



BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA

FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICO MATEMÁTICAS

**“Caracterización de nanopartículas de
sílice (SiO_2) sintetizadas por el método
de Stöber”**

TESIS

PRESENTADA AL COLEGIO DE FÍSICA
COMO REQUISITO PARCIAL PARA LA OBTENCIÓN DEL
GRADO DE

Licenciado en Física Aplicada

PRESENTA
Castellanos Posadas Arturo Agustín

DIRECTORES DE TESIS
Dr. Márquez Beltrán Cesar
Dr. Ricardo Chávez José Luis

Puebla Pue.
Diciembre de 2024

Caracterización de nanopartículas de sílice (SiO_2) sintetizadas por el método de Stöber.

Castellanos Posadas Arturo Agustín

COMITÉ

Dr. Toledo Solano Miller
Presidente

Dr. Ricardo Chávez José Luis
Secretario

Dr. Sáñez Mora Enrique
Vocal

Dr. Gervacio Arciniega José Juan
Suplente

Dr. Márquez Beltrán Cesar
Asesor

Dr. Ricardo Chávez José Luis
Asesor

16 de diciembre de 2024

DEDICATORIA

*a Arturo Agustín Castellanos Posadas,
mi mayor enemigo, con la adhesión,
la simpatía y el afecto de
Arturo Agustín Castellanos Posadas*

Agradecimientos

Mi más sincera y profunda gratitud a mis padres, que me dieron todo lo necesario no solo para la realización de este trabajo, si no por todo su apoyo que me han otorgado desde que tengo memoria. En recompensa a cuanto los hice sufrir, esta tesis es para ellos.

A mi asesor Dr. Cesar Márquez por su paciencia infinita y estímulo a terminar esta tesis. Por el tiempo dedicado y los conocimientos impartidos como maestro, como tutor de este proyecto y como persona.

A mi asesor Dr. José Ricardo por su ayuda en la parte final de esta tesis.

Agradezco a Iván Peña, por su amistad y sus enseñanzas que sin duda fueron pilares para la realización de esta tesis.

A mis maestros que tuve durante el transcurso de la licenciatura, que aunque ya no recuerdo sus nombre, no olvido sus enseñanzas.

A todo el personal de los laboratorios del IFUAP, que me apoyaron con los recursos necesarios para el proceso experimental de este trabajo.

Por ultimo pero no por eso menos importante a mis amigos y compañeros, por todos esos momentos que pasamos juntos durante la licenciatura y que sin duda fueron parte importante en mi formación. A Tishbe y Valeria, como recuerdo de los años que pasamos, si llegasen a leer esto en algún lugar remoto, comprendan que siempre las recordare.

Índice general

Resumen	11
Introducción	13
1. Metodología del método de Stöber	17
1.1. Introducción al método de Stöber	17
1.1.1. Arriba hacia abajo	18
1.1.2. Abajo hacia arriba	18
1.2. Método de Stöber	20
1.2.1. Hidrólisis	20
1.2.2. Condensación	21
1.2.3. Crecimiento	21
1.3. Elaboración de las nanopartículas	21
2. Técnicas de caracterización	25
2.1. Espectroscopia UV-VIS	25
2.1.1. Ley de Lambert-Beer	26
2.1.2. Metodología	28
2.2. Potencial Z	28
2.2.1. Electroforesis	30
2.2.2. Velocimetría láser Doppler	31
2.2.3. Metodología	32
2.3. Dispersión de luz dinámica	33
2.3.1. Metodología	38
3. Resultados y discusión	41
3.1. Tamaño de partículas	41
3.2. Potencial Z	45
3.3. Espectroscopia UV-VIS	47
Conclusiones	49

Índice de figuras

1.	Dimensiones de una partícula	15
1.1.	Métodos de síntesis de nanoparticulas	17
1.2.	Mecanismo de Hidrólisis	20
1.3.	Mecanismo de Condensación	21
1.4.	síntesis de las nanopartículas	22
1.5.	Centrifugadora HERMLE Z36HK	22
1.6.	Muestras SiO_2 ; I)5mM, II)6mM, III)7mM	23
2.1.	Espectro electromagnético	25
2.2.	diferencia entre niveles de energía	26
2.3.	Esquema de la interacción electromagnética con las moléculas	26
2.4.	Relación entre los niveles de energía y longitud de onda	27
2.5.	Esquema UV-VIS	28
2.6.	Esquema de la concentración iónica y la diferencia de potencial en función de la distancia	29
2.7.	Variación del potencial Z respecto al pH	30
2.8.	Aproximacion Hückel y Smoluchowski	31
2.9.	Velocimetria láser Doppler	32
2.10.	celda capilar usada en el equipo Zetasizer Nano ZS90	33
2.11.	esquema del método Potencial Z	33
2.12.	Dispersión de Rayleigh	34
2.13.	Relación entre la velocidad y el tamaño	34
2.14.	Patrón de Speckle	35
2.15.	Esquema de la detección del patrón de speckle	35
2.16.	Creación de la gráfica de correlación.	36
2.17.	Función de correlación temporal	37
2.18.	función de correlación temporal respecto al tamaño	38
2.19.	Equipo Zetasizer Nano ZS90	38
2.20.	Esquema de la técnica DLS	39
3.1.	Gráfica de correlación (5mM)	41
3.2.	Gráfica de correlación (6mM)	42
3.3.	Gráfica de correlación (7mM)	42
3.4.	Distribución de tamaño por intensidad (5mM)	43
3.5.	Distribución de tamaño por intensidad (6mM)	44
3.6.	Distribución de tamaño por intensidad (7mM)	44
3.7.	Potencial Z (5mM)	45

3.8. Potencial Z (6mM)	46
3.9. Potencial Z (7mM)	46
3.10. UV-VIS	47
3.11. Gráfica Tauc	48

Resumen

En este trabajo de tesis se llevó a cabo un método de síntesis Sol-Gel llamado método de Stöber, el cual permite sintetizar materiales de alta pureza con el fin de obtener partículas nanoestructuradas de dióxido de silicio (SiO_2), con una distribución de tamaño entre los 100nm y 200nm; posteriormente se procedió a caracterizar dichos nanosistemas mediante el uso de tres técnicas de caracterización, como lo son: I). – espectrofotometría UV-VIS, una técnica muy útil para conocer el espectro de absorción del material debido a la interacción de las nanopartículas con la radiación electromagnética, dicha técnica nos dará información para estimar la energía de banda prohibida por medio del método de la grafica de Tauc; II). – potencial Z, esta técnica nos da información acerca de la carga superficial de las partículas de SiO_2 , también nos da información útil para la descripción sobre la estabilidad coloidal del sistema; III). – dispersión de luz dinámica (DLS), es comúnmente utilizada para conocer la distribución de tamaños de las nanopartículas, siendo de suma importancia en el control preciso del tamaño que depende del proceso de síntesis.

El tamaño promedio obtenido de las nanopartículas fue de 164nm con una desviación estándar promedio de 1.57nm. La carga superficial promedio fue de -32mV a un ph neutro con una desviación estándar promedio de 5mV, estos valores nos dan una estabilidad moderada en el sistema coloidal. El máximo de absorción de las nanopartículas fue de 350nm.

Contenido de la tesis

Este trabajo de tesis consta de cuatro capítulos

- En capítulo uno se presentan los fundamentos de las nanopartículas, en el cual se exponen algunas aplicaciones, sus diferentes clasificaciones, y los métodos más importantes de síntesis.
- En el capítulo dos, se especifica el método que se utilizó para la síntesis de las nanopartículas, así como los métodos que se usaron para la caracterización de las nanopartículas, con el fin de caracterizar su tamaño, su carga y su interacción con la radiación electromagnética.
- En el capítulo tres, metodología, se especifican los materiales utilizados, el procedimiento detallado que se siguió para la síntesis y el funcionamiento de cada uno de los equipos experimentales usados para la caracterización de las nanopartículas.
- Finalmente, en el capítulo cuatro, se exponen, se analizan y discuten los resultados obtenidos, dando una conclusión general al trabajo de tesis.

