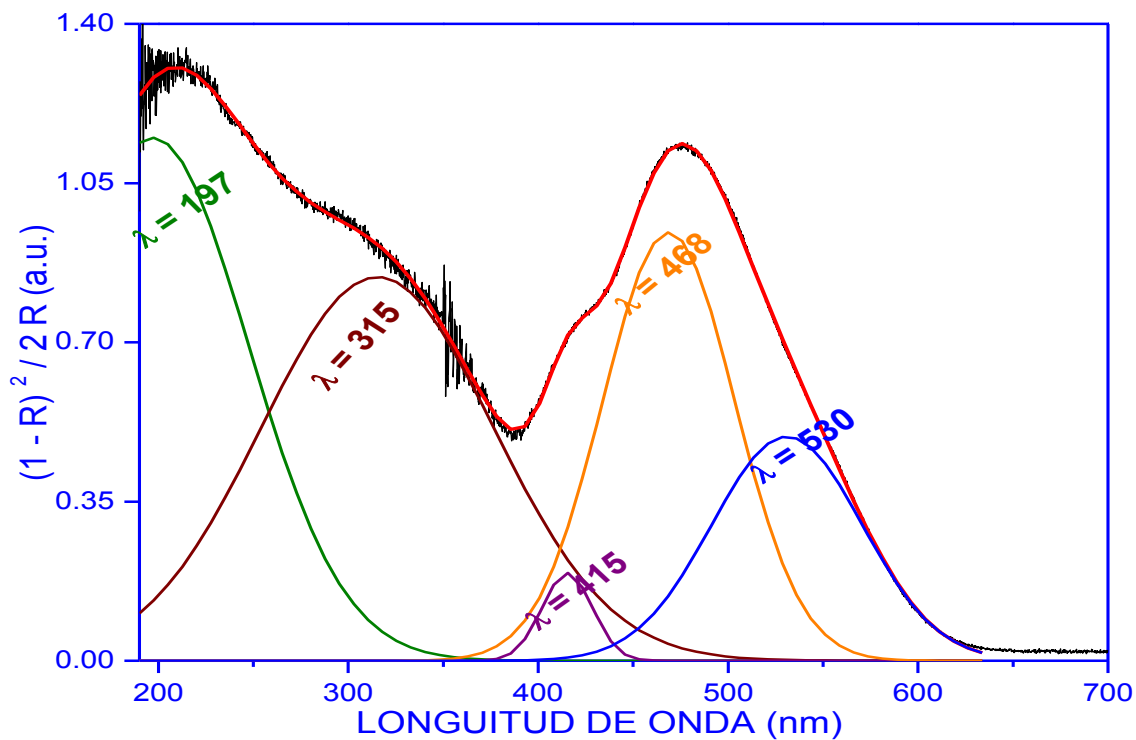


Figura 16.- Espectro de abs. Óp. de A4+Ag de la segunda medida sin mover la muestra.

4.1.4. Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR)

FTIR es una técnica, muy útil cuando deseamos conseguir la configuración de un compuesto del cual ya tenemos un espectro como patrón. En la literatura especializada [40-42], existe información donde se asocia los picos en los espectros a la vibración de enlaces específicos entre átomos o grupos de átomos.

La figura 17 exhibe los espectros FTIR. En el eje horizontal tenemos número de onda y en el eje vertical la intensidad en unidades arbitrarias, en dicha figura tenemos los espectros de; a).- zeolita A4, b).-zeolita A4 alojando nanopartículas de plata con un tratamiento térmico, y c).- zeolita A4 alojando nanopartículas de plata sin tratamiento térmico. En esta figura, podemos observar que las tres curvas son muy similares entre sí.

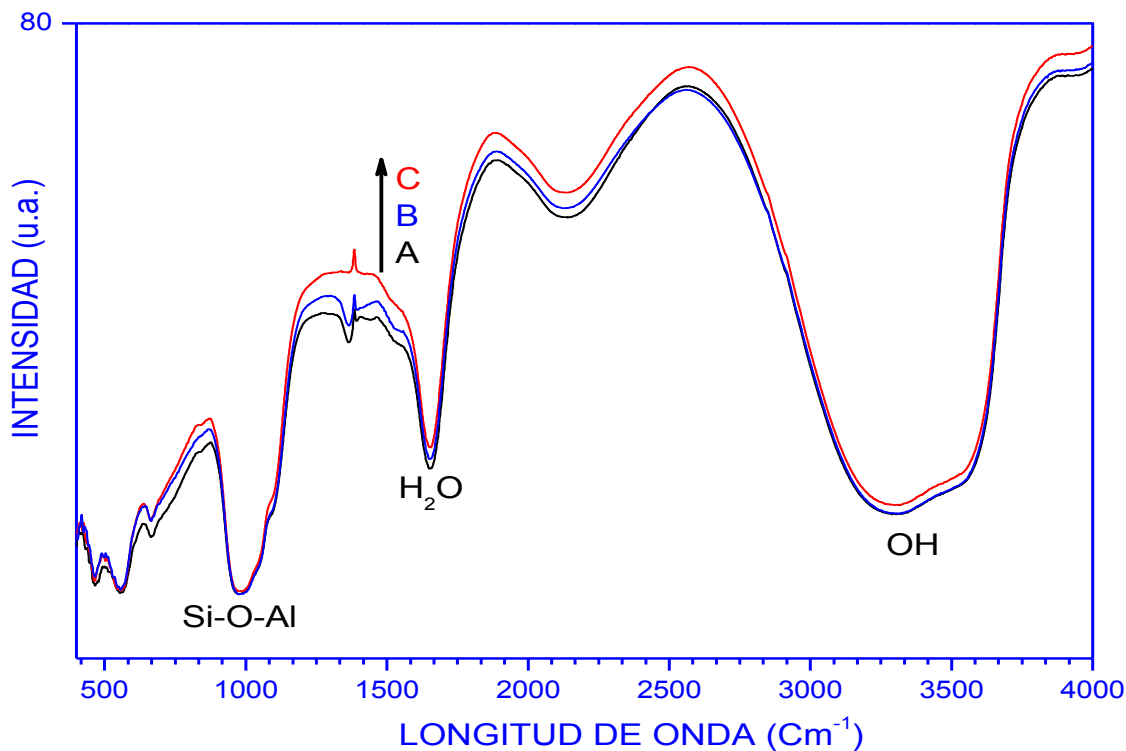


Figura 17.- Espectros de; a) zeolita A4, b) zeolita+Ag con T.T. c) zeolita+Ag.

4.1.5. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

La figura 18 muestra la imagen obtenida en el microscopio electrónico de barrido, en ella podemos observar cristales de zeolita A4, con tamaño entre 1 y 3 μm y forma cúbica bien definida.

La figura 19 muestra la imagen obtenida en el microscopio electrónico de barrido, en ella podemos observar los cristales de zeolita A4, se encuentran incrustadas nanopartículas de plata con un tamaño menor a 10 nm.

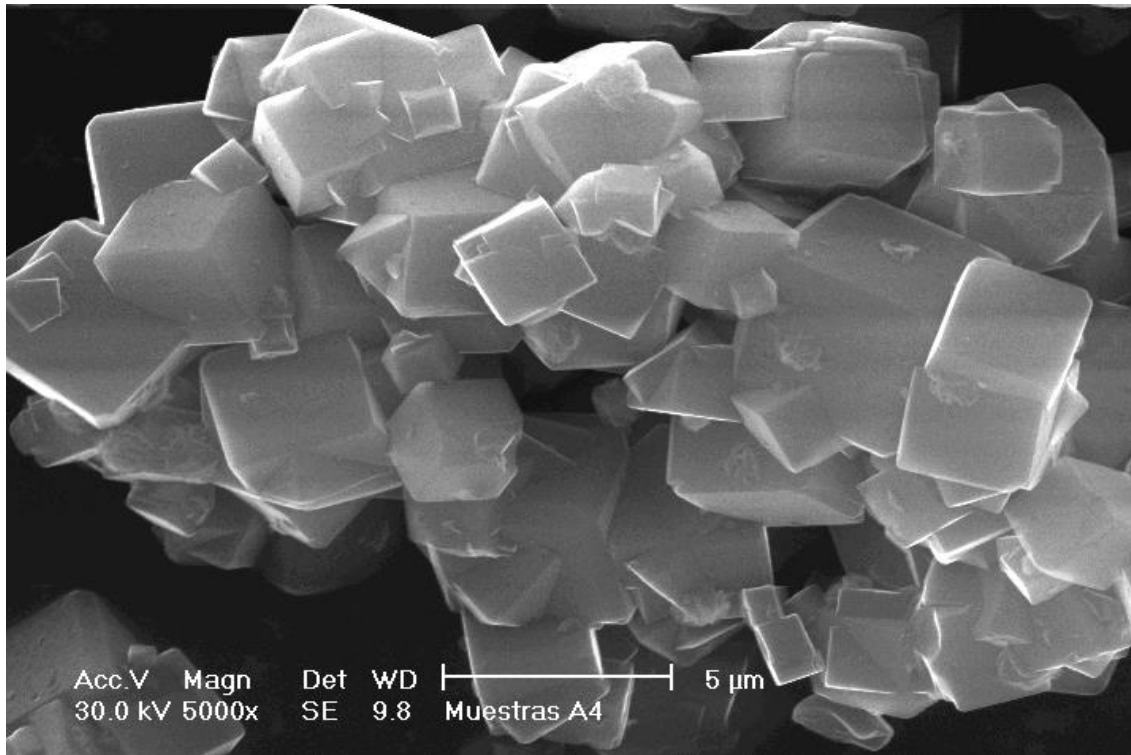


Figura 18.- Imagen del microscopio electrónico de barrido de un cristal de zeolita A4 pura.

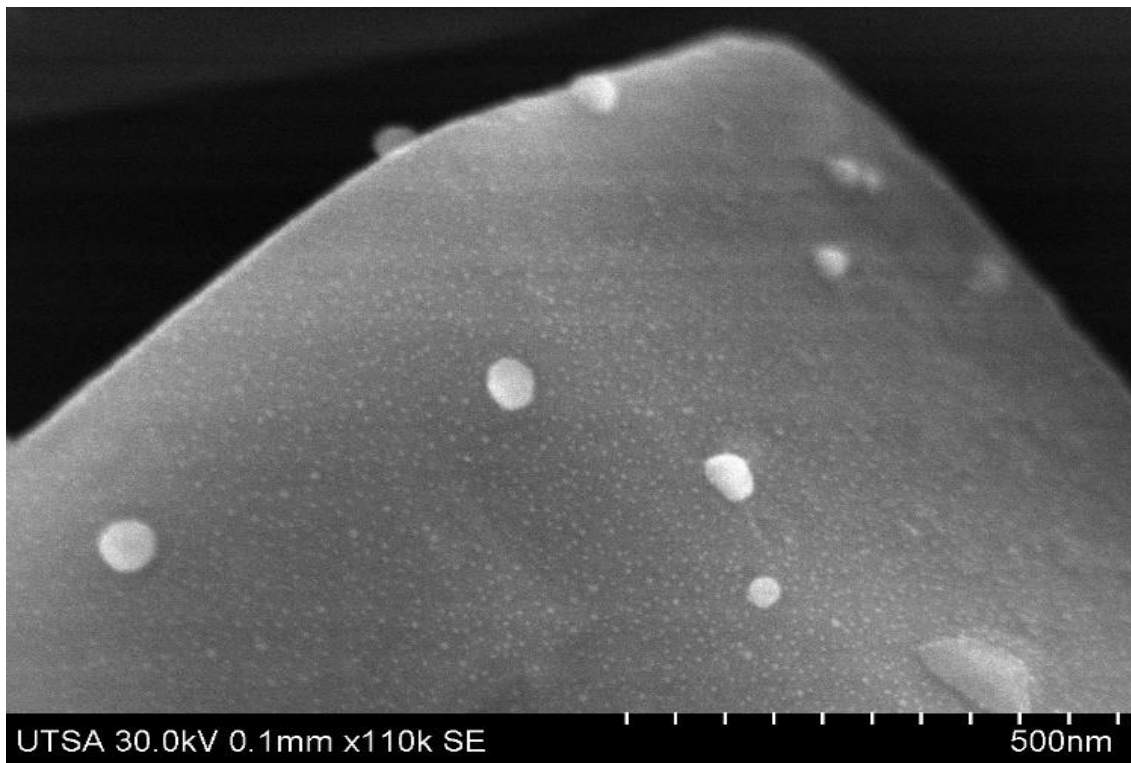


Figura 19.-Imagen del microscopio electrónico de barrido de un cristal de zeolita A4+Ag.

En la figura 20 se exhibe la composición química obtenidos por EDS, de la zeolita que fue puesta en contacto con una solución de AgNO_3 .

D:\EDAX32\EDS\USR\Rafael.Mario\Nohemí\NSI spc1.spc						
Label: NSI spc1						
kV:15.0	Tilt:0.0	Take-off:35.0	Det Type:SUTW+	Res:136	Tc:50	
FS : 0 Lsec : 45						
EDAX ZAF Quantification (Standardless) Element Normalized SEC Table : User c:\edax32\eds\dxuser.sec						
Element	Wt %	At %	K-Ratio	Z	A	F
O K	44.12	61.04	0.1753	1.0544	0.3766	1.0004
NaK	9.87	9.50	0.0497	0.9836	0.5100	1.0030
AlK	16.46	13.50	0.1154	0.9774	0.7135	1.0052
SiK	16.97	13.37	0.1207	1.0042	0.7072	1.0014
AqL	12.58	2.58	0.0988	0.7912	0.9931	1.0000
Total	100.00	100.00				

Figura 20.- Composición química de la zeolita puesta en contacto con AgNO_3

D:\EDAX32\EDS\USR\Rafael.Mario\Nohemí\NS5 spc1.spc						
Label: NS5 spc1						
kV:15.0	Tilt:0.0	Take-off:35.0	Det Type:SUTW+	Res:136	Tc:50	
FS : 0 Lsec : 45						
EDAX ZAF Quantification (Standardless) Element Normalized SEC Table : User c:\edax32\eds\dxuser.sec						
Element	Wt %	At %	K-Ratio	Z	A	F
O K	43.41	60.37	0.1709	1.0553	0.3729	1.0004
NaK	10.31	9.98	0.0520	0.9845	0.5110	1.0030
AlK	16.21	13.37	0.1134	0.9783	0.7112	1.0053
SiK	17.21	13.64	0.1225	1.0052	0.7070	1.0015
AqL	12.85	2.65	0.1010	0.7919	0.9924	1.0000
Total	100.00	100.00				

Figura 21.- Composición química de la zeolita puesta en contacto con AgNO_3 +TT

D:\EDAX32\EDS\USR\Rafael\Nohemy\13Mayo\N518 spc1.spc						
Label:N518 spc1						
kV:15.0	Tilt:0.0	Take-off:35.0	Det Type:SUTW+	Res:133	Tc:50	
FS : 1297 Lsec : 60						9-May-2013 10:02:49
EDAX ZAF Quantification (Standardless) Element Normalized SEC Table : User c:\edax32\eds\dxuser.sec						
Element	Wt %	At %	K-Ratio	Z	A	F
O K	39.26	61.45	0.1238	1.0807	0.2918	1.0003
NaK	5.95	6.48	0.0273	1.0079	0.4539	1.0026
AlK	14.01	13.00	0.0972	1.0040	0.6875	1.0053
SiK	14.47	12.90	0.1057	1.0352	0.7034	1.0030
ClK	0.12	0.08	0.0010	0.9740	0.8628	1.0158
AqL	26.20	6.08	0.2121	0.8125	0.9965	1.0000
Total	100.00	100.00				

Figura 22.- Composición química de la zeolita puesta en contacto con $AgNO_3$ 0.3M.