Introducción

El gran avance de la nanociencia en los últimos años ha traído por consecuencia un gran número de aplicaciones en diferentes campos tales como en optoelectrónica, biotecnología y medicina. Debido a esto, es necesario buscar alternativas más sencillas y económicas para el desarrollo de materiales nanoestructurados por medio de novedosos métodos de síntesis fisicoquímicos, una vez obtenido los sistemas nanoestructurados deseados, se busca entonces, tener una mejor comprensión de los comportamientos ópticos, estructurales, eléctricos y magnéticos en escalas cercanas a las atómicas por medio de estudios teóricos y experimentales, en cuanto se conozcan y se puedan controlar las características de los nanosistemas producidos por estos nuevos métodos, claramente los principales objetivos serían las aplicaciones de dichos nanosistemas en diferentes ramas tecnológicas. Las nanopartículas (NPs) se han utilizado indirectamente desde hace cientos de años en la coloración de vidrio y cerámica[1]. Actualmente con el desarrollo de la nanociencia y la nanotecnología, ciertas investigaciones van enfocadas en el desarrollo de novedosos métodos en la síntesis de NPs con diferentes formas geométricas junto con estudios sobre sus propiedades, así como en diferentes aplicaciones y problemas de interés, algunos ejemplos son aquellos relacionados con el desarrollo de transistores cada vez más pequeños (decenas de nanómetros), en la elaboración de cosméticos por medio de la fabricación de liposomas o nanocapsulas huecas que contienen en su interior moléculas activas para el cuidado de la piel, en la remediación de agua contaminada por medio de la aplicación de filtros compuestos por nanopartículas que puedan absorber y degradar material orgánico, y en el desarrollo de novedosos nano-dispositivos aplicados como sensores de diagnóstico médico (glucosa, colesterol, etc.) por medio del efecto SERS, etc[2]. Por estas razones es muy importante comprender sus propiedades físicas que eventualmente puedan ser utilizadas en futuras aplicaciones.

Una nanopartícula es un material tan diminuto que resulta imposible ser visto a simple vista e incluso con microscopios ópticos tradicionales. Debido a su tamaño extremadamente pequeño, estos materiales presentan propiedades únicas que difieren de sus contrapartes macroscópicas, lo que los hace muy relevantes en diversas aplicaciones tecnológicas, especialmente en los campos de la electrónica, la óptica y la biomedicina.

La ciencia dedicada a la síntesis, caracterización y aplicación de nanopartículas se conoce como nanotecnología. Con el avance de estas tecnologías, investigadores de todo el mundo pueden crear y manipular estas estructuras, obteniendo materiales con propiedades innovadoras que podrían tener un gran impacto tanto social como económico a nivel global.

Es un hecho que hoy en día la tecnología progresa prestamente, hace menos de medio siglo se empezó a hablar de nanotecnología, Eric Drexler fue el pionero en acuñar este término en su libro “motores de la creación: la llegada de la era de la nanotecnología” publicado en 1986 [3], quien fue inspirado por Richard Feynman, al hablar de las posibilidades tecnológicas que tendrían

materiales del orden de nanómetros, aunque la nanotecnología es un campo relativamente nuevo, los materiales nanométricos ya se utilizaban en nuestras vidas; Durante la Edad Media y el Renacimiento, se empleaba un polvo muy fino compuesto de nanopartículas de oro, plata y cobre, este polvo se usaba para crear cerámica fina y los grandes vitrales de las catedrales, proporcionando colores brillantes y efectos ópticos únicos[1].

Aunque todavía es mucho lo que falta por descubrir y entender en materiales nanoestructurados, los alcances logrados actualmente prometen brindar una oportunidad para el desarrollo de tecnologías autosustentables, más eficientes y ecológicamente positivas al medio ambiente.

Nanopartículas

En nuestra vida diaria cada vez más nos encontramos con productos que integran partes de orden nanométrico, como los circuitos integrados en todas las computadoras y teléfonos móviles, en la industria textil las prendas de vestir son recubiertas con nanopartículas que mejoran considerablemente la resistencia y a la vez les dan una propiedad hidrofóbica, la cual repele manchas de vino, café, fruta, etc. También podemos encontrar nanotecnología en el área de la construcción mediante pintura con nanopartículas, la cual protege la fachada de la radiación ultravioleta y da una protección anti-grafiti, impidiendo que la pintura penetre en la pared haciendo que sea mucho más fácil eliminar el grafiti sin el uso de químicos abrasivos. Estos serían unos pocos ejemplos de los inmensos beneficios del uso de nanotecnologías en nuestra vida diaria[4].

Pero esto no siempre fue así, el 29 de diciembre de 1959, el físico Richard Feynmann dio una plática “hay mucho espacio en el fondo” en la reunión anual de la American Physical Society[5], reflexionando sobre los alcances del desarrollo de la nanotecnología demostrando con leyes físicas conocidas que la nanotecnología era posible, en una época en la cual aún estaba muy lejos poder obtener materiales en esas escalas.

Las propiedades de los nanomateriales dependen en gran medida en cómo se comportan los electrones y como están ordenados los átomos, ya que el movimiento de los electrones está limitado por las dimensiones, por consiguiente, si podemos reducir el tamaño del material podremos modificar sus propiedades, si es posible sintetizar nanomateriales de cualquier forma y tamaño, podemos diseñar materiales con propiedades deseadas.

Clasificación

Los nanomateriales presentan una amplia variedad en cuanto a su forma, composición química y su procedencia. Por esta razón, es fundamental clasificarlos adecuadamente, ya que existe una gran diversidad de nanopartículas, esta clasificación no solo nos permite entender mejor sus propiedades, sino que también facilita su aplicación en diferentes campos al conocer las características específicas de cada tipo de nanopartícula.

Clasificación por dimensiones

Los nanomateriales pueden adoptar una amplia variedad de formas, como esféricas, cilíndricas, tubulares y elipsoidales, entre otras. Cada una de estas morfologías es crucial para obtener las propiedades deseadas, especialmente en aplicaciones ópticas y en la fabricación de dispositivos magnéticos. Estos nanomateriales se clasifican en cuatro grupos, según las dimensiones de la nanoestructura. Las nanopartículas cero dimensionales (0D) tienen las tres dimensiones (X, Y, Z) menores a 100 nm. Las unidimensionales (1D) tienen dos dimensiones menores a 100 nm, en esta podemos encontrar nanotubos y nanofibras. Las bidimensionales (2D) tienen una dimensión menor a 100 nm, como las monocapas y los nanorecubrimientos. Finalmente, las tridimensionales (3D) no tienen ninguna dimensión menor a 100 nm, como los materiales nanoestructurados y los policristales. Esta clasificación es esencial para entender mejor sus propiedades y aplicaciones potenciales en diversos campos, permitiendo el desarrollo de tecnologías innovadoras que aprovechen al máximo las características únicas de cada tipo de nanomaterial[6].

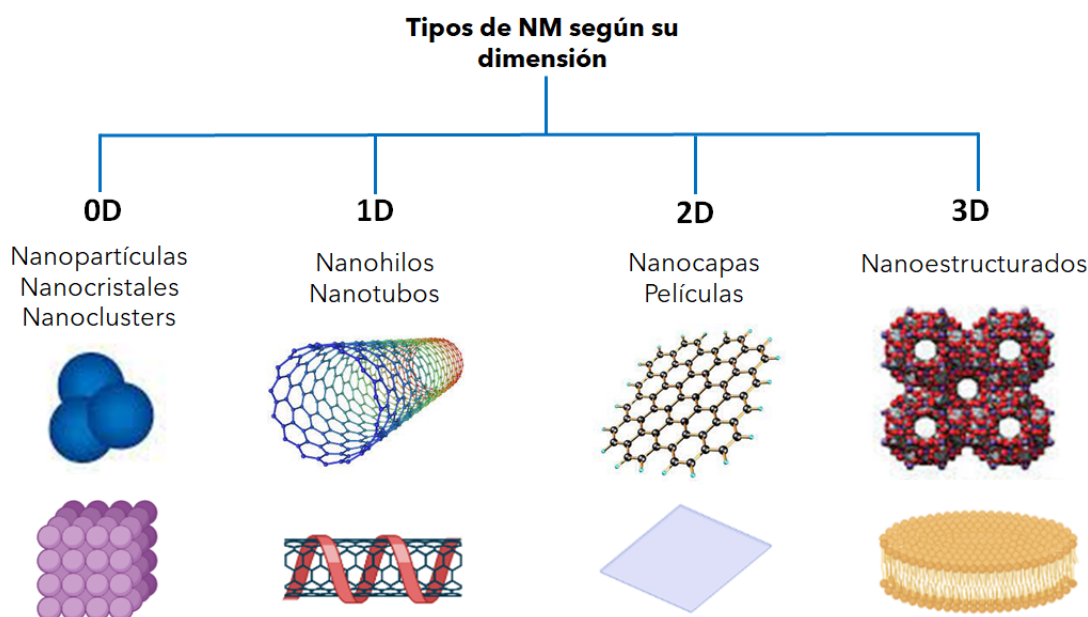


Figura 1: Dimensiones de una partícula

Clasificación por su composición

Esta clasificación es relativamente sencilla, dividiéndolos en dos categorías principales: orgánicos e inorgánicos. En la categoría de nanomateriales orgánicos, encontramos nanotubos de carbono, coloides orgánicos, lípidos, proteínas y grafeno, entre otros. Por otro lado, los nanomateriales inorgánicos incluyen nanocristales, nanopartículas metálicas, nanoarcillas, puntos cuánticos (quantum dots), etc[7].

Otra clasificación está basada por los materiales que las componen, siendo cuatro tipos generales:

Nanopartículas de base de carbón

Generalmente estas nanopartículas adoptan formas esféricas, elipsoidales o tubulares. Cuyas propiedades destacadas son un peso reducido, una mayor dureza, una gran elasticidad y una excelente conductividad eléctrica.

Nanopartículas de base metálica

Estas consisten en tres tipos de nanopartículas: puntos cuánticos (quantum dots), nanopartículas de oro o plata, y nanopartículas de metales reactivos como el dióxido de titanio.

Dendrimeros

Estas nanopartículas son polímeros a escala nanométrica que se construyen en forma de árbol. Las ramas pueden ser diseñadas para cumplir funciones específicas, lo que permite obtener nanopartículas con estructuras muy simétricas y complejas.

Composites

Estas nanopartículas son combinaciones de otras nanopartículas de diversos materiales y tamaños. Esta es la más reciente y compleja, y se espera que en el futuro tenga más aplicaciones.

Clasificación por su procedencia

Esta clasificación está basada en 3 grupos[7].

Natural: Producidos por plantas, volcanes, espumas marinas, etc.

Incidental: Producidos en procesos industriales, o en procesos de combustión.

Artificial: producidos en laboratorios por diferentes procesos de fabricación (abajo hacia arriba/ arriba hacia abajo).

Capítulo 1

Metodología del método de Stöber

1.1. Introducción al método de Stöber

El principal objetivo de la nanociencia es crear pequeñas estructuras para el diseño de nanodispositivos. Las nanopartículas son especialmente útiles para este propósito debido a sus propiedades magnéticas, electrónicas y ópticas, que pueden ser modificadas cambiando su tamaño y/o forma. Dado que estos parámetros estructurales son cruciales para las propiedades físicas de las nanopartículas, ha habido grandes avances en los procesos de síntesis, permitiendo un control muy preciso sobre el tamaño y la forma de las nanopartículas. Los métodos de síntesis de nanopartículas se dividen en dos grandes categorías: «de arriba hacia abajo» y de «abajo hacia arriba». El primero consiste principalmente en dividir sólidos en porciones más pequeñas, utilizando desgaste, volatilización del sólido y métodos químicos. La segunda aproximación, «abajo hacia arriba», implica la síntesis de nanopartículas mediante la condensación de átomos en una fase gaseosa o en una solución. Este último método es el más utilizado en la fabricación de nanopartículas[8].

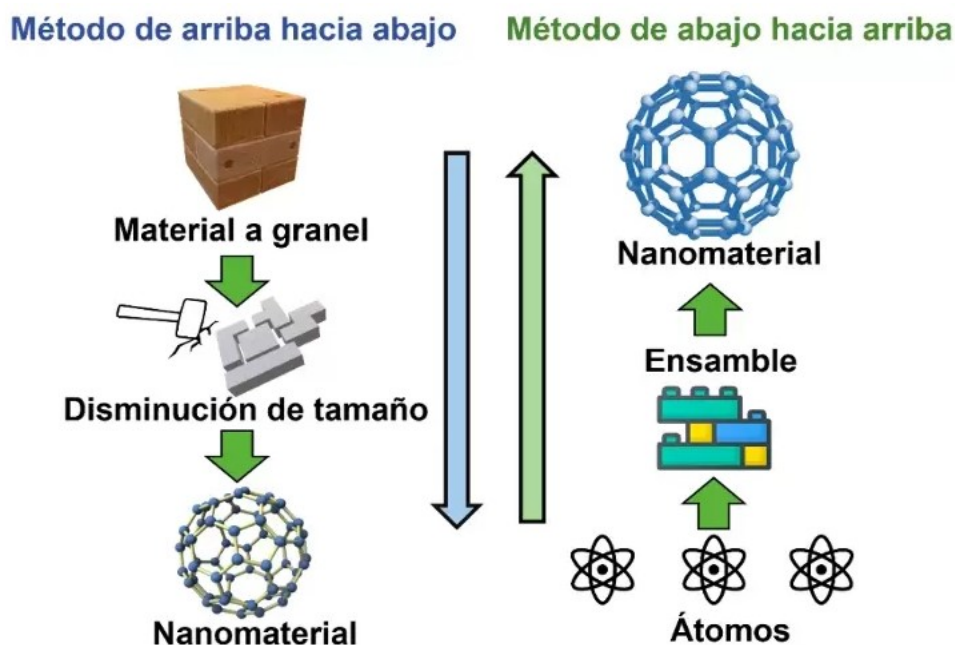


Figura 1.1: Métodos de síntesis de nanopartículas

1.1.1. Arriba hacia abajo

Existen varios métodos en esta categoría, en la cual los más utilizados y representativos son:

1. **La evaporación térmica**, este proceso, como su nombre indica, consiste en calentar el material hasta que se llega al punto de evaporación. Se realiza en una cámara de vacío, donde, una vez evaporado el material, la cámara se enfría de manera controlada para condensar el vapor sobre una lámina fría. Así, se controla el crecimiento de las nanopartículas y la morfología de la capa depositada en la lámina.
2. **Depósito químico en fase vapor**, consisten en la descomposición de uno o varios compuestos volátiles en una cámara de vacío. Al igual que en la evaporación térmica, el vapor se condensa para formar nanopartículas o, si es necesario, una capa delgada sobre un material sólido deseado.
3. **Preparación de clusters gaseosos**, para este método, se requiere una fuente de alta potencia capaz de generar vapores atómicos metálicos, por lo general se utiliza un láser pulsado. Estos vapores son transportados en un gas inerte y posteriormente depositados sobre un óxido monocristalino u otro sustrato, todo en un ambiente controlado dentro de una cámara de ultra-alto vacío.
4. **Implantación de iones**, este proceso implica la implantación de iones del material deseado en un sólido. La técnica consiste en utilizar una fuente de iones del elemento deseado, que son acelerados electrostáticamente hasta alcanzar altas energías y dirigidos a una cámara donde impactan con el objetivo. La cantidad de material implantado se mide como la integral de la corriente de iones respecto al tiempo, conocida como dosis. La energía de los iones, su tipo y la composición del objetivo determinan la profundidad de penetración de los iones en el sólido.
5. **Molienda**, Como su nombre indica, este proceso consiste en la molienda de partículas utilizando molinos de alta eficiencia. Las partículas resultantes se filtran mediante métodos físicos, recuperando únicamente aquellas de tamaño nanométrico.

Los métodos descritos salvo la molienda requieren de procesos bastante complejos y complicados que a la vez los vuelve bastante costosos, por estas razones los métodos basados en «arriba hacia abajo» son muy poco utilizados en comparación con los métodos de «abajo hacia arriba».