D:\EDAX32\EDS\USR\Rafael\Nohemy\13Mayo\NS19 SPC1.spc						
Label:NS19 SPC1						
kV:15.0	Tilt:0.0	Take-off:35.0	Det Type:SUTW+	Res:133	Tc:50	
FS : 2099 Lsec : 60						17-May-2013 12:19:07
EDAX ZAF Quantification (Standardless) Element Normalized SEC Table : User c:\edax32\eds\dxuser.sec						
Element	Wt %	At %	K-Ratio	Z	A	F
O K	40.94	53.91	0.1900	1.0412	0.4453	1.0006
NaK	15.54	14.24	0.0894	0.9715	0.5903	1.0038
AlK	19.74	15.41	0.1403	0.9639	0.7330	1.0056
SiK	20.68	15.51	0.1431	0.9881	0.6999	1.0004
ClK	0.83	0.49	0.0065	0.9351	0.8424	1.0013
AgL	2.27	0.44	0.0174	0.7804	0.9778	1.0000
Total	100.00	100.00				

Figura 23.- Composición química de la zeolita puesta en contacto con $AgNO_3$ 0.3M y después NaCl 5M.

En la Figura 24 se muestra la concentración de iones en dos diferentes muestras; A que corresponde a la zeolita con plata, y B la zeolita que fue puesta en contacto con una solución de NaCl. En esta grafica observamos que en la muestra B, aparece el cloro y aumenta el sodio esto debido a que esta tratado con NaCl y vemos que disminuye la cantidad de plata, lo cual nos hace pensar que se encuentra en la muestra de NaCl. En la sección 5.2 analizaremos de qué manera se encuentra presente la Ag en el NaCl.

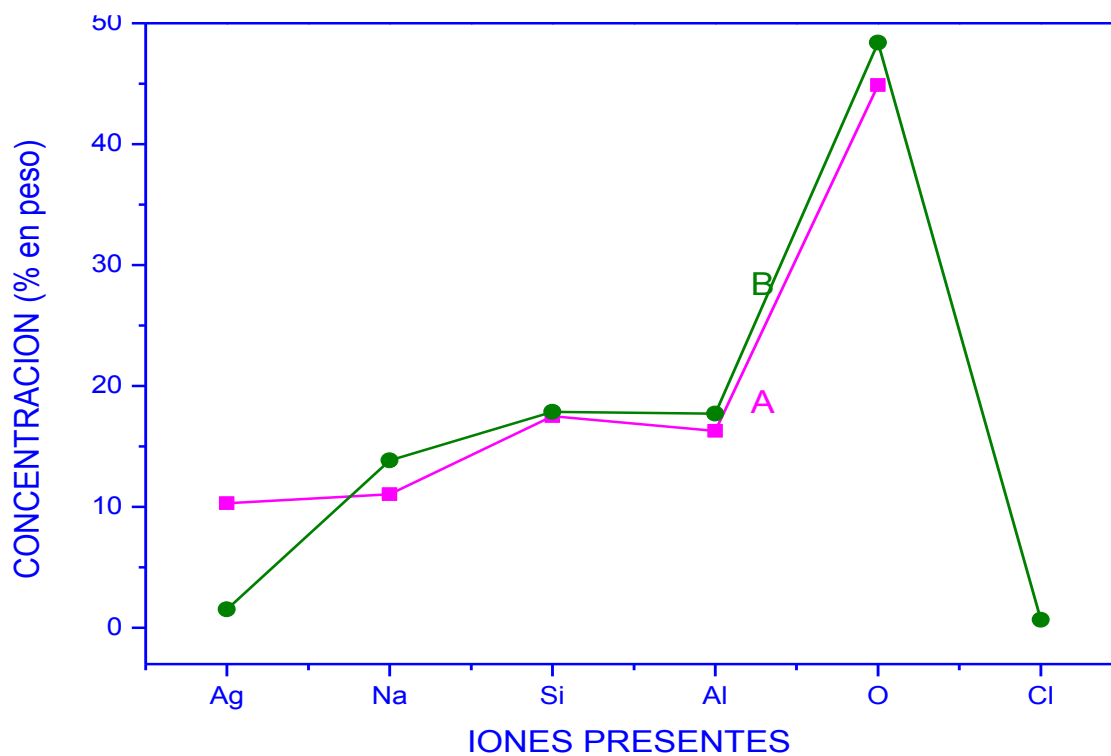


Figura 24.- Composición química de la muestra de 0.1M a) zeolita+Ag, b) zeolita+Ag tratada con NaCl

En la figura 25 se muestra la concentración de iones en dos diferentes muestras a) que corresponde a la zeolita con plata, 0.3 M, B la zeolita tratada con NaCl, en esta grafica observamos que en la muestra A aumenta el sodio esto debido a que está tratado con NaCl y vemos que disminuye la cantidad de plata, lo cual nos hace pensar que ésta ha sido desplazada por el Na del NaCl.

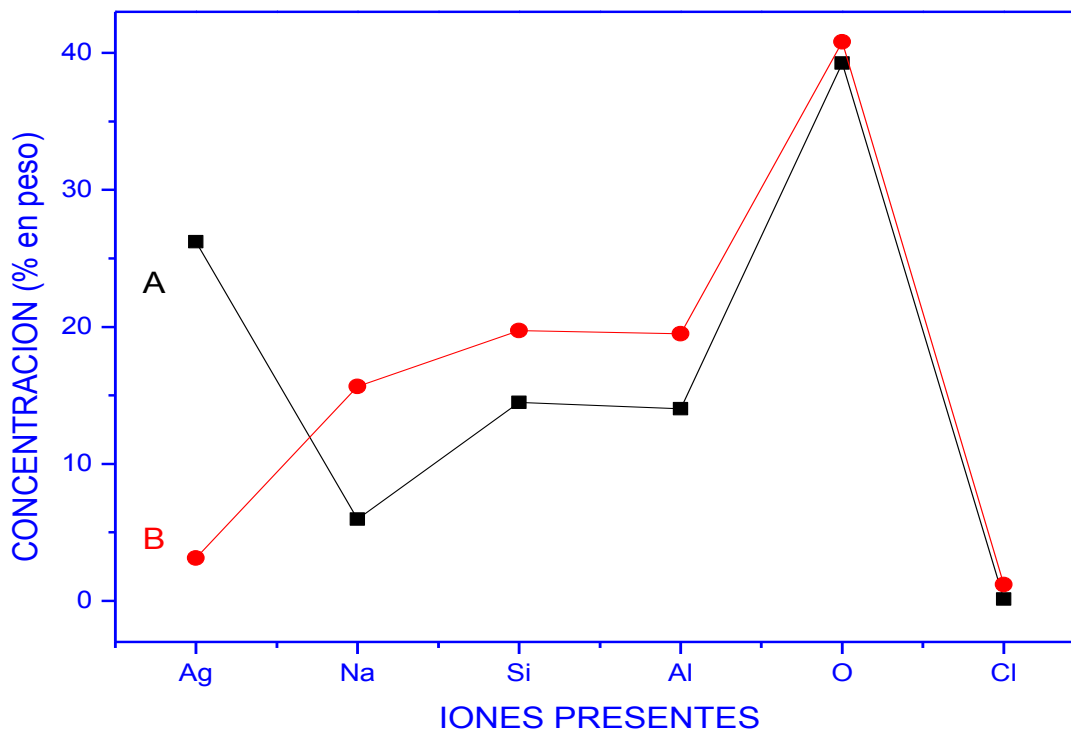


Figura 25.- Composición química de la muestra de 0.3M a) zeolita+Ag, b) zeolita+Ag tratada con NaCl.

4.1.6. Microscopía Electrónica de Transmisión

En la figura 26, se puede apreciar nanopartículas metálicas de plata con diversos formas geométricas, soportadas en un cristal de zeolita, las nanopartículas se encuentran uniformemente distribuidas en la estructura de la zeolita.

Podemos observar claramente en esta imagen de la figura 21c, la existencia de tres planos cristalinos que pueden atribuirse a la plata, pues sus distancias interplanares se determinaron como; 2.54, 2.40 y 2.24 Å, que pueden ser asignadas a los planos cristalinos; (010), (002) y (011) respectivamente, de la estructura hexagonal correspondiente a la plata, según la hoja cristalográfica número 98-005-6269.

A partir de estas imágenes se realizó el análisis, donde se observa que el tamaño de las nanopartículas está en el rango de 1-10 nm con un promedio estimado de 4.5 nm y desviación estándar de 1.24 nm como se muestra en el histograma de la figura 27.

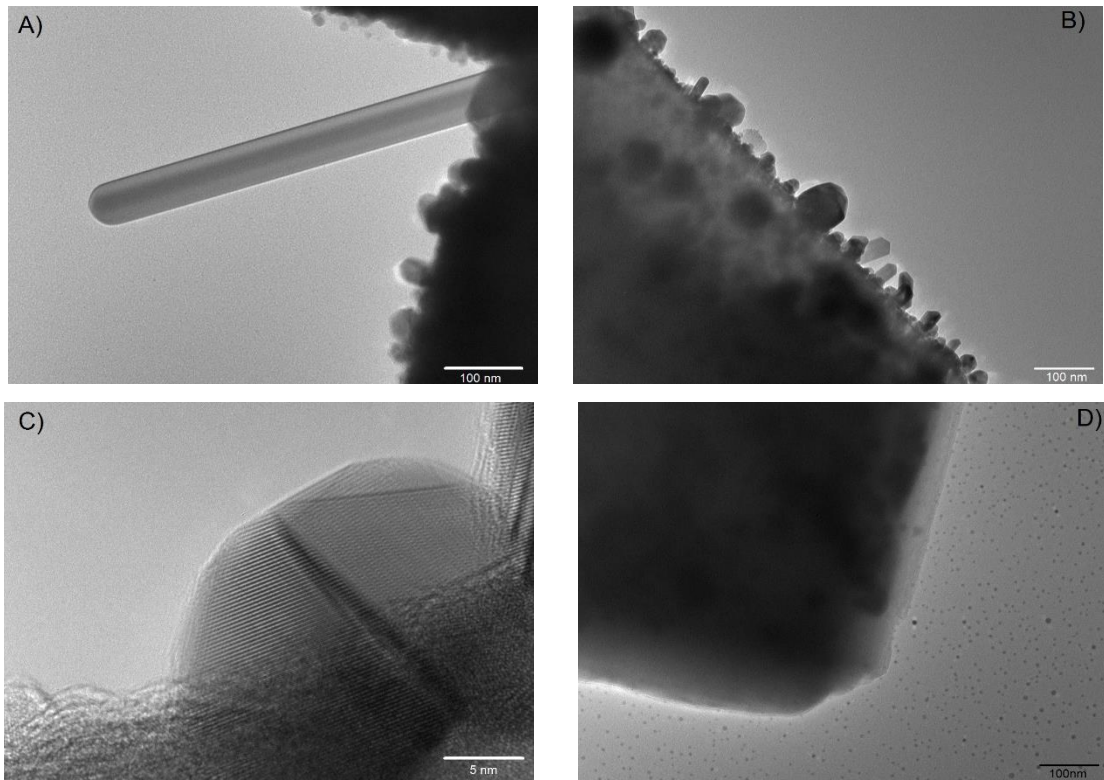


Figura 26.- Imágenes TEM de nanopartículas de plata.

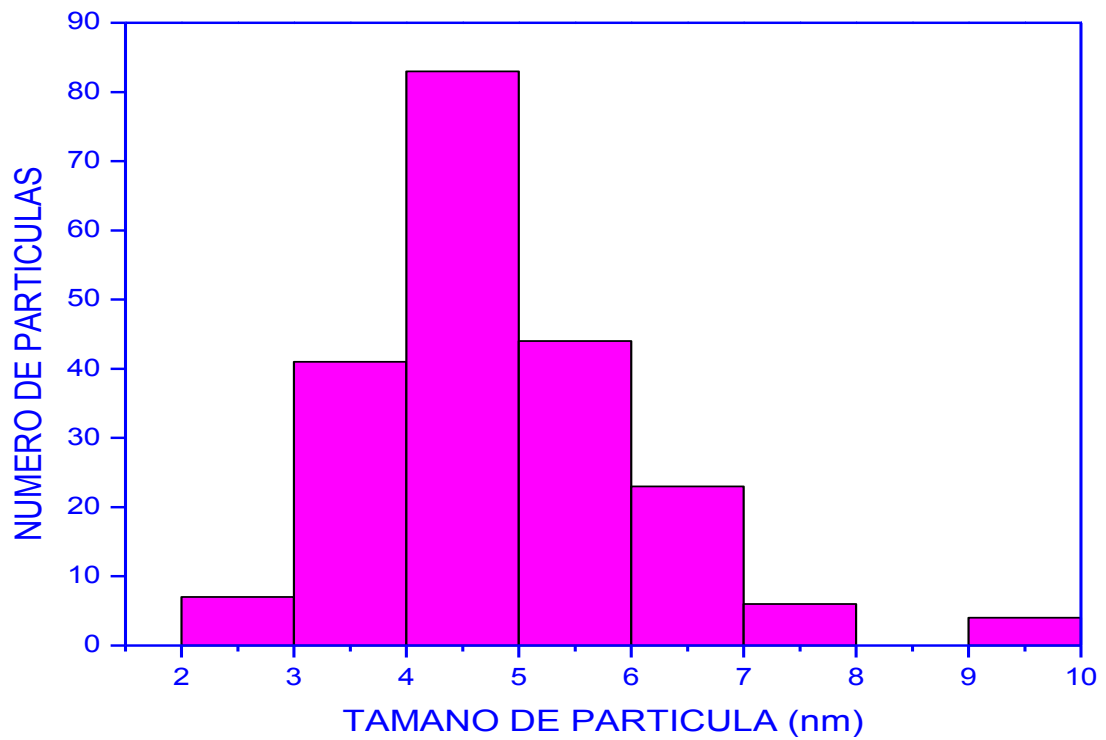


Figura 27.- Histograma del tamaño de nanopartículas en zeolita.

4.1.7. Actividad Antimicrobiana

La figura 28 nos muestra el crecimiento de *E. coli* cuando se coloca 1×10^6 bacterias, sobre el recubrimientos de zeolita alojando nanopartículas de Ag, para verificar cuantas sobreviven en el tiempo. Para ello se hace un conteo a; 0.1, 0.5, 1 y 2 hrs posterior al contacto. En el eje vertical tenemos el número de colonias de bacterias (UFC) y en eje horizontal el tiempo (hrs).

Podemos observar en la gráfica de la curva C) correspondiente al recubrimiento de pintura comercial, no se observa ninguna variación en el crecimiento de unidades formadoras de colonias (UFC) después de 2 horas de contacto. En la curva B), la cual corresponde a la muestra de zeolita A4 pura, podemos observar que tiene mediana actividad bactericida, ya que al transcurrir dos horas, el número de unidades formadoras de colonias ha disminuido sin llegar a cero, esto puede deberse a que es porosa y las bacterias pueden quedarse en las cavidades de la zeolita [6], en la curva A), correspondiente al recubrimiento de pintura comercial a la cual se le ha agregado nanopartículas de plata alojadas en zeolita, podemos apreciar que transcurrido un tiempo de 2 horas en contacto, el crecimiento de bacterias se ha reducido a cero.

La figura 29 nos muestra el crecimiento de *Salmonella* cuando se pone en contacto con los recubrimientos, en la cual podemos observar un comportamiento muy parecido a *E. coli*. La muestra correspondiente a la pintura comercial que muestra en la curva C) no tiene ninguna variación en el crecimiento de UFC después de dos horas de contacto. En la curva B) de esta figura, tenemos la zeolita A4 pura, la cual muestra mediana actividad bactericida, en el recubrimiento de nanopartículas de plata alojadas en zeolita, curva A) podemos apreciar que al transcurrir una hora el crecimiento de bacterias es cero. Observamos que en el caso A) y B), después de haber transcurrido dos horas, se ha llegado a un resultado muy similar, sin embargo, es importante mencionar que en la primera hora hay una diferencia considerable, al demostrar que el recubrimiento de la zeolita alojando plata, tiene una gran efectividad.