1.1.2. Abajo hacia arriba

Entrando en los métodos de «abajo hacia arriba» los más empleados son los que utilizan procesos químicos, siendo el método químico el mejor para la obtención de nanopartículas pequeñas y uniformes. Los métodos más representativos de la aproximación de «abajo hacia arriba» son:

1. **Método coloidal**, en primer lugar, los coloides son partículas más grandes que las escalas atómicas, pero lo suficientemente pequeñas como para mostrar movimiento browniano, si fueran más grandes su comportamiento estaría gobernado por la gravedad y eventualmente se sedimentarían, por otro lado, si fueran más pequeñas su movimiento se atribuiría a un colectivo de moléculas térmicamente agitadas en la suspensión líquida, generalmente el tamaño de estos coloides está en el rango de nanómetros, este método implica disolver una

sal del precursor metálico o del óxido deseado, un reductor y un estabilizante en una fase dispersante (generalmente un líquido), la forma y el tamaño de las nanopartículas pueden controlarse variando la concentración del reductor, el estabilizante, los reactantes e incluso el dispersante, este método permite fabricar nanopartículas durante largos periodos, manteniendo todas sus propiedades iniciales. Un ejemplo de esto es la contribución de Michael Faraday en 1957, quien creó nanopartículas de oro que aún hoy permanecen estables.

2. **Reducción fotoquímica y radioquímica**, en este método, la síntesis de nanopartículas metálicas se realiza modificando el sistema químico mediante el uso de altas energías y se utiliza principalmente para producir nanopartículas de metales nobles, la fotoquímica y la radioquímica se diferencian principalmente en la cantidad de energía utilizada: en la fotoquímica, la energía es inferior a 60 eV, mientras que en la radioquímica los valores típicos están entre 103 y 104 eV, estos métodos tienen algunas ventajas sobre el método de reducción química, ya que no utilizan reductores químicos y, por lo tanto, están libres de impurezas, lo que permite la fabricación de nanopartículas de alta pureza, además, permiten fabricar nanopartículas a bajas temperaturas y en condiciones de estado sólido, la obtención de estas partículas se realiza a partir de sales en agua, solventes orgánicos y alcohol bajo la radiación de la luz, también se han sintetizado nanopartículas de plata en nanoemulsiones utilizando radiolisis. Debido a su practicidad y reproducibilidad, esta técnica ha sido ampliamente aceptada.
3. **Irradiación con microondas**, esta técnica produce nanopartículas con una dispersión de tamaño muy pequeña, aunque el control de su morfología no es muy preciso, es comúnmente utilizada para crear nanopartículas con geometrías simples, las microondas calientan cualquier material que contenga cargas eléctricas libres, ya que interactúan como campos eléctricos de alta frecuencia, al calentarse, los solventes hacen que sus moléculas giren con el campo y pierdan energía en las colisiones. En los últimos años, este proceso se ha convertido en una técnica muy utilizada para la síntesis de materiales nanométricos, ya que es un método rápido y efectivo, las nanopartículas coloidales, principalmente de Pt, Ag, Ru y Pd, se preparan mediante esta técnica, partiendo de sales precursoras del metal disueltas en soluciones de etilenglicol, esto permite menores fluctuaciones de temperatura y proporciona una nucleación y crecimiento más homogéneos.
4. **Utilización de dendrímeros**, para la síntesis de nanopartículas, también se han utilizado emulsiones, micelas y dendrímeros, que permiten obtener nanopartículas con formas y tamaños bien definidos. Esto se logra modificando los dendrímeros, que son moléculas con numerosas ramificaciones y un núcleo central. Los dendrímeros son macromoléculas con baja viscosidad, alto peso molecular y una estructura espacial, lo que los hace adecuados para la síntesis de nanopartículas mono-metálicas y bimetálicas. Con este método se han sintetizado nanopartículas de oro de 1-3 nm, y también se ha reportado su utilidad para la síntesis de nanopartículas de platino y paladio de 1-2 nm.
5. **Síntesis solvotermal**, este método incluye varias técnicas en las que se disuelve un precursor metálico en un líquido dentro de un recipiente cerrado y calentado por encima de su punto de ebullición, lo que genera una presión mayor a la atmosférica. El objetivo es mejorar la disolución de los componentes del sistema, permitiendo que reaccionen sustancias poco solubles en condiciones normales, sin embargo, los tiempos de reacción en estas técnicas suelen ser más largos en comparación con otros métodos químicos.

6. **Método sol-gel**, este método es ampliamente utilizado en la generación de materiales, especialmente de tamaño nanométrico. Se emplea una solución química (sol) que actúa como precursor, siendo los más comunes los cloruros y los alcóxidos metálicos, estos sufren reacciones de hidrólisis y policondensación para formar una dispersión coloidal, que luego se polimeriza formando un gel el solvente queda atrapado en la red de partículas, evitando que el líquido se separe y que el sólido colapse, con el tiempo, este gel se deshidrata parcialmente, produciendo un sólido elástico conocido como xerogel, finalmente, el xerogel se deshidrata completamente para obtener el material nanoestructurado. Este método es muy popular debido a que permite obtener nanopartículas de alta pureza y homogeneidad sin necesidad de procesos a altas temperaturas.

1.2. Método de Stöber

Las nanopartículas despiertan gran interés debido a su amplio rango de aplicaciones, especialmente las nanopartículas de sílice. Existen muchas técnicas para obtenerlas, siendo la más utilizada la técnica de sol-gel, por su practicidad, bajo costo y control preciso del tamaño, distribución y morfología. Esta técnica es la base de un método aún más refinado para obtener nanopartículas de sílice, conocido como el método de Stöber.

En 1968, Werner Stöber y su equipo desarrollaron un método sencillo para obtener nanopartículas de sílice mediante la policondensación de TEOS (tetraethyl orthosilicate) en un medio alcohólico catalizado por amoníaco, el proceso de Stöber consta de dos reacciones químicas: la hidrólisis y, posteriormente, la condensación. Durante el desarrollo de este método, también se analizó la relación entre el tamaño y la forma de las nanopartículas en función de las concentraciones de los diferentes componentes de la reacción[9].

1.2.1. Hidrólisis

El agua al encontrarse en un medio básico se disocia para producir un anión hidroxilo, este hidroxilo ataca al átomo de silicio mediante la sustitución nucleofílica bimolecular (S_n2), en este proceso el componente OH^- desplaza al grupo OR^- , siendo para el caso del TEOS un $(OEt)^-$ [10].

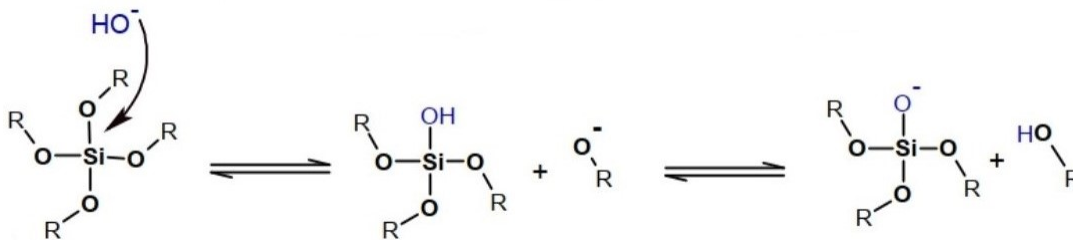
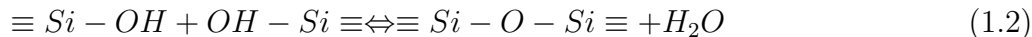
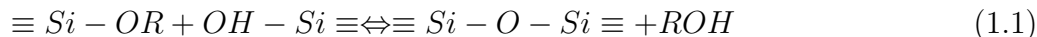


Figura 1.2: Mecanismo de Hidrólisis

1.2.2. Condensación

La formación de los enlaces sucede en la condensación, en la cual se producen agua y alcohol.



La condensación inicialmente produce monómeros, dímeros, trímeros, trímeros cíclicos y tetrámeros cíclicos, posteriormente, se forman anillos y anillos de alto orden, que son los que generan las nanopartículas, esto se debe a que las cadenas poliméricas forman puentes de siloxano, los cuales pueden organizarse de manera que den lugar a la formación de las nanopartículas[10].

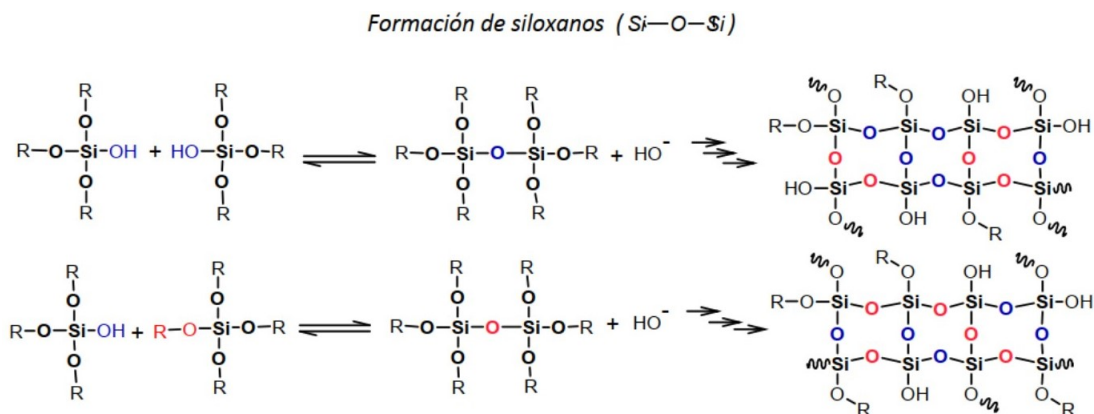


Figura 1.3: Mecanismo de Condensación

1.2.3. Crecimiento

Durante la condensación, se maximiza el número de enlaces Si-O-Si. La adición de monómeros y la formación de anillos crean partículas tridimensionales que se compactan de manera que los grupos hidroxilo quedan hacia afuera permitiendo su crecimiento, este crecimiento ocurre selectivamente con partículas de segunda fase generalmente las más grandes, creciendo a expensas de las más pequeñas hasta su desaparición, el crecimiento se detiene cuando la diferencia en solubilidad entre partículas es mínima, la formación de nanopartículas esféricas y monodispersas se entiende en términos de la estabilización de la energía superficial generada durante la nucleación y el crecimiento, el proceso de nucleación se limita cuando el monómero reacciona preferentemente con partículas nucleadas que actúan como semillas, posteriormente, el crecimiento se explica como un proceso en el que los monómeros se añaden a la superficie de las partículas, con o sin un potencial coulombico apantallante[9].

1.3. Elaboración de las nanopartículas

La síntesis de las nanopartículas de SiO_2 se realizó mediante el método de Stöber, usando Tetraethyl orthosilicate (TEOS) a una concentración mayor al 98 %, NH_4OH con una concentración de amonio del 28 %, etanol a una concentración mayor al 99 % y agua destilada y desionizada.

Primero se midieron las cantidades molares respectivas de cada sustancia, 0.46M para el NH_4OH , 2.15M para el etanol, 2.89M para el agua y concentraciones de 5mM, 6mM y 7mM para el TEOS. Estas cantidades se midieron con ayuda de una pipeta en una campana extractora, a continuación, se crearon dos soluciones madre en vasos de precipitado, una contenía hidróxido de amonio con agua y la otra solución contenía etanol y TEOS, posteriormente se mezclaron ambas soluciones en un matraz a temperatura ambiente (aproximadamente $25^{\circ}C$), se introdujo un agitador magnético e inmediatamente se puso en agitación vigorosa por una hora, se tapó el matraz y se dejó reposar por dos días.



Figura 1.4: síntesis de las nanopartículas

Se realiza un lavado de la sustancia obtenida por medio de centrifugación, con la finalidad de precipitar a las nanopartículas al fondo de los tubos, se retira el sobrenadante una vez centrifugado, con el objetivo de retirar los residuos, posteriormente se llenaron los tubos con agua, se sonificarán para esparcir las nanopartículas y nuevamente se centrifugaron, esto se realizó tres veces, posteriormente se lavan un par de veces más las nanopartículas, con el mismo procedimiento, pero en esta etapa se utilizó etanol en vez de usar agua.



Figura 1.5: Centrifugadora HERMLE Z36HK

Para el secado las nanopartículas se realizó el siguiente procedimiento: se depositaron en un vaso de precipitado y se colocó dentro de un horno a una temperatura de 60°C , para que el residuo de etanol se evapore obteniendo nanopartículas completamente deshidratadas. Este proceso se realizó tres veces para las diferentes concentraciones de TEOS, con el propósito de observar si alguna de sus propiedades (tamaño, carga superficial) cambian cuando la concentración de TEOS aumenta.



Figura 1.6: Muestras SiO_2 ; I)5mM, II)6mM, III)7mM

Capítulo 2

Técnicas de caracterización

2.1. Espectroscopia UV-VIS

Las técnicas de espectroscopia se basan en la absorción o transmisión de radiación electromagnética en la materia. Esta radiación es la propagación de energía en el espacio a través de ondas producidas por la oscilación de campos eléctricos y magnéticos. Las ondas abarcan desde longitudes de onda muy grandes (ondas de radio) hasta longitudes de onda muy pequeñas (rayos gamma), siendo la radiación UV-VIS solo una pequeña porción del espectro electromagnético: ultravioleta (380-200 nm) y visible (780-380 nm).

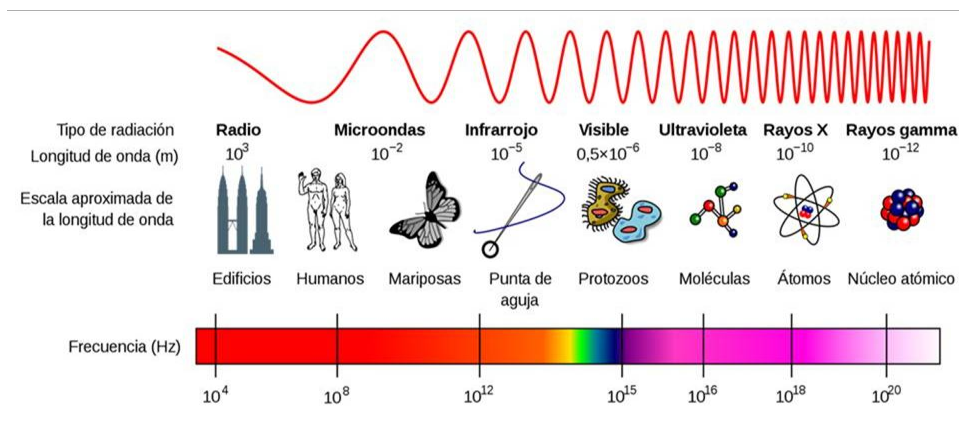


Figura 2.1: Espectro electromagnético

Es precisamente estas longitudes de onda las que interaccionan con las transiciones electrónicas de las moléculas del material. Casi todas las moléculas inorgánicas son capaces de absorber la radiación en esta zona del espectro electromagnético. Al incidir esta radiación en el material una parte de esta energía es absorbida por el mismo, mientras que el resto de la energía es transmitida, la energía absorbida es la que interacciona con las moléculas que pasan de un estado energético "m" a otro estado energético distinto "l", siendo la cantidad de energía absorbida igual a la diferencia de energía entre los dos estados energéticos $E_m - E_l$ [11].

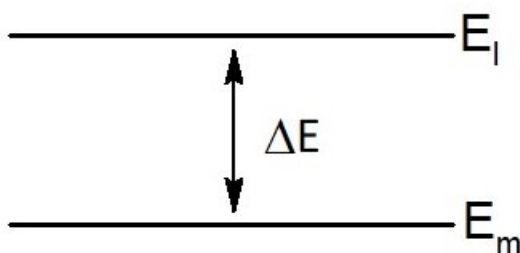


Figura 2.2: diferencia entre niveles de energía

Donde $\Delta E = h\nu = hc/\lambda$, $h = 6,63 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$ (la constante de Planck), ν la frecuencia de la radiación, $c = 3 \times 10^8 \text{ m/s}$ (la velocidad de la luz en el vacío) y λ es la longitud de onda de la radiación.

Debido a los distintos niveles de energía, la radiación electromagnética puede interactuar con las moléculas en un amplio rango de longitudes de onda. Esto da lugar a diversos tipos de espectroscopia, dependiendo de las regiones del espectro utilizado para irradiar la muestra, las diferentes transiciones de energía que ocurren dentro de una molécula, son ocasionadas por el movimiento de los electrones, las vibraciones de las moléculas, las rotaciones, ... etc.