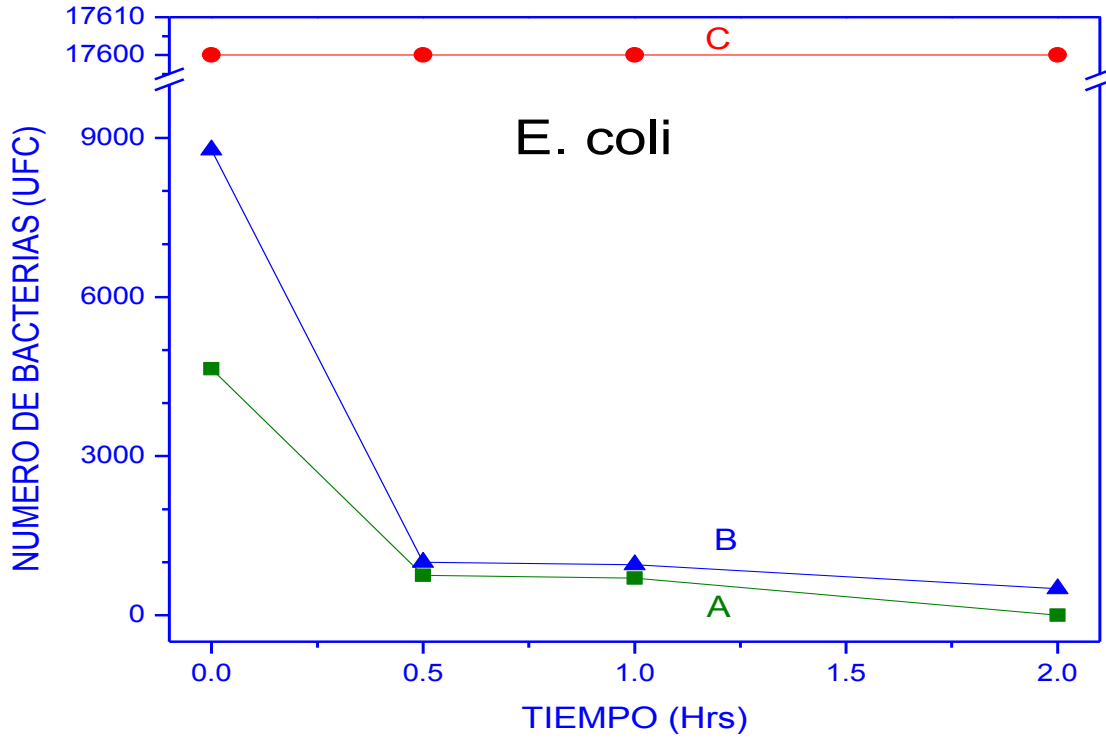


Figura 28.- Actividad antimicrobiana de recubrimiento de zeolita-Ag contra con *E. coli*. a) Zeolita-Ag, B) Zeolita, c) Recubrimiento.

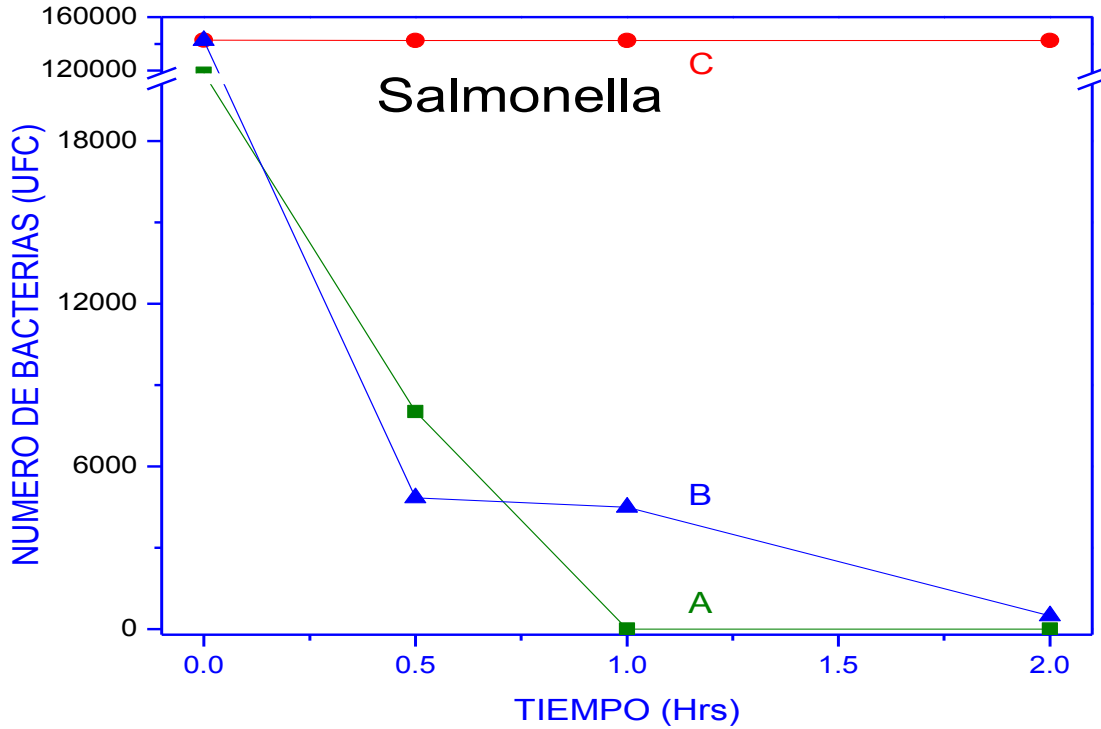


Figura 29.- Actividad antimicrobiana de recubrimiento de zeolita-Ag en contra con *Salmonella*. a) Zeolita-Ag, B) Zeolita, c) Recubrimiento.

4.2 Nanopartículas de Plata en NaCl

En nuestro trabajo, aparece la necesidad de estudiar diferentes estados de la plata, es decir, Ag^{1+} y Ag^0 . Dado que deseamos tener poblaciones puras, nos vemos en la necesidad de buscar una matriz diferente a la zeolita ya que en la zeolita al final del proceso de síntesis, obtenemos iones que se han intercambiado y también la presencia de nanopartículas metálicas aun cuando no hemos realizado ningún proceso de reducción.

4.2.1. Difracción de Rayos X

La figura 30 muestra el espectro de difracción de rayos X, correspondiente a una serie de muestras de cloruro de sodio. En el eje horizontal se tiene la variación de 2θ en grados y en el eje vertical tenemos la intensidad en unidades arbitrarias. Para mayor claridad, en la figura se han desplazado las gráficas arbitrariamente en sentido vertical. En dicha figura se observa el espectro del cloruro de sodio de diferentes marcas. La grafica exhibe los difractogramas correspondientes a las 3 muestras, como se puede observar, el cloruro de sodio correspondiente a la marca “Fermont” se observan picos más intensos comparados con la marca “Aldrich” y la marca comercial comestible “La fina”. Los estudios realizados en el presente trabajo se realizaron en cloruro de sodio marca “Aldrich”, debido a que las trazas de otros materiales en esta marca son menores.

El difractograma de la figura 31 corresponde a dos muestras; A) NaCl puro y B) NaCl alojando iones Ag. Podemos percatarnos que la intensidad del pico principal ha cambiado considerablemente, no aparece señal alguna de la presencia de la plata, muy probablemente es porque la plata se encuentra en forma intersticial o bien formando aglomerados amorfos. Tampoco existe evidencia que nos haga pensar en la formación del AgCl, hecho que refuerza nuestra sospecha de que la plata se encuentra atrapada en sitios intersticiales y no en la posición del Na en la estructura del NaCl.

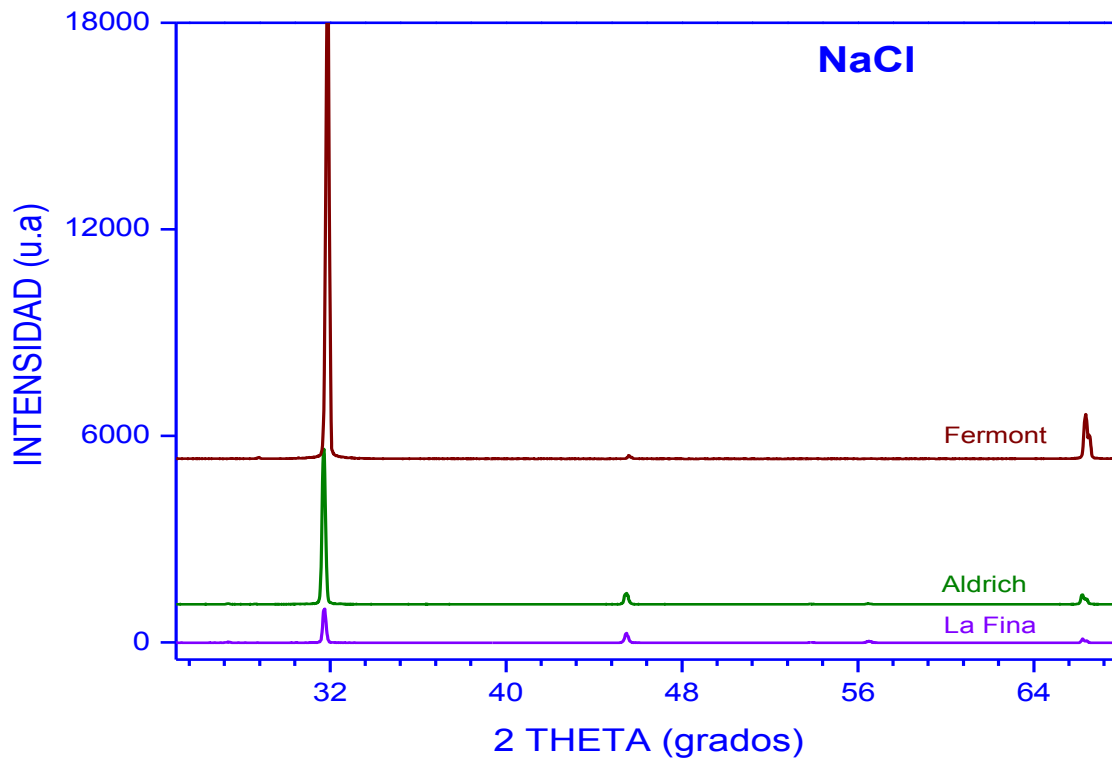


Figura 30.- Difractograma de NaCl de diferentes marcas comerciales. A) La fina, B) Aldrich, C) Fermont.

En la figura 32, se exhibe el pico principal de los espectros de difracción mostrado en la figura 31. Podemos observar que se ha dado un corrimiento de $2\theta = 0.09$ hacia ángulos menores en el NaCl que aloja plata con respecto al NaCl puro, hecho que significa que la plata está ocasionando un estrés en la red cristalina del NaCl.

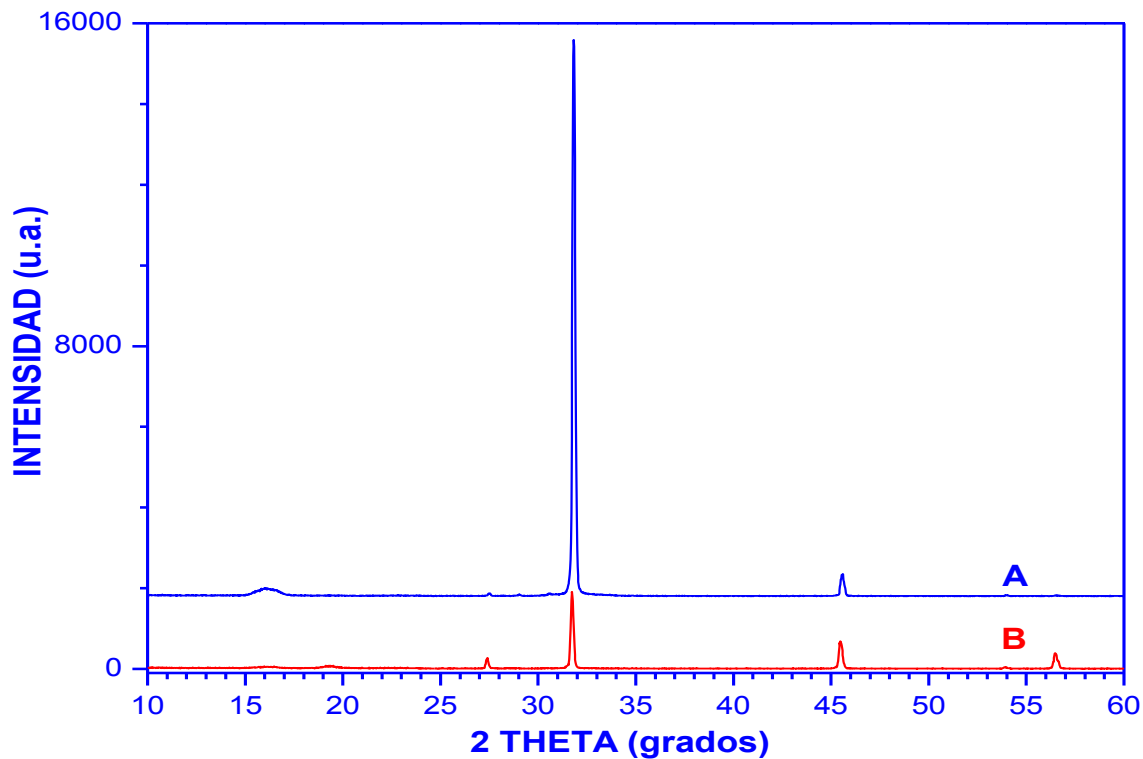


Figura 31.-Difractograma de rayos X de a) NaCl y b) NaCl con plata.

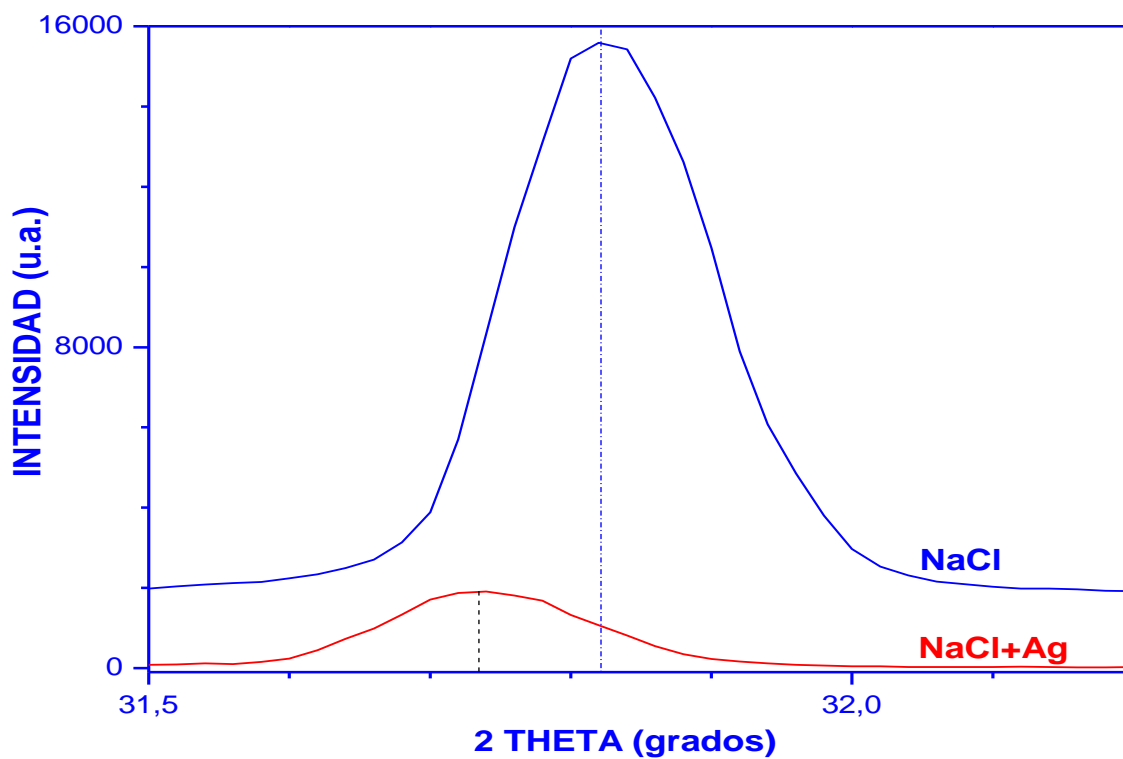


Figura 32.- Pico principal Difractograma mostrados en figura 26.

El difractograma de la figura 33 corresponde al cloruro de sodio alojando plata, comparado con la tarjeta cristalográfica JPDF05-0628 correspondiente al cloruro de sodio, podemos percatarnos que no aparece señal alguna de la presencia de la plata, ni de ningún otro compuesto con plata como el cloruro de plata, también es posible observar que coincide exactamente con la hoja cristalográfica referida. Con esto podemos afirmar que tenemos cloruro de sodio con plata, donde la plata está en forma intersticial y no sustitucional con el sodio.

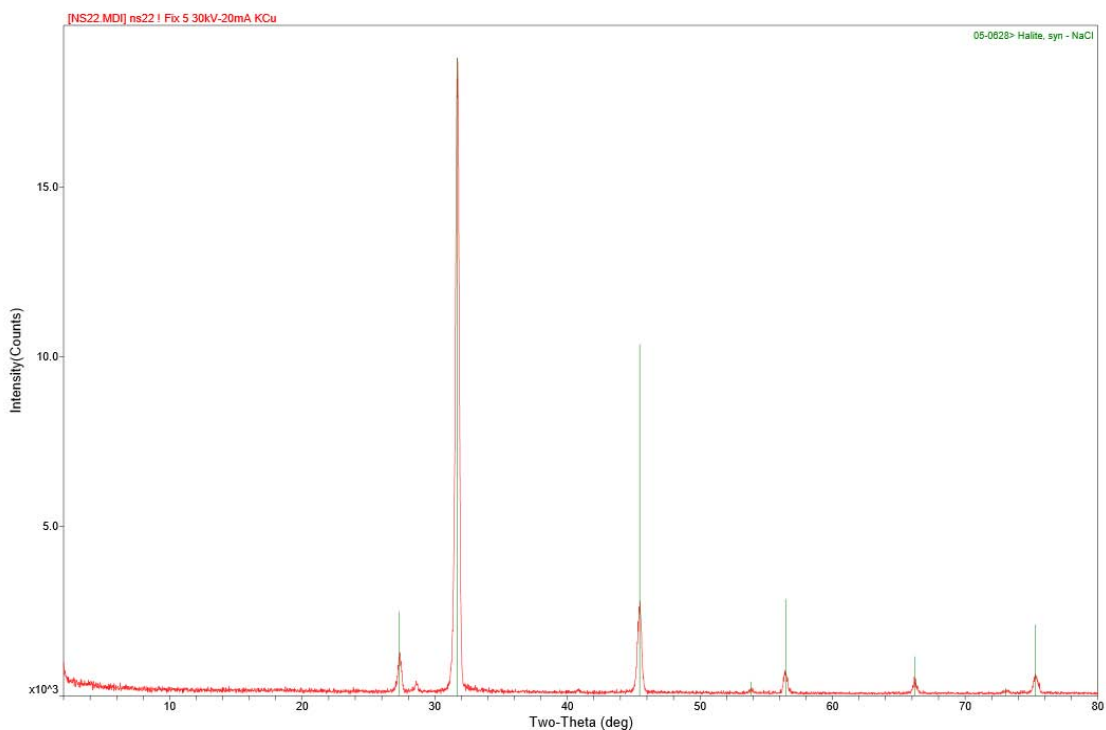


Figura 33.- Difractograma de NaCl-Ag comparado con tarjeta JPDF05-0628.

La figura 34 corresponde a una serie de muestras de NaCl, alojando diferentes concentraciones de plata, preparadas de acuerdo al procedimiento descrito en la sección 4.2. Observamos que no aparecen picos de difracción correspondientes a la plata, ni algún otro compuesto que pudiera haberse formado como consecuencia del proceso, como por ejemplo, el cloruro de plata. También es notorio el hecho de que la intensidad del pico principal se ha modificado, este fenómeno obedece al estrés que ocasiona la plata en la red cristalina del NaCl.

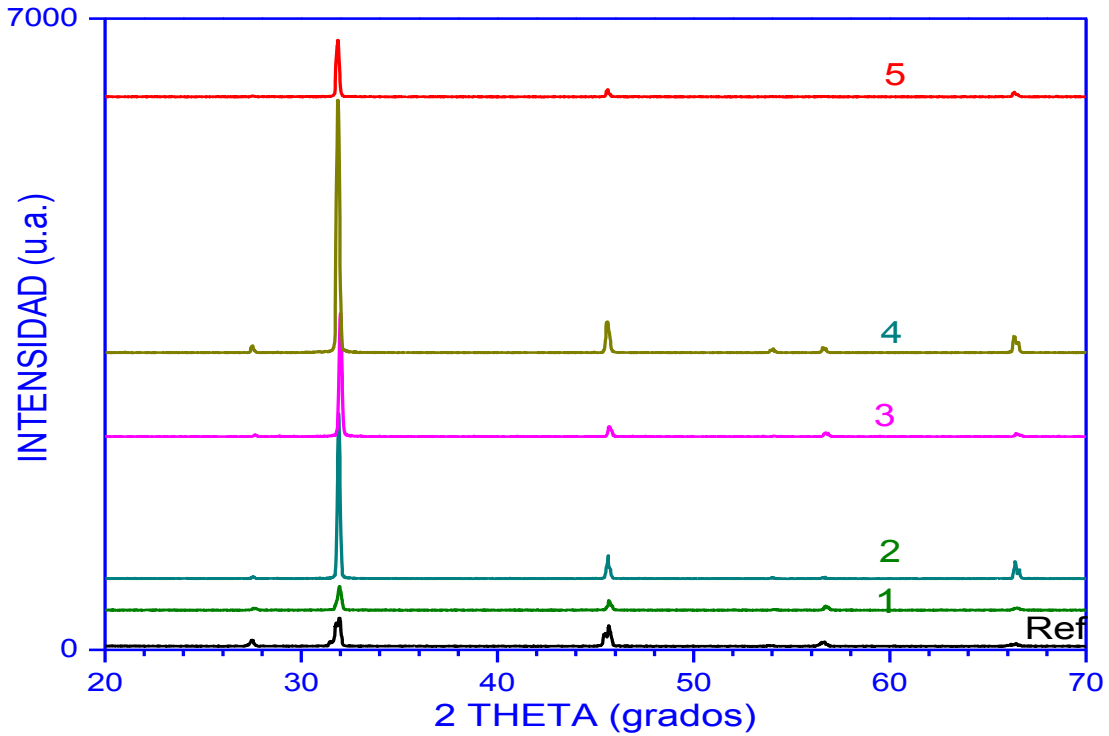


Figura 34.- NaCl alojando Ag en diferentes concentraciones.

4.2.2. Espectroscopia XPS

La figura 35 exhibe los espectros de baja resolución obtenidos por espectroscopia de fotoelectrones de rayos-x (XPS), En el eje horizontal tenemos la energía de enlace barrido de 0 a 110 eV y en el eje vertical la intensidad en unidades arbitrarias. La grafica A) de la mencionada figura, corresponde al NaCl puro, la gráfica B) corresponde al cloruro de sodio alojando plata en concentraciones de; 0.1M y C) 0.3M. Podemos observar que no aparece la señal correspondiente a la plata, la cual esperaríamos que apareciera en aproximadamente 370 eV, ya que cuando la muestra es caracterizada por absorción atómica, esta técnica nos dice que existe 1.6% en peso de plata.

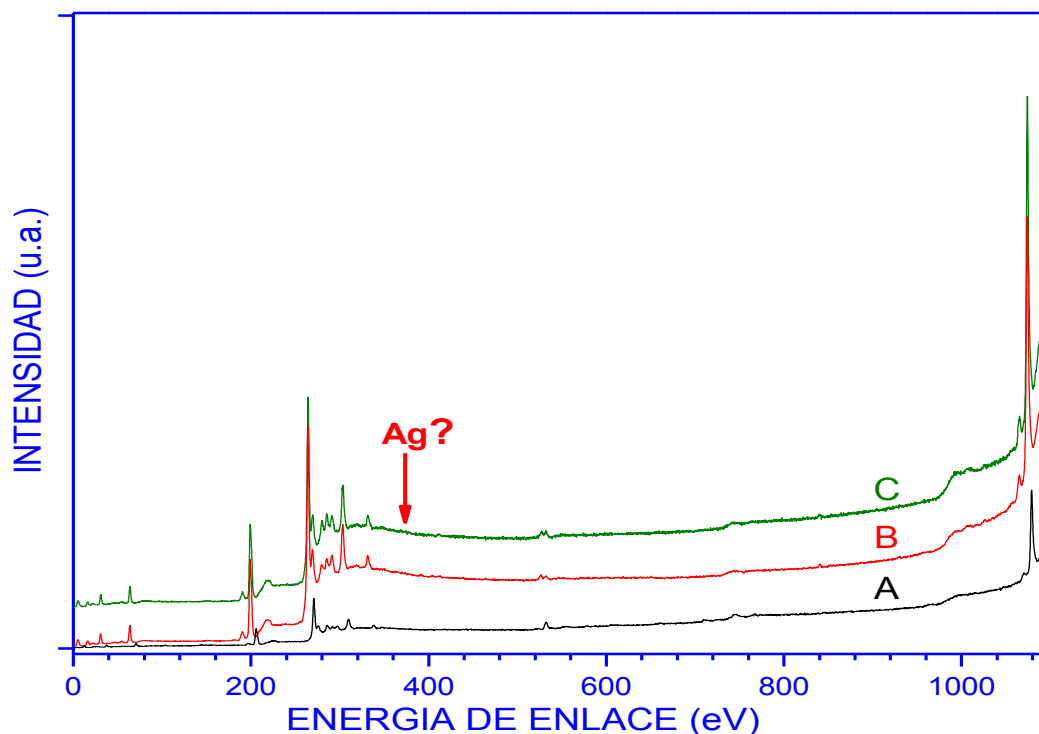


Figura 35.- Espectro XPS de baja resolución de NaCl con plata. a) NaCl puro, B) NaCl con plata 0.1M, C) NaCl con plata 0.3M.

4.2.3. Absorción Óptica por Reflectancia Difusa

En la figura 36 corresponde a una serie de muestras donde; A) zeolita alojando plata en sus cavidades, B) zeolita sometida a un proceso de activación con cloruro de sodio y C) cloruro de sodio alojando plata. En el eje horizontal tenemos la variación en longitud de onda, en nanómetros, la cual fue barrida de 200 a 425 nm y en el eje vertical tenemos $(1-R)^2/2R$ [8]. Podemos observar para el caso de A), una banda muy intensa en el intervalo de 200 a 250 nm, centrada en aproximadamente 210 nm, dicha banda se reduce a casi cero (curva B) cuando a esta muestra se le quita aproximadamente el 65% de plata, se han reportado señales en esa región, atribuidas a iones plata, alojados en la zeolita [6].

En el caso de la curva C) correspondiente al NaCl alojando Ag, se aprecian dos bandas en el intervalo de 225 a 300 con máximos en aproximadamente 235 y 272 nm. Podemos observar que en esta muestra la plata no fue detectada por EDS y por la Técnica de Absorción Atómica, solo fue posible detectar un 1.6% cuando debería ser un 8%.

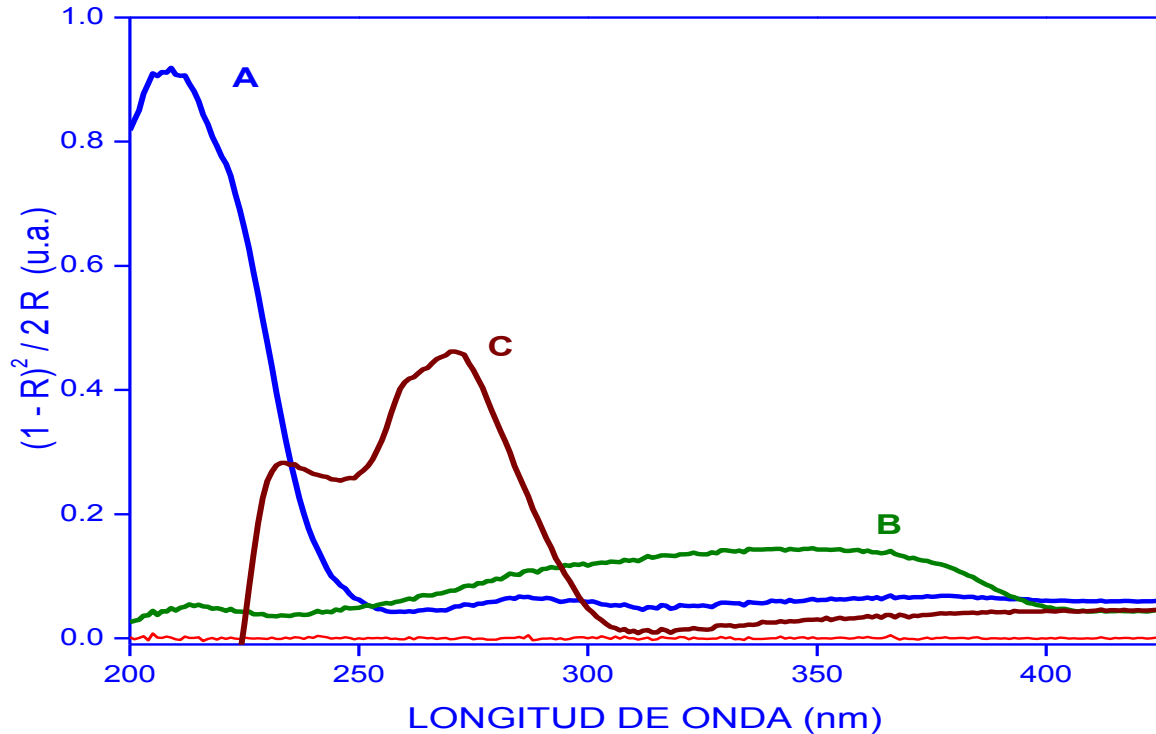


Figura 36.- Espectro de absorción óptica de A) Zeolita A4 con Ag, B) Zeolita A4 activada con NaCl, C) NaCl con Ag.

La figura 37 exhibe los espectros de absorción óptica correspondientes a la plata alojada en la matriz del cloruro de sodio en tres diferentes concentraciones. En el eje horizontal tenemos la variación en longitud de onda, en nanómetros, la cual fue barrida de 200 a 800 nm y en el eje vertical tenemos $(1-R)^2/2R$, en unidades arbitrarias. En esta figura, observamos tres graficas las cuales corresponden a la muestra 1.6, 4.8 y 7% en peso, en ellas podemos apreciar un comportamiento muy similar en los tres casos, observándose una banda en el intervalo de 200 a 450 nm, centrada en aproximadamente 250 nm. Estas bandas pueden ser atribuidas a la plata, en estado iónico, esta suposición se sustenta, analizando el proceso que se ha utilizado para agregar la plata al cloruro de sodio, descrito en la sección 4.2. En la región de 250 a 400 nm, se encontraron teóricamente [7], la existencia de plasmones superficiales para la plata.