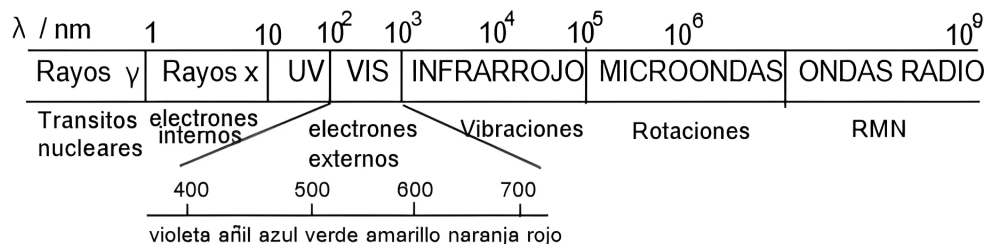


Figura 2.3: Esquema de la interacción electromagnética con las moléculas

Sin embargo, el tipo de espectroscopia la cual nos da información acerca de la composición del material es la espectroscopia UV-VIS, ya que esta se debe a la transición de los electrones de los átomos de las moléculas[12].

2.1.1. Ley de Lambert-Beer

Esta ley relaciona la cantidad de radiación absorbida por el analito y el espesor de este. Es decir, se relaciona la cantidad de luz con la que se incide el material a analizar, con la cantidad de luz transmitida, la diferencia de estas cantidades es la luz absorbida por el material. Este efecto se produce en todo el espectro electromagnético. Para esta ley se toma en cuenta la luz incidente " I_0 " la cual pasa a través de un material de espesor " l " y la cantidad de luz transmitida " I_t ", esta luz transmitida es proporcional al camino recorrido dentro del material y a la concentración de la sustancia " ζ " que es la que absorbe esta radiación[13].

$$I_t = I_0 e^{-\epsilon l \zeta} \quad (2.1)$$

Donde ϵ es la absorptividad molar; y está relacionada con la probabilidad de radiación de la sustancia que se está analizando.

$$A = \log \left(\frac{I_0}{I_t} \right) = \epsilon l \zeta \quad (2.2)$$

Donde A se denomina la absorbancia.

Sin embargo, si tenemos una sustancia cualquiera, debido a su configuración electrónica y a sus compuestos que la forman, esta sustancia podrá absorber con distinta eficiencia, dependiendo de la longitud de onda con la cual se incide el material, esto da lugar a un espectro de absorción de dicha sustancia. Cada sustancia tiene un espectro de absorción único, el cual depende de la configuración de sus moléculas, átomos y de sus posibles tránsitos eléctricos que se puedan producir en la sustancia debido a la radiación con la cual se incide sobre de ellas.

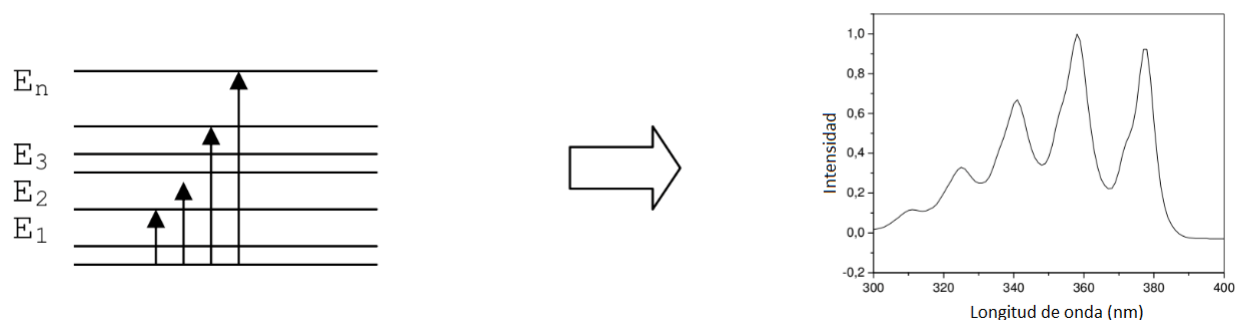


Figura 2.4: Relación entre los niveles de energía y longitud de onda

Para esta técnica se utiliza una fuente de luz blanca (a menudo una bombilla incandescente para las longitudes de onda visibles y una lámpara de arco de deuterio en el ultravioleta), cada una de estas longitudes de onda con distintas intensidades I_0 . Un sistema óptico compuesto por espejos, filtros, y algún elemento de difracción con el cual se puede seleccionar una longitud de onda específica que se hará incidir sobre el material. Esta luz es dividida hacia dos celdas de espesor conocido, donde una celda solo contiene el disolvente y la otra el disolvente con una fracción de la muestra diluida, posteriormente un sistema electrónico, el cual detecta la cantidad de luz transmitida por la muestra, generalmente es un detector electroóptico el que recibe esta luz para cada longitud de onda y la transforma en una señal eléctrica que es dirigida a un ordenador, este compara la señal de ambas celdas y nos da la gráfica de absorción del material respecto a la longitud de onda.

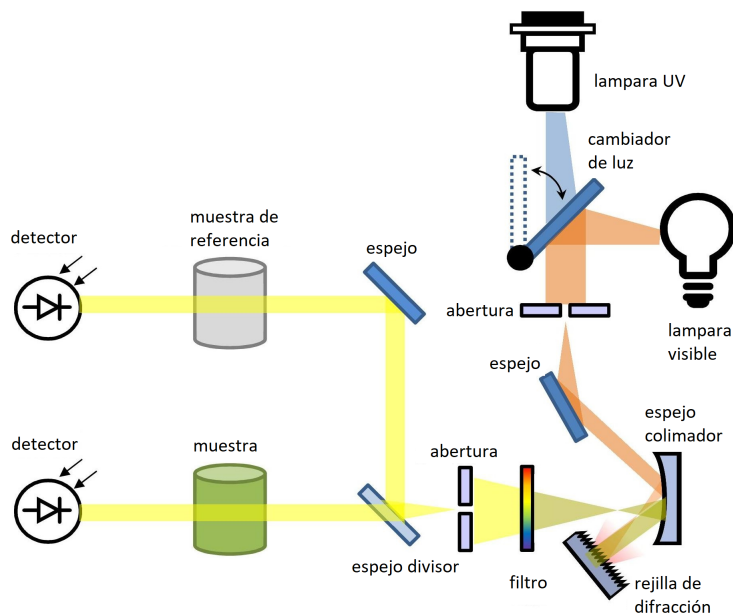


Figura 2.5: Esquema UV-VIS

2.1.2. Metodología

Para la preparación de la muestra se disolvió cerca de $200\mu\text{l}$ en 2ml de agua destilada y desionizada, con la misma finalidad del procedimiento DLS, ya que, si la concentración es grande, puede que la mayor parte de la luz sea absorbida por la muestra y no tener una buena señal en el detector. Se prepararon dos celdas, una solo con agua y la otra con las partículas dispersas en agua, esto para que el equipo pueda hacer una comparación entre la absorción que es propia del agua y la otra que es referente a las partículas, estas pruebas se realizaron a temperatura ambiente (aproximadamente 25°C).

2.2. Potencial Z

El potencial Z es un parámetro que mide el equilibrio electroquímico en la interfaz que existe entre la partícula y el líquido, este parámetro es fundamental, ya que este nos da información sobre la estabilidad de coloides. La mayoría de los líquidos contienen iones, los cuales pueden estar cargados positiva y negativamente, también llamados cationes y aniones respectivamente. Cuando una partícula cargada es suspendida en un líquido ionizado con carga opuesta a la carga de la partícula, estos iones serán atraídos a la superficie de la partícula suspendida, los iones que se encuentren cerca de la superficie de la partícula serán fuertemente atraídos, estos crearán una doble capa eléctrica alrededor de cada partícula, a esta primer capa se le llama capa de Stern, mientras que los iones más lejanos serán débilmente atraídos formando lo que se llama una región difusa[14]. Cualquier ion dentro del límite de esta región se moverá junto con la partícula cuando esta se mueva dentro del líquido, mientras que los iones que queden fuera de este límite se quedarán justo donde se encontraban al moverse la partícula, esta frontera se le conoce como plano de deslizamiento.