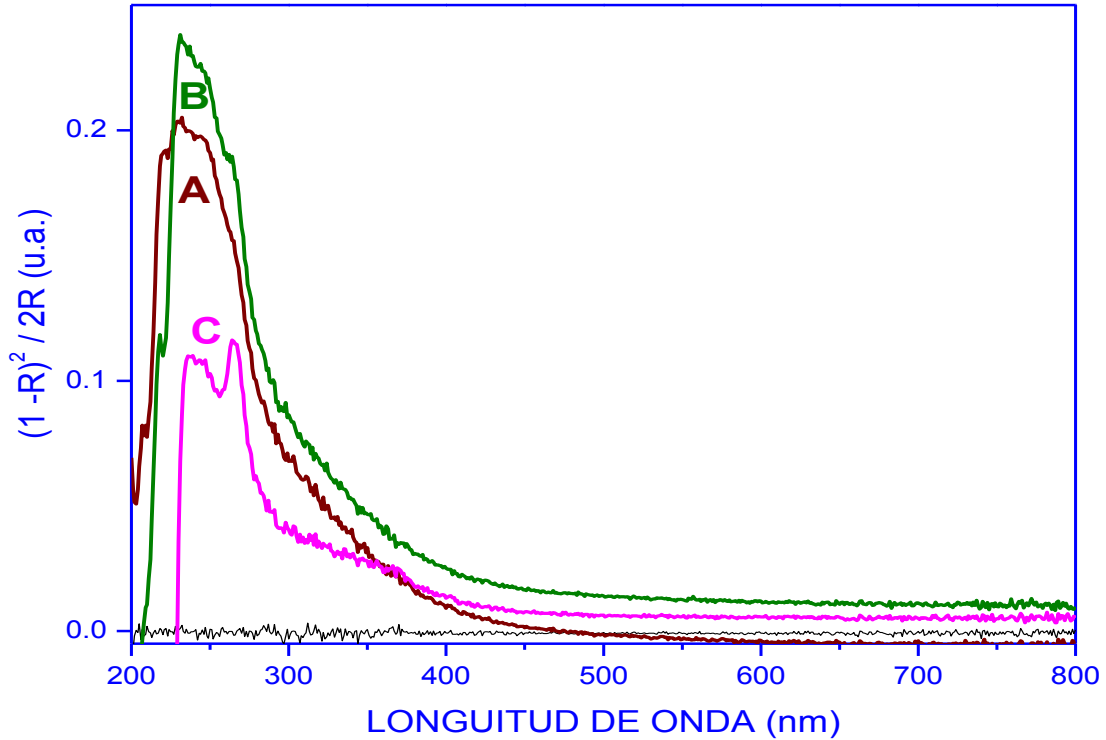


Figura 37.- Ag^{1+} alojada en NaCl en diferentes concentraciones. A) 1.6%, B) 4.8% y C) 7% en peso.

En la figura 38 tenemos la absorción óptica de las nanopartículas de plata alojadas en el cloruro de sodio después de haber sido sometidas a un proceso de reducción descrito en la sección 4.2.2. Observamos un comportamiento similar en las tres curvas, donde podemos apreciar que la señal atribuida a la absorción de los iones plata ha desaparecido, apareciendo otras bandas en el intervalo de 285 a 800. Se han reportado señales en esa región, atribuidas a nanopartículas de plata con diferente tamaño y forma, alojadas en la zeolita [6].

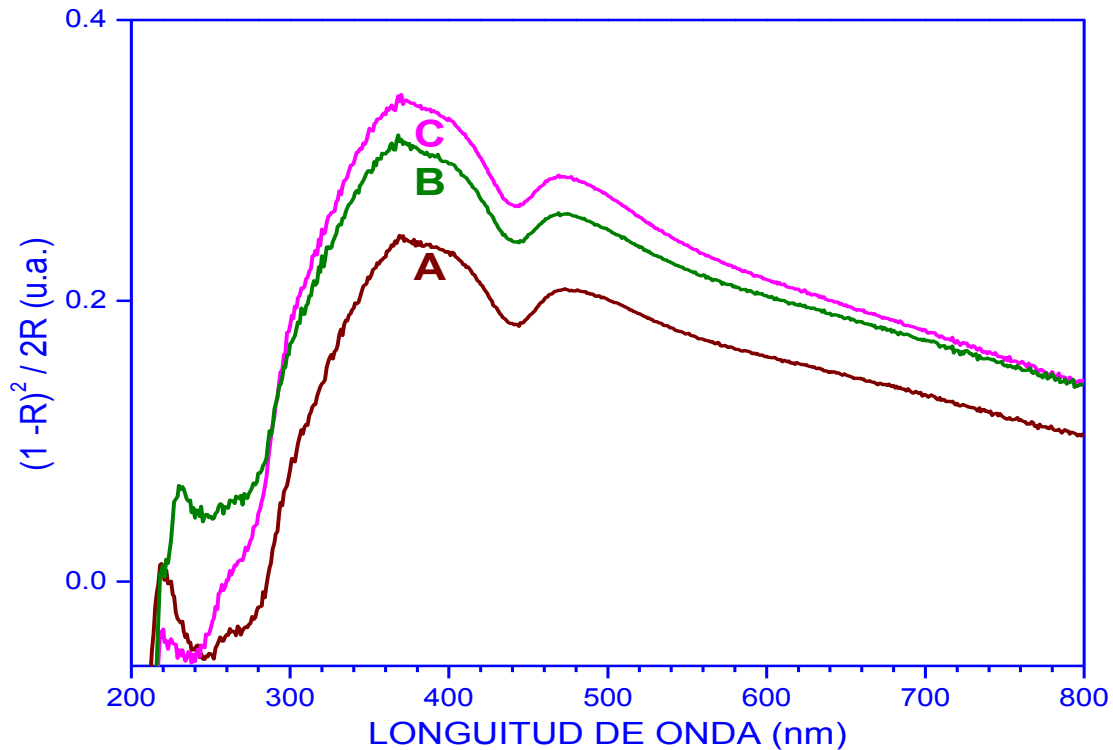


Figura 38.- Ag^0 alojada en NaCl en diferentes concentraciones. A) 1.6%, B) 4.8% y C) 7% en peso.

En la figura 39 podemos observar la absorción óptica correspondiente a la plata alojada en cloruro de sodio, obtenida de la misma muestra antes y después de haber sido sometida al proceso de reducción con extracto de ajo. La grafica A) corresponde a la muestra de cloruro de sodio alojando iones plata y la gráfica B) corresponde al cloruro de sodio alojando nanopartículas de plata.

El la figura 40 tenemos el espectro de absorción óptica correspondiente a nanopartículas de plata, mostrado en la curva C) de la figura 23. Se ha reproducido la curva experimental, mediante una deconvolución en la cual podemos observar siete señales centradas en 305, 359, 409, 459, 500, 600, 771 nm. Estas señales representan las diferentes formas o tamaños de las nanopartículas de plata [6].

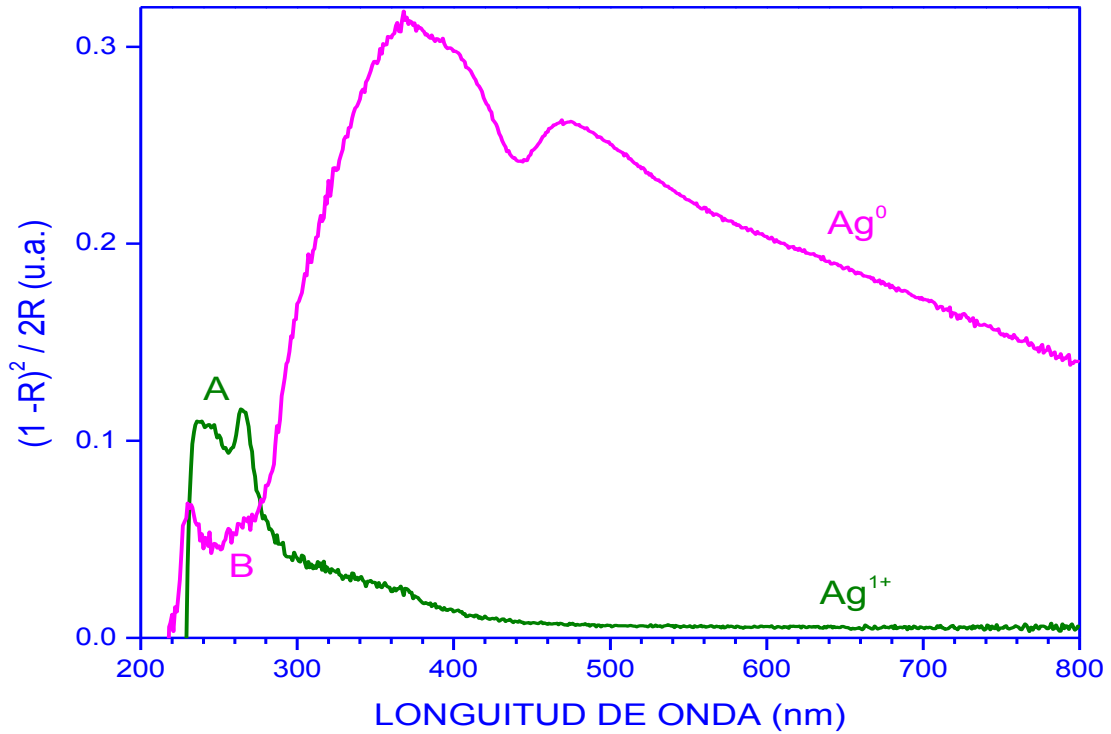


Figura 39.- Abs. Òp. de plata alojada en NaCl; A) Ag^{1+} y B) Ag^0 .

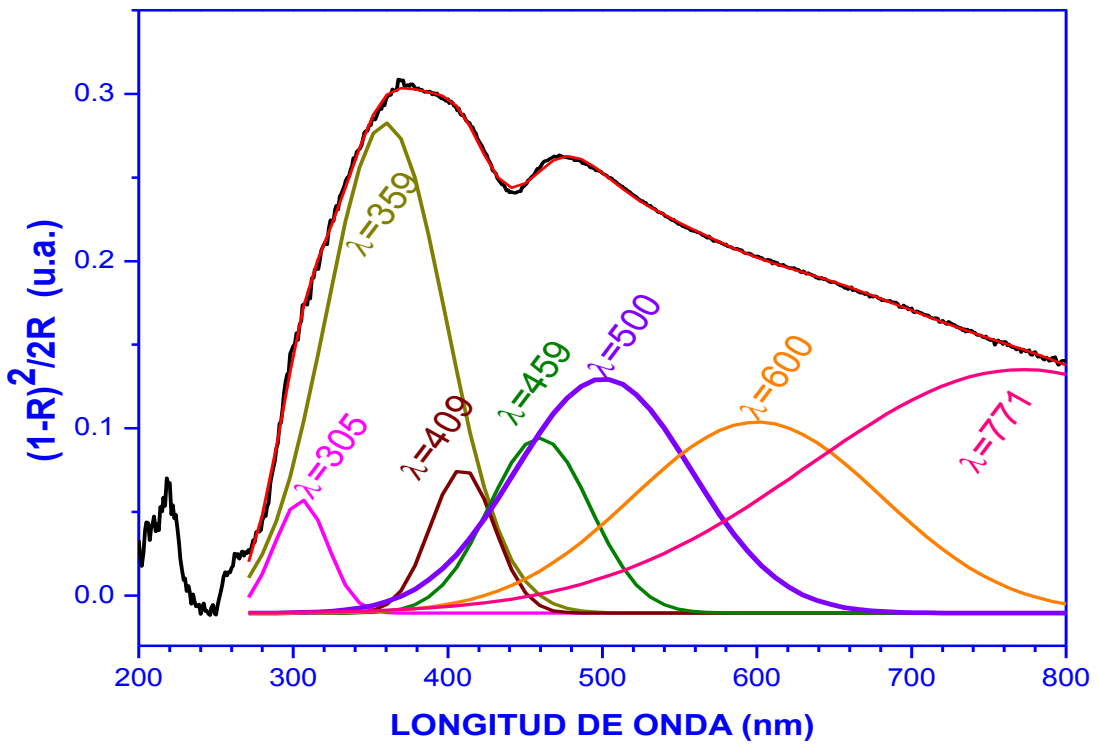


Figura 40.- Deconvoluci3n de Abs. Òp. de Ag^0 alojada en NaCl.

4.2.4. Microscopía Electrónica de Barrido (EDS)

En la figura 41 se tiene los resultados del análisis de la composición química obtenida por EDS sobre muestras de cloruro de sodio alojando plata, en el eje horizontal tenemos los elementos detectados en la muestra y en el eje vertical la concentración en % en peso. En esta figura se exhiben la concentración de iones en dos diferentes muestras alojando plata en diferentes concentración; A) 0.1M, y B) 0.3M, en esta grafica observamos que en la muestra de menor concentración aparece el potasio, el cual no fue usado en ninguna etapa del proceso. Llama la atención, que no aparece la plata aun cuando está en concentraciones mayores a la resolución del equipo, muy probablemente sea porque está se encuentra de forma intersticial.

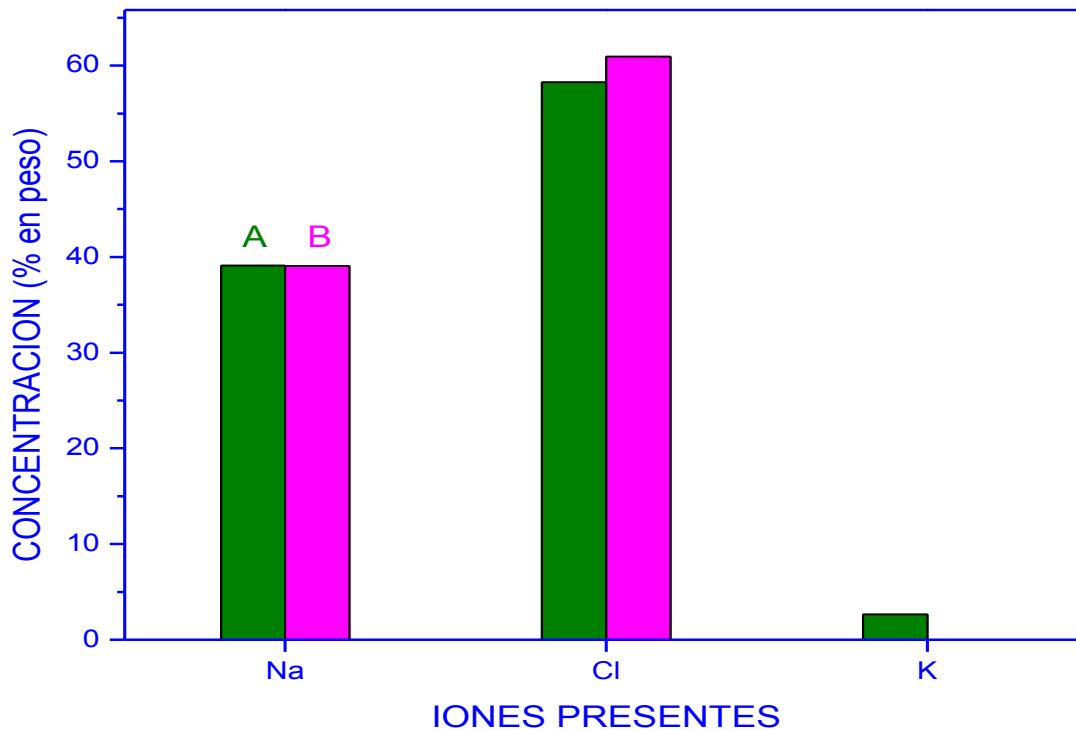


Figura 41.- Composición química del NaCl con nanopartículas de plata A) 0.1M, B) 0.3M.

4.2.5. Microscopía Electrónica de Transmisión

La figura 42 corresponde a una muestra de cloruro de sodio alojando nanopartículas de plata, podemos observar en la imagen de A), que las nanopartículas se encuentran

distribuidas de forma homogénea, con tamaño aproximadamente uniforme, en la imagen mostrada en B) se aprecian nanopartículas con una morfología aproximadamente esférica y dimensiones nanométricas principalmente entre 10-35 nm, distribuidas en una región superficial del cloruro de sodio.

En la figura 42C se observa una partícula con tamaño de 25 nm aproximadamente y geometría esférica. La imagen de alta resolución (figura 42D) permite identificar las distancias interplanares más representativas asociadas a la plata en bulto. Los distancias interplanares en las nanopartículas analizadas corresponden a la hoja cristalográfica 98-006-4707 asignada a la estructura hexagonal de plata. De esta manera, fueron identificados los planos (012), (014) y (112) con una distancia interplanar de 2.23, 1.76 y 1.38 Å respectivamente.

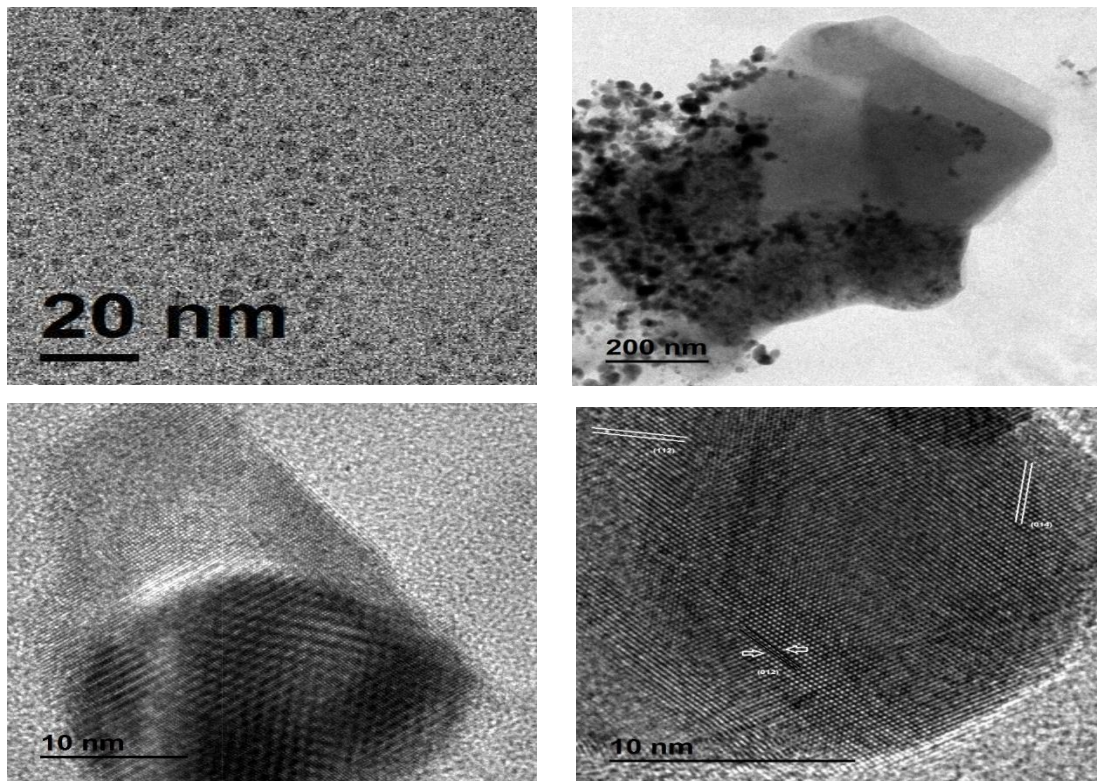


Figura 42.- Imagen TEM de nanopartículas de plata alojadas en NaCl.

De las imágenes obtenidas por microscopía electrónica de transmisión, (exhibidas y no) se ha realizado la medición de tamaño, obteniéndose el histograma de la figura 43, donde el promedio de 14.6 nm y desviación estándar de 5.2 nm, aunque existen nanopartículas que

alcanzan los 35 nm. Por lo tanto, esta es una evidencia del proceso de reducción de iones Ag estabilizados en la matriz de NaCl al emplear el extracto de la planta de ajo.

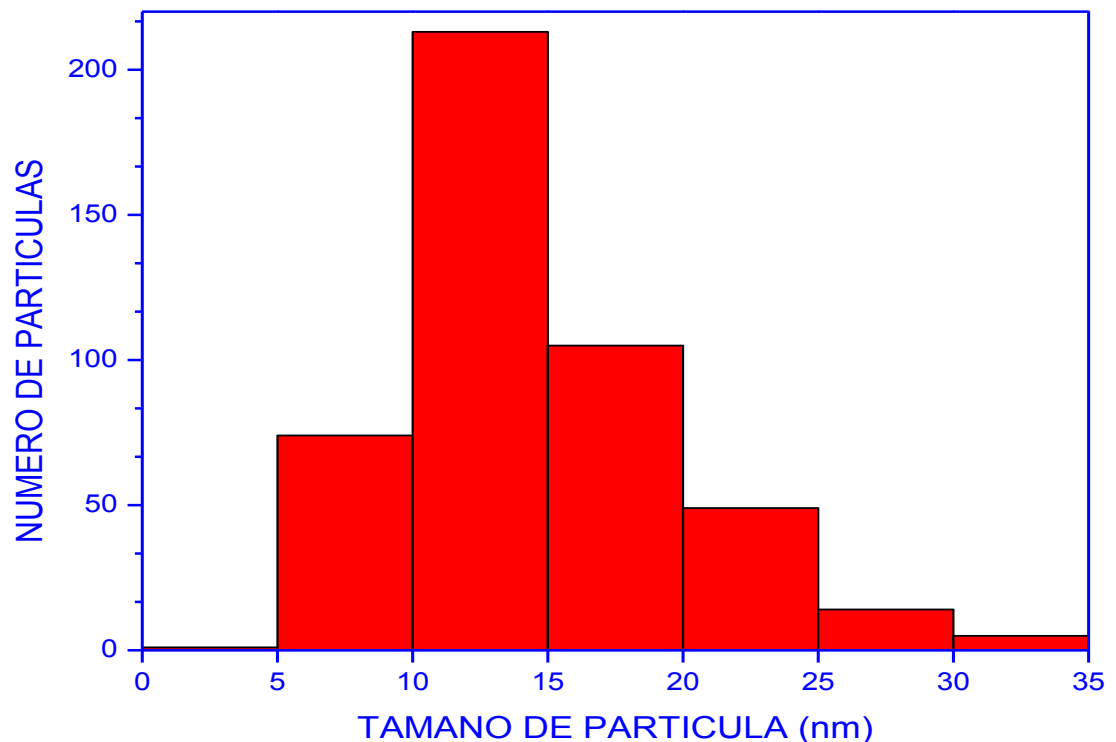


Figura 43.- Histograma del tamaño de nanopartículas en NaCl

4.2.6. Actividad Antimicrobiana

Para la actividad antibacteriana se usaron dos métodos; diluciones seriadas y difusión en disco.

Diluciones seriadas.

La figura 44 nos muestra la gráfica del crecimiento de E. coli la cual fue puesta en contacto con los recubrimientos obtenidos, en el eje horizontal tenemos el tiempo de contacto en horas y en el eje vertical el número de unidades formadoras de colonias de bacterias (UFC). En la curva A), que corresponde al crecimiento normal de las bacterias, se observa que no hay disminución en el número de UFC, la cual nos sirve como referencia, también podemos observar que para la muestra de cloruro de sodio alojando plata, curva B), el crecimiento de UFC va disminuyendo en función del tiempo de exposición con el material, observándose que a las dos horas se tiene cero crecimiento bacteriano.

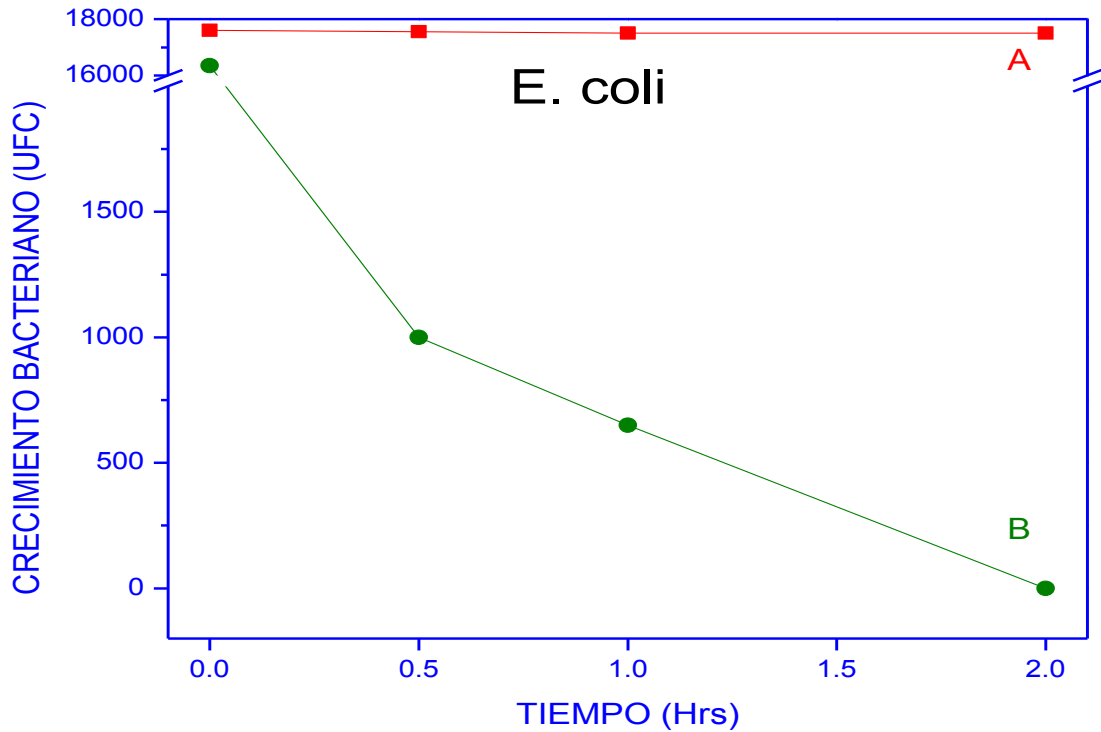


Figura 44.- Actividad antimicrobiana del recubrimiento de nanopartículas de plata en NaCl en contacto con *E. coli*.

La figura 45 nos muestra el crecimiento de Salmonella la cual fue puesta en contacto con los recubrimientos obtenidos, en el eje horizontal tenemos el tiempo de contacto en horas y en el eje vertical las UFC. En la curva A), que corresponde al crecimiento normal de las bacterias, se observa que no hay disminución en el número de UFC, la cual nos sirve como referencia. Podemos observar que en la curva B) correspondiente al recubrimiento elaborado con plata alojada en cloruro de sodio, el crecimiento de UFC va disminuyendo en base al tiempo de exposición con el material, teniendo un cambio considerable de media hora a una hr obteniéndose en este último caso, que el crecimiento bacteriano se ha reducido a cero, también es posible observar que, una hora después el crecimiento de bacteria no se ha recuperado.

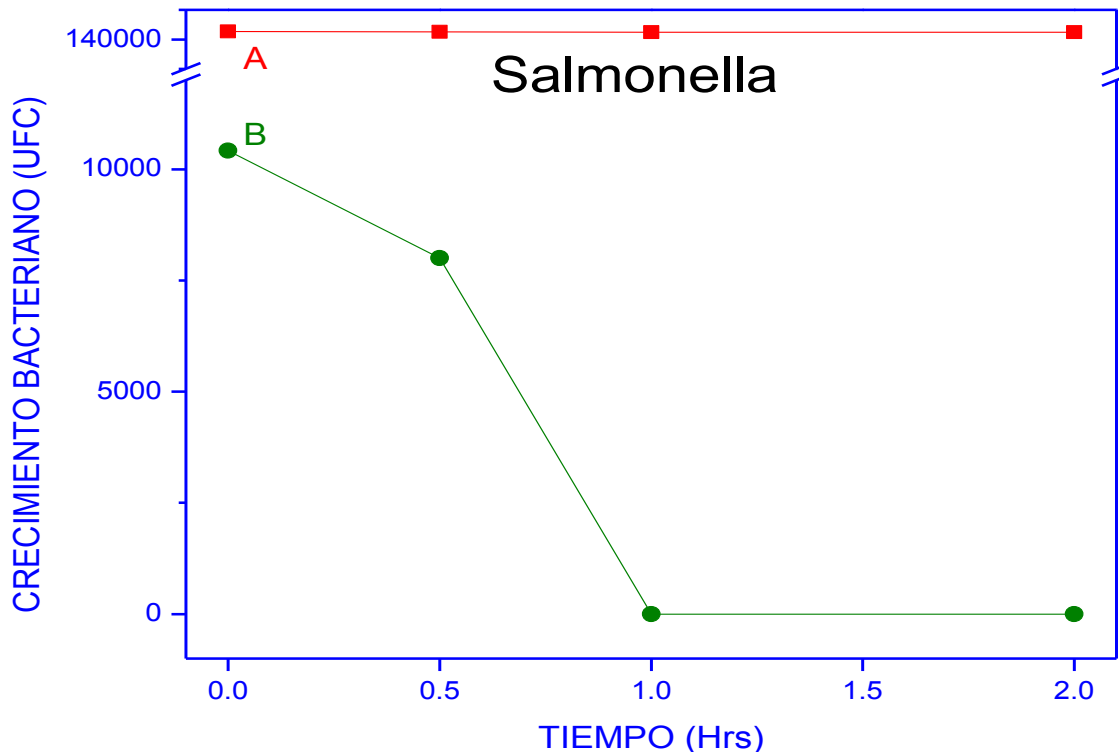


Figura 45.- Actividad antimicrobiana del recubrimiento de nanopartículas de plata en NaCl en contacto con Salmonella.

Difusión en disco.

La figura 46 nos muestra el crecimiento de E. coli en contacto con NaCl+Ag, en el eje vertical tenemos el halo de inhibición (mm) y en eje horizontal las muestras que se probaron, teniéndose NaCl y el número de ensayada es la concentración de muestra siendo uno la de menor concentración y cinco la de mayor concentración.

Podemos observar en la gráfica A que en la muestra de NaCl no tenemos halo de inhibición, mientras que la Gentamicina presenta diez mm de halo, el antibiótico se usa como control positivo, lo que nos indica que la cepa es viable, también podemos observar que al aumentar la concentración de plata en el cloruro de sodio el halo de inhibición aumenta, desde 10mm en la muestra de menor concentración a 15 mm de halo en la muestra de mayor concentración.

En la gráfica B en la muestra de NaCl no tenemos halo de inhibición, mientras que la Gentamicina presenta diez mm de halo, el antibiótico se usa como control positivo, lo que nos indica que la cepa es viable, también podemos observar que al aumentar la concentración

de plata en el cloruro de sodio el halo de inhibición aumenta, desde 11 mm en la muestra de menor concentración a 15 mm de halo en la muestra de mayor concentración.