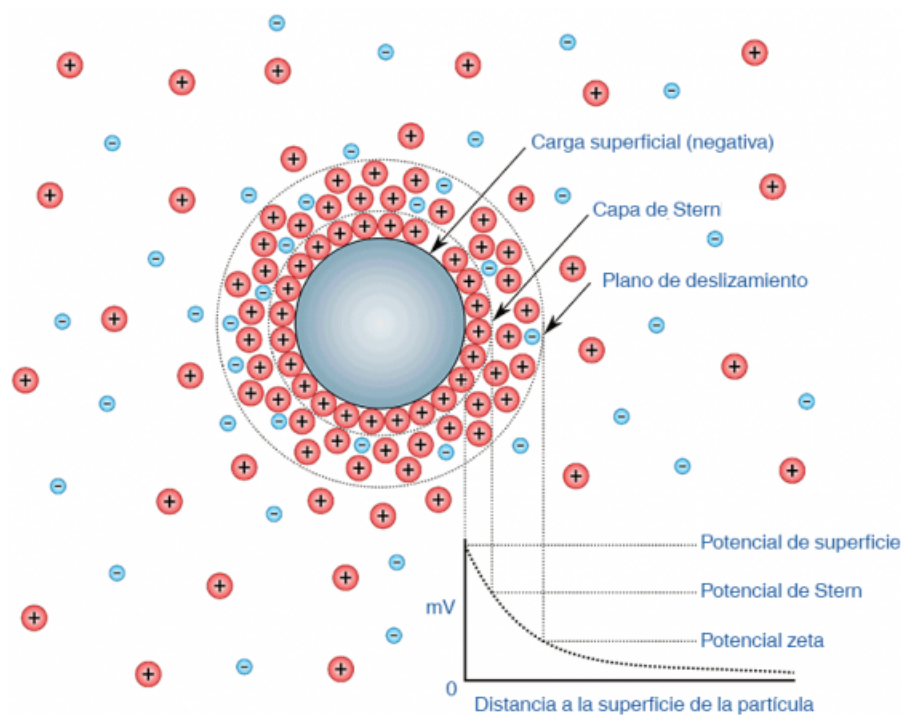


Figura 2.6: Esquema de la concentración iónica y la diferencia de potencial en función de la distancia

Al potencial existente entre la partícula y los iones dispersos en el líquido que quedan dentro del plano de deslizamiento se le conoce como potencial Z. para medir este potencial se usa una combinación de las técnicas de electrophoresis y Velocimetría Láser Doppler[15], con estos métodos podemos medir la velocidad de una partícula en un líquido cuando se le aplica un campo eléctrico, una vez conocidas la velocidad y el campo eléctrico aplicado al líquido, usando valores que son constantes para el líquido en el cual están suspendidos la partícula como lo son la viscosidad y su constante dieléctrica, podemos obtener el potencial Z de la partícula.

Si las partículas que se encuentran suspendidas tienen un potencial Z grande, ya sea negativo o positivo, estas partículas tenderán a repelerse entre sí, lo cual evitara su floculación. Mientras que, si las partículas tienen un potencial Z pequeño, no tendrán la fuerza suficiente para repelerse las unas a las otras y tenderán a flocular. El rango para decir si un coloide es estable o inestable, se toma generalmente entre -30mV y $+30\text{mV}$, partículas con potencial Z que se encuentren fuera de este rango, se les considera normalmente estables[14].

El factor más importante que afecta al potencial Z es el pH, si a la suspensión le agregamos alcalinidad, las partículas tenderán a tener una carga negativa, por lo contrario, si agregamos más acidez las partículas tenderán a tener una carga positiva, mediante la agregación de estos podríamos controlar el pH hasta alcanzar una carga neutra en las nanopartículas[16]. El punto donde las nanopartículas alcanzan este potencial cero es llamado punto isoeléctrico, y es cuando el sistema coloidal es menos estable.

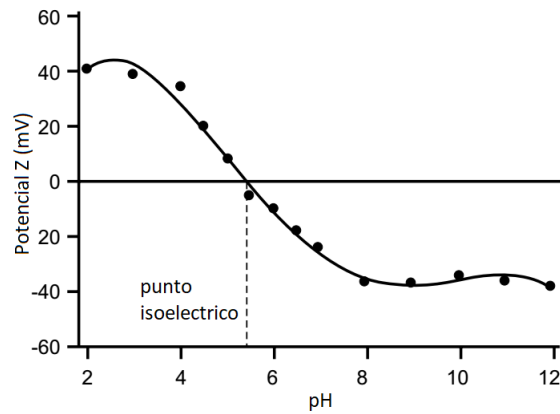


Figura 2.7: Variación del potencial Z respecto al pH

Una consecuencia importante debida a que la superficie de las partículas se encuentre cargada eléctricamente, es la presencia de efectos electrocinéticos debidos a la influencia de un campo eléctrico sobre estas. Fundamentalmente se presentan cuatro distintos efectos:

Electroforesis El movimiento relativo de una partícula cargada suspendida en un líquido, bajo la influencia de un campo eléctrico.

Electroósmosis El movimiento relativo de un líquido a una superficie estacionaria cargada, bajo la influencia de un campo eléctrico.

Potencial de flujo El potencial eléctrico generado cuando un líquido es forzado a fluir a través de una superficie estacionaria cargada.

Potencial de sedimentación El campo eléctrico generado cuando una partícula cargada se mueve en un líquido estacionario.

2.2.1. Electroforesis

Cuando se aplica un campo eléctrico a un coloide, las partículas cargadas que se encuentren suspendidas en el coloide, serán atraídas hacia el electrodo de carga opuesta al de las partículas. La viscosidad actúa como una fuerza que se opone al movimiento de las partículas, cuando se llega al equilibrio entre estas dos fuerzas, la partícula se moverá con velocidad constante. La velocidad de la partícula depende de varios factores que son:

1. La fuerza del campo eléctrico
2. La constante dieléctrica del medio
3. La viscosidad del medio
4. El potencial Z

Los tres primeros factores son fáciles de conocer ya que la viscosidad y la constante dieléctrica son constantes del medio en el cual las partículas se encuentren dispersas, mientras que el campo eléctrico lo podemos obtener, midiendo la diferencia de potencial eléctrico que hay entre los electrodos. A partir de estos factores podemos conocer el potencial Z de una partícula a partir de la ecuación de Henry[17].

$$U_E = \frac{2\varepsilon z f(ka)}{3\eta} \quad (2.3)$$

Donde U_E es la movilidad electroforética, ε es la constante dieléctrica del medio, z es el potencial Z, η es la viscosidad y $f(ka)$ es la función de Henry. a es el radio de la partícula, la unidad k es reciproca a la longitud $1/k$ que es el espesor de la doble capa eléctrica (longitud de Debye).

Para la función de Henry, generalmente son usados 2 valores como aproximación a esta función, 1.5 o 1.0. cuando la determinación del potencial Z se hace en un medio acuoso, con una concentración de electrolitos moderada, la función $f(ka)$ tomara el valor de 1.5, para sistemas que se ajustan a la aproximación de Smoluchowski[18], es decir para partículas dispersas mayores a 0.2 micras. Para partículas de menor tamaño dispersas en un medio con constante dieléctrica baja, $f(ka)$ tomara el valor de 1.0, ajustándose a la aproximación de Hückel.

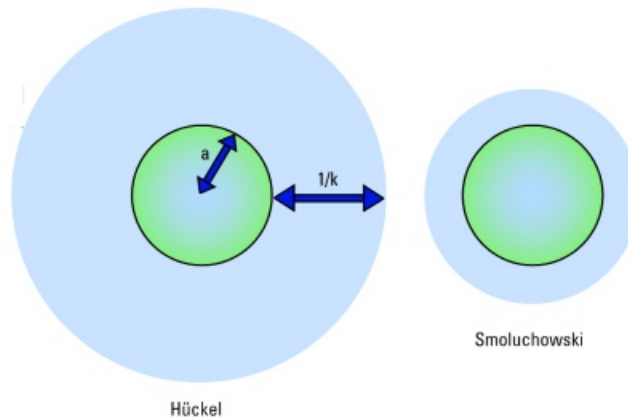


Figura 2.8: Aproximacion Hückel y Smoluchowski

2.2.2. Velocimetría láser Doppler

Es una técnica muy usada para el estudio del flujo de fluidos. Esta técnica mide la dispersión de la luz causada por las partículas en un fluido; en base al efecto Doppler, la frecuencia de la luz reflejada de una partícula en movimiento, sufre un cambio debido en función a la velocidad de la partícula. El láser es dividido en dos partes con vectores de desplazamiento unitarios k_1 y k_2 respectivamente, se hacen incidir en el mismo punto sobre el fluido[19]. La luz dispersada por las partículas en movimiento en la intersección de los dos haces es monitoreada. la dirección de la partícula al detector es el vector unitario k_s , la frecuencia de la luz dispersada esta dada por la ecuación:

$$f_r = f_b \frac{1 - \frac{k_1 \cdot V_p}{c}}{1 - \frac{k_s \cdot V_p}{c}} \approx f_b + \frac{V_p}{\lambda_b} \cdot (k_s - k_1) \quad (2.4)$$

y

$$f_r = f_b \frac{1 - \frac{k_2 \cdot V_p}{c}}{1 - \frac{k_s \cdot V_p}{c}} \approx f_b + \frac{V_p}{\lambda_b} \cdot (k_s - k_2) \quad (2.5)$$