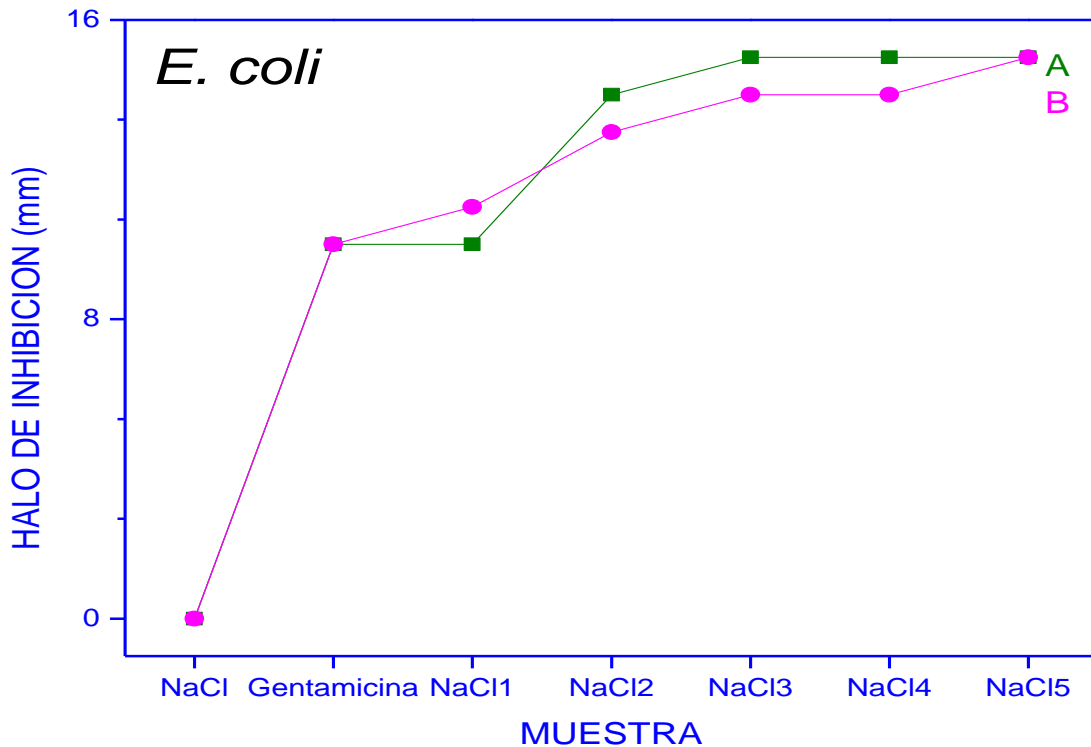


Figura 46.- Halo de inhibición en a) NaCl+Ag y b) NaCl+A g + Ajo a diferentes concentraciones

En la figura 47 que corresponde a Klebsiella en la muestra de NaCl no tenemos halo de inhibición, mientras que la Gentamicina presenta doce mm de halo, el antibiótico al igual que para el caso de E. coli se usa como control positivo, lo que nos indica que la cepa es viable, en este caso podemos observar que la muestra de menor concentración de plata tiene menor inhibición que el antibiótico, mostrando 10 mm de halo de inhibición, sin embargo al aumentar la concentración de plata en el cloruro de sodio el halo de inhibición aumenta, desde 10 mm en la muestra de menor concentración a 14 mm de halo en la muestra de mayor concentración.

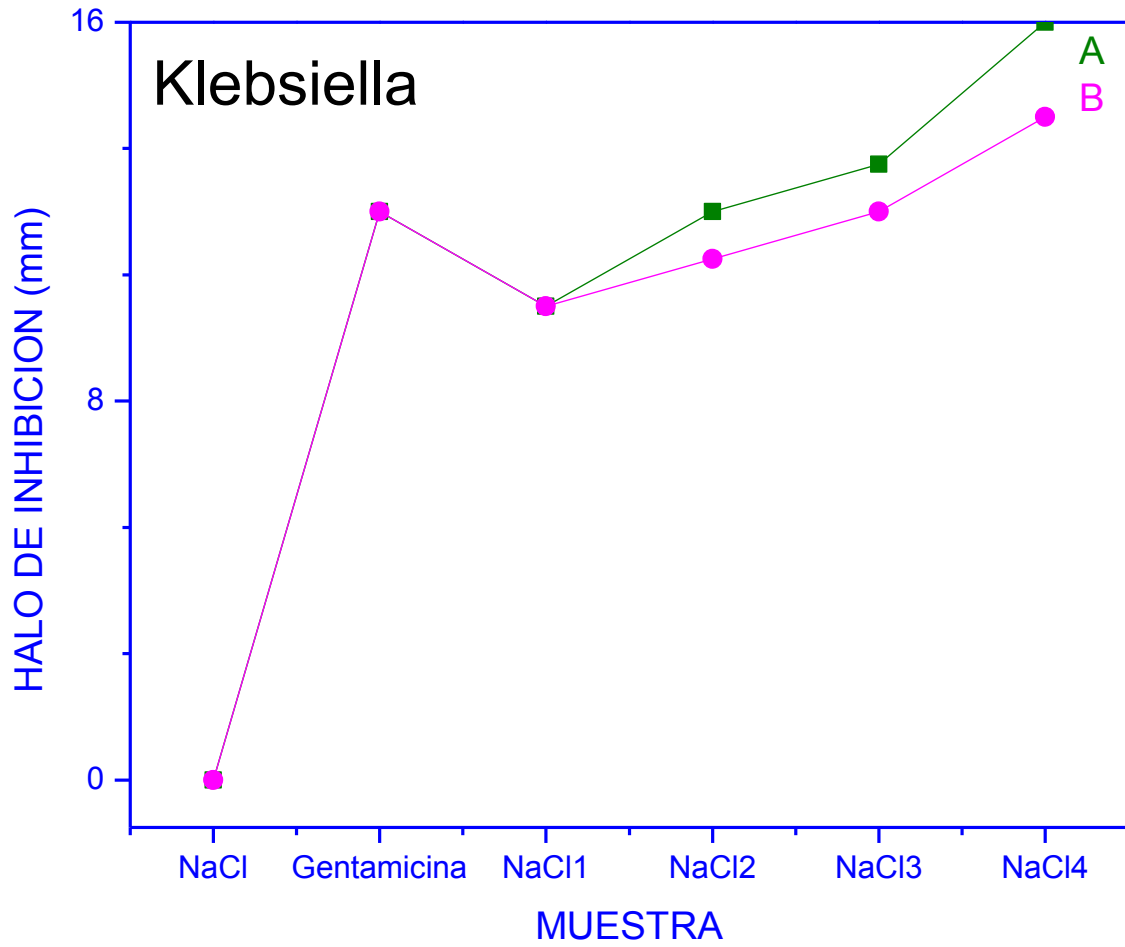


Figura 47.- Halo de inhibición en a) NaCl+Ag y b) NaCl+Ag + Ajo a diferentes concentraciones.


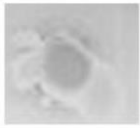
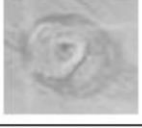
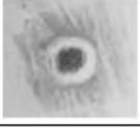

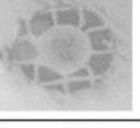
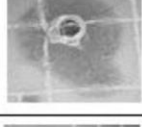
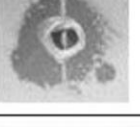


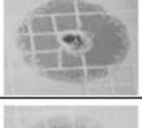
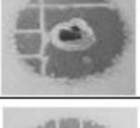
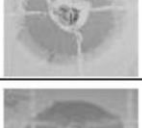
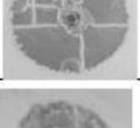
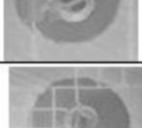
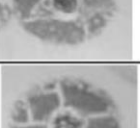
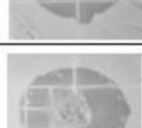
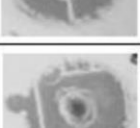
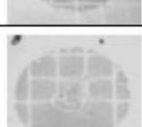

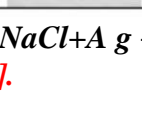
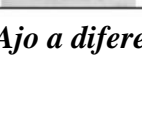
Sample	Inhibition ratio E.coli (mm)	Inhibition ratio Klebsiella (mm)	<i>E. Coli</i>	<i>Klebsiella</i>
NaCl	No inhibitor	No inhibitor		
NaCl Allium sativum	No inhibitor	No inhibitor		
Gentamicin	9	12		
1 Ag ⁺	13	10		
2 Ag ⁺	13	12		
3 Ag ⁺	14	13		
4 Ag ⁺	14	16		
1 AgNp	10	10		
2 AgNp	14	11		
3 AgNp	15	12		
4 AgNp	14	14		

Figura 48.- Halo de inhibición en; NaCl+Ag y NaCl+A g + Ajo a diferentes concentraciones [43].

V. CONCLUSIÓN

Se logró la síntesis de nanopartículas de plata en zeolita sintética A4, y en NaCl, en ambos casos con dimensiones nanométricas, de una manera económica y sencilla controlando variables microscópicas como son; molaridad, temperatura y tiempo de reacción.

Se estableció un método novedoso y atractivo que puede ser generalizado fácilmente para obtener gran variedad de iones metálicos alojados en diferentes matrices. Empleamos en una primera etapa, la capacidad de intercambio de la zeolita A4 para obtener el sistema NaCl-Ag. Esta síntesis puede efectuarse a temperatura ambiente y eliminar el resto de los componentes de la sal (nitrato o cloruro) fuente del ion metálico, brindando un producto final constituido únicamente por la red cristalina elegida y el ion metálico deseado.

Mediante métodos ecológicos, se logró la reducción de los iones plata alojados en el NaCl-Ag⁺, incorporando un agente reductor en este caso el extracto de la planta *Allium sativum*

Se logró observar plasmones de resonancia ubicados en; 197, 315, 415, 468 y 530 nm, en nanopartículas de plata alojadas en zeolita, así como en; 305, 359, 409, 459, 500, 600, 771 nm para nanopartículas de plata alojadas en NaCl. Estas señales representan las diferentes formas o tamaños.

Se logró integrar la zeolita-Ag y el NaCl-Ag a una pintura comercial para la elaboración de recubrimientos bactericidas.

La capacidad bactericida de los materiales Ag⁺ y nanopartículas de Ag estabilizados en matriz de NaCl, superó al radio de inhibición presentado por el control positivo (antibiótico gentamicina) frente a las bacterias *E. Coli* y *Klebsiella*.

El radio de inhibición en iones y nanopartículas de Ag es dependiente de la concentración empleada de AgNO₃. Las nanopartículas de plata presentaron una mejor efectividad frente a la bacteria *E. Coli*, al detectarse un mayor radio de inhibición. En contra parte los Ag⁺ estabilizados en NaCl presentaron un mejor resultado frente a la bacteria *Klebsiella*, al detectarse un radio de inhibición superior al presentado por las nanopartículas de plata.

Los resultados obtenidos facilitan el estudio in vivo de la capacidad antibiótica de iones y nanopartículas de Ag en una gran variedad de organismos. Así como el estudio de

posibles soluciones salinas fisiológicas con capacidad antibiótica que interfiera en una menor cantidad con las funciones normales del líquido plasmático en la sangre aplicable en diversos seres vivos.

VI. TRABAJO FUTURO

Elaboración de recubrimientos duros con propiedades bactericidas sobre superficies metálicas.

VII. BIBLIOGRAFÍA

- [1].- Andreas Otto, Sektion Physik der Universität München Lehrstuhl Zeitschrift für Physik 216, (1968) 398-410.
- [2].- Pankove I. Jacques. Optical processes in semiconductors. (1971) 34-86.
- [3].- A. Slistan-Grijalva, R. Herrera-Urbina, J.F. Rivas-Silva, M. Avalos-Borja, F.F. Castillon-Barraza, A. Posada-Amarillas. Physica E.27 (2005) 104–112.
- [4].- A. Slistan-Grijalva, R. Herrera-Urbina, J.F. Rivas-Silva, M. Avalos-Borja, F.F. Castillon-Barraza, A. Posada-Amarillas. Physica E.25 (2005) 438–448.
- [5].- Journal of Computational and Theoretical Nanoscience Vol.4(2007)231–238.
- [6].- N.S. Flores-López, J. Castro-Rosas, R. Ramírez-Bon, A. Mendoza-Córdova, E. Larios-Rodríguez, M. Flores-Acosta. Journal of Molecular Structure 1028 (2012) 110–115.
- [7].- Ramírez Rodríguez L.P. Estudio de propiedades ópticas de nanoestructuras metálicas con distintas geometrías mediante simulaciones numéricas. Tesis profesional Doctorado. (2014). 80-92
- [8].- Medina D. M. Propiedades bactericidas de la Plata alojada en las cavidades de Zeolita modificada contra Bacterias Gram positivas y Gram negativas. Tesis profesional. (2010). 7-11;14;32.
- [9].- Zhang Y. y col. Springer Science Business Media, 44(1) China. (2008).1-6.
- [10].- Hanna L. Karlsson, Pontus Cronholm, Johanna Gustafsson and Lennart Möller, Chem. Res. Toxicol., 21 (2008) 1726–1732
- [11].- Benedicte Trouiller, Ramune Reliene, Aya Westbrook, Parrisa Solaimani, and Robert H. Schiestl, Cancer Res 69 (2009) 8784–8789
- [12].- Rzigalinski BA, Strobl JS, Toxicol Appl Pharmacol. 238 (2009) 280-288.
- [13].- Foladori G, y col. Scientific collaboration in Nanotechnology. Scientific Electronic Library Online, 24(48), Mexico-U.S. (2011). 147-149.
- [14].- Bingsheng Yin, Houyi Ma, Shuyun Wang, Shenhao Chen, J. Phys. Chem. B 107 (2003) 8898–8904.
- [15].- Junjie Zhu, Suwen Liu, O. Palchik, Yuri Koltypin, A. Gedanken, Langmuir, 16 16 (2000) 6396–6399.
- [16].- S. Prathap Chandran, Minakshi Chaudhary, Renu Pasricha, Absar Ahmad, Murali Sastry Biotechnology Progress 22 (2006) 557-583.
- [17].- Yukiyasu Kashiwagi, Mari Yamamoto, Masami Nakamoto. Journal of Colloid and Interface Science 300 (2006) 169-175.
- [18].- Yang Kim and Karl Seff, Journal of the American Chemical Society 100 (1978) 175-180.

- [19].- Akira Ono, Shiqi Cao, Humika Togashi, Mitsuru Tashiro, Takashi Fujimoto, Tomoya Machinami, Shuji Oda, Yoko Miyake, Itaru Okamoto and Yoshiyuki Tanaka *Chem. Commun.*, 39 (2008) 4825–4827
- [20].- Paul Mulvaney and Arnim Henglein. *Chemical Physics Letters*. 168 (1990) 391-394.
- [21].- Yitzhak Apeloig, Amnon Stanger *J. Am. Chem. Soc.* 107 (9), (1985), 2806–2807.
- [22].- Akira Sekiguchi, Yasuyuki Murakami, Norihisa Fukaya, Yoshio Kabe *Chemistry Letters* 33 (2004) 530-531.
- [23].- José Rubén Morones, José Luis Elechiguerra, Alejandra Camacho, Katherine Holt, Juan B Kouri, José Tapia Ramírez and Miguel José Yacaman. *Nanotechnology* 16 (2005) 2346–2353
- [24].- P. D. Bragg And D. J. Ruin, *CAN. J. Microbiol.* 20 (1974) 883-889
- [25].- L. P. T. M. Zevenhuizen, J. Dolfing, E. J. Eshuis, and Ineke J. Scholten-Koerselman. *Microbial Ecology* 5 (1979) 139-146.
- [26].- Yang Kim and Karl Seff, *Journal of the American Chemical Society*
- [27].- Enrique Navarro, Flavio Piccapietra, Bettina Wagner, Fabio Marconi, Ralf Kaegi, Niksa Odzak, Laura Sigg and Renata Behra. *Environ Sci Technol* 42 (2008) 8959–8964.
- [28].- Shibani Basu, Priyankar Maji, Jhuma Ganguly, *Applied Nanoscience* 6 (2016) 1-5
- [29].- Vivek Dhand, L. Soumya, S. Bharadwaj, Shilpa Chakra, Deepika Bhatt, B. Sreedhar, *Materials Science and Engineering*. 58 (2016) 36-43.
- [30].- Fang Luo, Die Yang, Zuliang Chen, Mallavarapu Megharaj, Ravendra Naidu, *Journal of Hazardous Materials* 303 (2016) 145-153.
- [31].- Jae Yong Song, Beom Soo Kim, *Bioprocess Biosyst Eng* 32 (2009) 79–84.
- [32].- Linda Böhmert, Matthias Girod, Ulf Hansen, Ronald Maul, Patrick Knappe, Birgit Niemann, Steffen M. Weidner, Andreas F. Thünemann, Alfonso Lampen, *Nanotoxicology*, 8 (2014) 631–642.
- [33].- Praful Jani, Gavin W. Halbert, John Lancridge, Alexander T. Florence, *J. Pharm. Pharmacol.* 42 (1990) 821-826.
- [34].- M. Fondevila, R. Herrera, M.C. Casallas, L. Abecia, J.J. Ducha, *Animal Feed Science and Technology* 150 (2009) 259-269
- [35].- García J.A. y col. *Métodos básicos para el estudio de la sensibilidad a los antimicrobianos, Procedimientos en Microbiología Clínica, España.* (2013).
- [36].- Pedrique M. *Determinación de la sensibilidad de las bacterias a los antibióticos, Universidad Central de Venezuela. Venezuela.* (2002).
- [37].- Malbrán C.G. *Manual de procedimientos para la determinación de la sensibilidad a los antimicrobianos en bacterias aisladas de humanos, Instituto Nacional De Enfermedades Infecciosas. Argentina* (2001).

- [38].- M. Flores-Acosta, R. Pérez-Salas, R. Aceves, M. Sotelo-Lerma, R. Ramírez-Bon. *Solid State Communications*. 136 (2005) 567-571.
- [39].- L.B. Gulina, G. Korotcenkov, B.K. Cho, S.H. Han, V.P. Tolstoy, J. Mater. Sci. 46 (2011) 4555
- [40].- *E. Bright Wilson, Jr. J.C. Decius and Paul C. Cross* Molecular Vibrations: The Theory of Infrared and Raman Vibrational Spectra. Ed. Dover Publications Inc. New York, (1980)
- [41].- *Jiliang He, Yong Ba, Christopher I. Ratcliffe, John A. Ripmeester, Denno D. Klug, John S. Tse and Keith F. Preston*. Encapsulation of Silicon Nanoclusters in Zeolite Y. *J. Am. Chem. Soc.* 120, (1998). 10697-10705
- [42].- *Yipeng Sun, Encai Hao, Xi Zhang, Bai Yong, Jiacong Shen, Lifeng Chi and Harald Fuchs*. Buildup of Composite Films Containing TiO₂/PbS Nanoparticles and Polyelectrolytes Based on Electrostatic Interaction. *Langmuir* 13(1997) 5168-5174
- [43].- N.S. Flores-López, M. Cortez-Valadez, G.M. Moreno-Ibarra, E. Larios-Rodríguez, E.I. Torres-Flores, Y. Delgado-Beleño, C.E. Martínez-Nuñez, L.P. Ramírez-Rodríguez, H. Arizpe-Chávez, J. Castro-Rosas, R. Ramírez-Bon, M. Flores-Acosta. *Physica E* 84 (2016) 482-488
- [44].- García J.A. y col. Métodos básicos para el estudio de la sensibilidad a los antimicrobianos, *Procedimientos en Microbiología Clínica*, España. (2013).
- [45].- Zhang Y. y col. Antibacterial activity of silver-loaded zeolite A prepared by a fast microwave-loading method. *Springer Science Business Media*, 44 (1), China. (2008). 1-6.
- [46].- León E. Síntesis y caracterización de nanopartículas de Pb y PbSe en matriz zeolita. Tesis profesional, México. 20. (2009).
- [47].- Centro de Investigaciones en Materiales Avanzados ,S. C. CIMAV. Laboratorio de Rayos X, México(2015).
- [48].- Moulder J. F., W. F. Stickle, P. E. Sobol, and K. Bomben, J. Chastain, editor, Perkin-Elmer Corporation *Physical Electronics*, (1992) (2nd edition).
- [49].- Nuri N. Mohsenin. Gordon and Breach. *Electromagnetic Radiation Properties of Foods and Agricultural Products*. Science Publishers, Inc. New York (1990).
- [50].- Davies, A.M. y A. Grant. Review: Near infra-red analysis of food. *Int. J. Food Sci. Technol*, 22191-207 (1987).
- [51].- Universidad Politécnica de Valencia, *Microscopía Electrónica de Transmisión*. Valencia (2015).



Silver nanoparticles and silver ions stabilized in NaCl nanocrystals

N.S. Flores-López^a, M. Cortez-Valadez^{b,*}, G.M. Moreno-Ibarra^c, E. Larios-Rodríguez^d,
E.I. Torres-Flores^c, Y. Delgado-Beleño^a, C.E. Martínez-Nuñez^a, L.P. Ramírez-Rodríguez^e,
H. Arizpe-Chávez^a, J. Castro-Rosas^f, R. Ramirez-Bon^g, M. Flores-Acosta^a

^a Departamento de Investigación en Física, Universidad de Sonora, Apdo. Postal 5-88, 83190 Hermosillo, Sonora, Mexico

^b CONACYT - Departamento de Investigación en Física, Universidad de Sonora, Apdo. Postal 5-88, 83190 Hermosillo, Sonora, Mexico

^c Departamento de Ciencias Químico Biológicas, Universidad de Sonora, Apdo. Postal 5-88, 83190, Hermosillo, Sonora, Mexico

^d Departamento de Ingeniería Química y Metalurgia, Universidad de Sonora, Rosales y Luis Encinas S/N, Hermosillo, Sonora, Mexico

^e Departamento de Física, Universidad de Sonora, Apdo. Postal 5-88, 83190, Hermosillo, Sonora, Mexico

^f Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Centro de Investigaciones Químicas Carretera Pachuca, Tulancingo Km 4.5, Mineral de la Reforma, Hidalgo CP 42183, Mexico

^g Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del I.P.N, Unidad Querétaro, Apdo. Postal 1-798, 76001 Querétaro, Qro, Mexico

HIGHLIGHTS

- Ag nanoparticles stabilized in NaCl nanocrystals matrix.
- Comparative antibacterial activity Ag nanoparticles vs Ag⁺.
- Antibacterial activity of Ag⁺ ions stabilized in NaCl nanocrystals.
- Surface Plasmon Resonance in Ag nanoparticles.

ARTICLE INFO

Article history:

Received 9 May 2016

Received in revised form

16 June 2016

Accepted 12 July 2016

Available online 13 July 2016

Keywords:

Ag nanoparticles, Ag⁺ stabilized

Green synthesis

Ag⁺ antibacterial activity

AgNp antibacterial activity

ABSTRACT

This study presents a two-step synthesis of nanoparticles and the stabilization process of Ag ions in the matrix of NaCl nanocrystals. Ag⁺ ions are incorporated to NaCl with a new and attractive method that can be easily used for the different types of alkaline halides. The nanoparticles with predominant size found between 10 and 15 nm were stabilized on the surface and/or interior of NaCl nanocrystals using, in the first stages, the ionic-exchange property of zeolite A4. The optical properties of the materials were characterized through optical absorption, leading to well defined absorption bands located in the wave length values between 217–275 nm and 350–770 nm approximately, for Ag⁺ and AgNp, respectively. The antibacterial property of Ag ions and nanoparticles stabilized in NaCl was analyzed against gram-negative *Escherichia Coli* and *Klebsiella* bacteria. In order to quantify the antibacterial effect of Ag ions and nanoparticles the inhibition ratio was used as a parameter on the bacteria colonies grown in culture medium by conventional methods. Ag⁺ ions that were stabilized in NaCl nanocrystals show a mayor inhibition ratio in contact with *Klebsiella* bacteria, conversely Ag nanoparticles showed better results in contact with *E. coli*.

© 2016 Published by Elsevier B.V.

1. Introduction

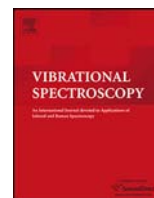
In recent years, studies in silver nanostructures have reached the first places as nanomaterial with antibacterial applications. With this, they stand out from other nanostructured materials, which can represent severe damages to human beings and plants.

* Corresponding author.

E-mail addresses: jose.cortez@unison.mx, manuelcortez@live.com (M. Cortez-Valadez).

[1–3]. There are several synthesis methods of silver nanoparticles such as: electrochemical [4], sonochemical synthesis [5], green synthesis [6], thermolysis [7] etc. There are fewer methods that are used for the stabilization of silver ions (Ag⁺) such as: zeolite ion exchange, DNA duplexes, high energy electron pulse, etc. [8–10]. More common methods on ion stabilization of organic molecules are known for their content in Carbenium [11] and Silylium [12].

Studies in the literature report the analysis of the antibacterial properties of metallic ions in aqueous solution with salts from diverse metals [13–15]. Consequently, a system with single metallic ions in aqueous solution is obtained, capable of interacting



Short communication

Raman scattering and optical properties of lithium nanoparticles obtained by green synthesis



Ramón A.B. Álvarez^a, M. Cortez-Valadez^{a,*}, R. Britto-Hurtado^a, L. Oscar Neira Bueno^b, N.S. Flores-Lopez^a, A.R. Hernández-Martínez^c, R. Gámez-Corrales^d, R. Vargas-Ortiz^e, J.-G. Bocarando-Chacon^f, H. Arizpe-Chavez^a, M. Flores-Acosta^a

^a Centro de Investigación en Física, Universidad de Sonora, Apdo. Postal 5-88, 83190 Hermosillo, Sonora, Mexico

^b Grupo de Espectroscopia y Laser, Universidad Popular del Cesar, C.P. 2503 Valledupar, Cesar, Colombia

^c Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada (CFATA), Universidad Nacional Autónoma de México, Campus Juriquilla, Blvd. Juriquilla 3000 Juriquilla, Querétaro, Mexico

^d Departamento de Física, Universidad de Sonora, Apdo. Postal # 130, Hermosillo, Sonora 83000, Mexico

^e Universidad Autónoma de Sinaloa, Facultad de Ingeniería Mochis, Ciudad Universitaria, C.P. 81223, Los Mochis, Sinaloa, Mexico

^f Universidad Tecnológica de Querétaro, UTEQ, Avenida Pie de la Cuesta # 2501, C.P. 76148 Querétaro, Mexico

ARTICLE INFO

Article history:

Received 15 September 2014

Received in revised form 2 February 2015

Accepted 2 February 2015

Available online 3 February 2015

Keywords:

Lithium nanoparticles

Radial breathing modes

Raman in metal nanoparticles

DFT approximations

Green synthesis

ABSTRACT

The first report on lithium nanoparticles synthesized experimentally is presented. The nanoparticles were obtained using the extract of *Opuntia ficus-indica* through “green synthesis”. The optical, structural and vibrational properties were studied through optical absorption, TEM microscopy and Raman spectroscopy. The particles show a size of approximately 5 nm. The absorption bands were found at 315 and 415 nm in the samples after the synthesis of the nanoparticles. One Raman band was detected at around 280 cm^{-1} . Several levels of approximation of the density functional theory and the Hartree–Fock method on the structural and vibrational study of the lithium clusters ($\text{Li}_n, n = 2\text{--}18$) are incorporated. A radial breathing mode (RMB) type Raman mode was found for the case Li_n ($n > 3$) in the predicted Raman spectrum. This mode shows the highest relative intensity for each case, and a shift to lower wavenumbers when the amount of atoms in the cluster increases.

© 2015 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Lithium seems to be the appropriate and irreplaceable element for the improvement of electronic devices such as long-lasting rechargeable batteries. Currently, the development of the nanometric material and nanostructured material sciences, has led to a number of studies that have been focused on developing interactions of lithium with nanometric materials containing: aluminium, titanium, iron, and cobalt [1–4]. This was done with the objective of improving their electrical and electrochemical properties, among others. Mainly by contributing to the efficiency of the fast charging capacity as shown by Hwang et al., who used nanoparticles of nickel oxide [5]. Another results show that Silicon nano-spheres cathodes contribute to the durability of lithium rechargeable batteries.

Other important advantages of metallic nanoparticles are their application in catalysis, fuel cells, optical devices, biomedical use, among others [6–9]. Since these properties regularly depend on the size and morphology of the nanoparticles, it is important to find an effective and low-cost synthesis method. The “green” synthesis with the plant *Opuntia ficus-indica* (*Ofi*) has succeeded for synthesize and stabilize several types of crystalline and amorphous metallic nanoparticles [10–12]. In addition to this, the see-through property of this extract allows the detection of changes in the colour-scheme spectrum, which is visible after the synthesis of the nanoparticles. This facilitates the immediate detection of colloidal nanoparticles in the sample. Consequently, the absorption bands in UV–vis spectrum are detected allowing the study of the plasmonic properties of the nanoparticles. Raman spectroscopy is other technique widely used in the characterization of nanoparticles. This technique facilitates the identification at level of single molecule of materials in the samples [13]. Because of this, Raman spectroscopy is a characterization sensitive to the size [12] and morphology [14] of nanoparticles. The results of our group show evidence of RMB in small metallic nanoparticles [15].

* Corresponding author.

E-mail addresses: manuelcortez@live.com, jose.cortez@unison.mx (M. Cortez-Valadez).

In situ surface-enhanced Raman spectroscopy effect in zeolite due to Ag_2Se quantum dots

C. E. Martínez-Nuñez · M. Cortez-Valadez · Y. Delgado-Beleño · N. S. Flores-López ·
J. F. Román-Zamorano · J. Flores-Valenzuela · M. Flores-Acosta

Received: 21 June 2016 / Accepted: 26 December 2016
© Springer Science+Business Media Dordrecht 2017

Abstract This study shows the presence of surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS) effect caused by Ag_2Se quantum dots embedded in the zeolite matrix. The quantum dots that were synthesised and stabilised in the matrix of F9-NaX zeolite show a size of 5 nm and a quasi-spherical morphology. The calculated interplanar distances confirm the presence of quantum dots in cubic phase Im-m. We suppose that the in situ SERS effect in the material is caused by chemical-

enhancement mechanism (CEM). The density functional theory (DFT) is undertaken to corroborate our hypothesis. The structure $\text{H}_8\text{Si}_8\text{Al}_8\text{O}_{12}$ represents the zeolite cavity unit, and small clusters of $(\text{Ag}_2\text{Se})_n$ represent the quantum dots. Both structures interact in the cavity to obtain the local minimum of the potential energy surface, leading to new molecular orbitals. After the analysis of the predicted Raman spectrum, the Raman bands increase significantly, agreeing with the experimental results at low wavenumbers in F9-NaX zeolite.

Electronic supplementary material The online version of this article (doi:10.1007/s11051-016-3725-2) contains supplementary material, which is available to authorized users.

Keywords SERS in zeolite · Chemical-enhancement mechanism in quantum dots · DFT SERS calculations

C. E. Martínez-Nuñez · Y. Delgado-Beleño ·
N. S. Flores-López · M. Flores-Acosta
Departamento de Investigación en Física, Universidad de Sonora,
Apdo. Postal 5-88, 83190 Hermosillo, Sonora, Mexico

M. Cortez-Valadez (✉)
CONACYT-Departamento de Investigación en Física,
Universidad de Sonora, Apdo. Postal 5-88, 83190 Hermosillo,
Sonora, Mexico
e-mail: jose.cortez@unison.mx

M. Cortez-Valadez
e-mail: manuelcortez@live.com

J. F. Román-Zamorano
Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en
Electroquímica, Parque Tecnológico Querétaro Sanfandila, Pedro
Escobedo, CP 76703 Querétaro, Mexico

J. Flores-Valenzuela
Universidad Autónoma de Sinaloa, Fuente de Poseidón y Pról.
Ángel Flores, S.N., Frac. Las Fuentes, C.U., CP 81223 Los
Mochis, Sinaloa, Mexico

Introduction

Surface-enhanced Raman scattering (SERS) effect consists in the increase of the inelastic diffusion process (Raman effect) by molecules absorbed on a nanostructured metallic surface (Requena and Zúñiga 2005). This process alters the emission intensity of the excited states of molecules absorbed on the surface, facilitating the study of vibrational modes that would be difficult to perform otherwise (García-Vidal and Pendry 1996). Thus, SERS has been widely used in the past years to obtain information from biological molecular structures; additionally, it is considered to be a potential detector of traces of bacteria and viruses (Shanmukh et al. 2006), a characteristic that will make this process an important tool for human health preservation. The use of surfaces prepared adequately is also useful, and it has been adopted for more efficient