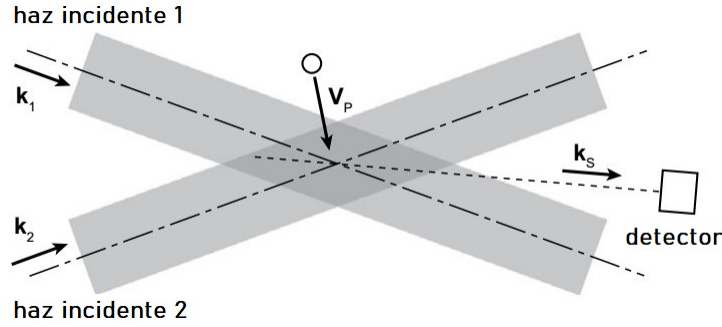


Figura 2.9: Velocimetría láser Doppler

donde f_b es la frecuencia del haz y f_r es la frecuencia recibida. V_p es la velocidad de la partícula y λ_b es la longitud de onda del haz. Usamos la aproximación $|V_p| \ll c$; para estos haces con un ángulo θ entre ellos, la diferencia de frecuencias entre f_1 y f_2 puede ser medida[20].

$$f_d = f_2 - f_1 = \frac{2 \sin(\theta/2)}{\lambda_b} |V_p| \quad (2.6)$$

Sin embargo solo la componente de la velocidad de la partícula que es perpendicular al eje óptico puede ser medida. aunque esto no puede ser un gran problema para un flujo laminar.

2.2.3. Metodología

Para este método la concentración no es tan importante ya que el mismo equipo (Zetasizer Nano ZS90[21]) determinará la potencia necesaria para obtener buenos resultados, y si la muestra está demasiado concentrada, el equipo mostrará error y pedirá introducir una nueva muestra con menos concentración, esto solo llega a pasar con valores muy elevados de concentración. Sin embargo, se requerirá una completa disolución de las moléculas en el solvente, es de vital importancia una buena disolución, dado que esto determinara en gran medida el valor final obtenido. También un valor muy importante es el medio dispersante, ya que el potencial Z depende tanto de la composición de la fase dispersante como de la superficie de la partícula, estos medios los podemos clasificar en dos categorías. Dispersantes polares, los cuales están definidos con una constante dieléctrica mayor a 20, como lo son el etanol y el agua. Dispersantes no polares, son los dispersantes que tienen una constante dieléctrica menor a 20, como los hidrocarburos y alcoholes superiores. Para la preparación de la muestra se disolvieron las partículas en agua destilada y desionizada, se sonificó y se dejó reposar por una hora, esto para una que se sedimente y usar solo las partículas más pequeñas dado que estas dan mejores resultados. Esta solución se depositó en una celda que tiene electrodos en

ambos extremos y a los cuales se les aplica un potencial eléctrico que variara en el tiempo para medir las velocidades de las partículas, las pruebas se realizaron a una temperatura de 25°C.

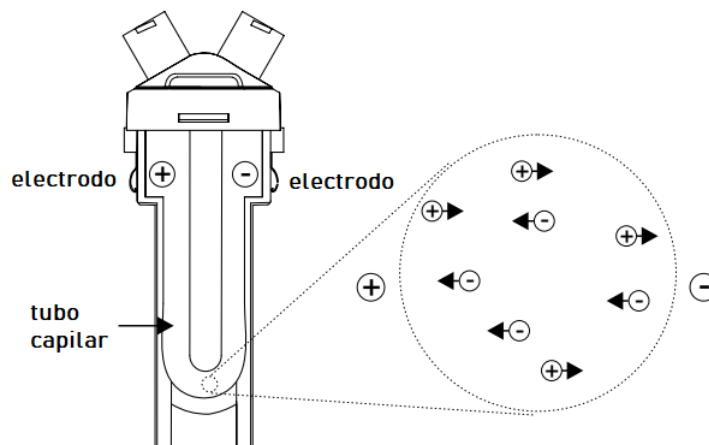


Figura 2.10: celda capilar usada en el equipo Zetasizer Nano ZS90

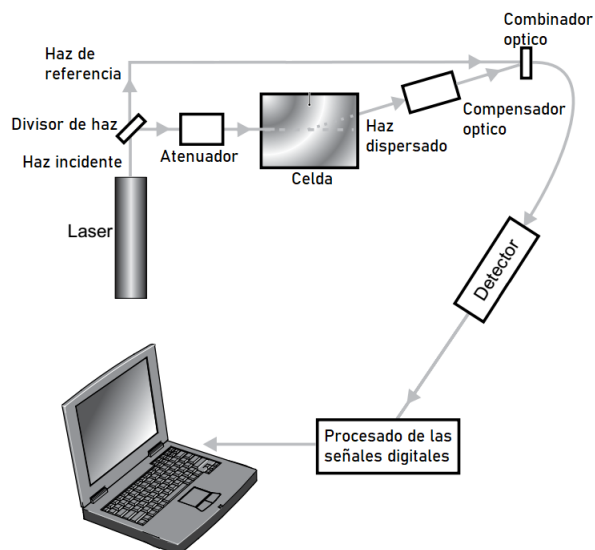


Figura 2.11: esquema del método Potencial Z

2.3. Dispersión de luz dinámica

También conocida como espectroscopia de foto correlación (PCS), es un método de espectroscopia usado en química, física y bioquímica, para determinar la distribución de tamaño de partículas suspendidas en soluciones (polímeros, proteínas, coloides, etc.), esta técnica básicamente mide la relación que hay entre el tamaño de las partículas y el movimiento Browniano de estas, esto se logra al iluminar a las partículas con un láser y analizando las fluctuaciones de intensidad de la

luz dispersada utilizando el modelo de dispersión de Rayleigh[22]. Cuando una partícula con un diámetro menor a la longitud de onda de la luz con la cual se ilumina, la partícula difracta la luz incidente en todas direcciones.

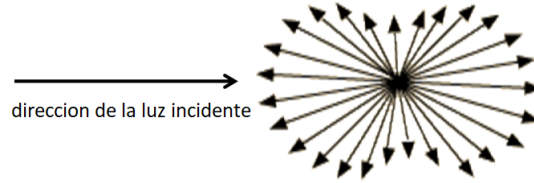


Figura 2.12: Dispersión de Rayleigh

$$I = I_0 \frac{1 + \cos^2\theta}{2R^2} \left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)^4 \left(\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}\right)^2 r^6 \quad (2.7)$$

Donde I es la intensidad de la luz difractada, I_0 y λ son la intensidad y longitud de onda de la luz incidente, R la distancia a la partícula, θ es el ángulo de dispersión, n el índice de refracción de la partícula y r el radio de la partícula[14].

En el modelo del movimiento Browniano[23], las partículas se mueven aleatoriamente con diferentes velocidades, las de menor tamaño se mueven más rápidamente en el líquido mientras que las partículas más grandes se mueven más lentamente. Este movimiento está sucediendo durante todo el tiempo, así que, si tomamos una imagen de la muestra y luego tomamos otra imagen de la muestra con un intervalo de tiempo muy corto entre ellas, cerca de $100\mu s$, podemos observar que tanto se movieron las partículas y por lo tanto el tamaño de estas. Si la posición es bastante similar en ambas imágenes, podemos decir que su movimiento ha sido mínimo y por lo tanto el tamaño de estas partículas es de un tamaño grande, similarmente si la posición de las partículas es diferente entre ambas imágenes, su movimiento es considerable y por lo tanto el tamaño de las partículas es pequeño.

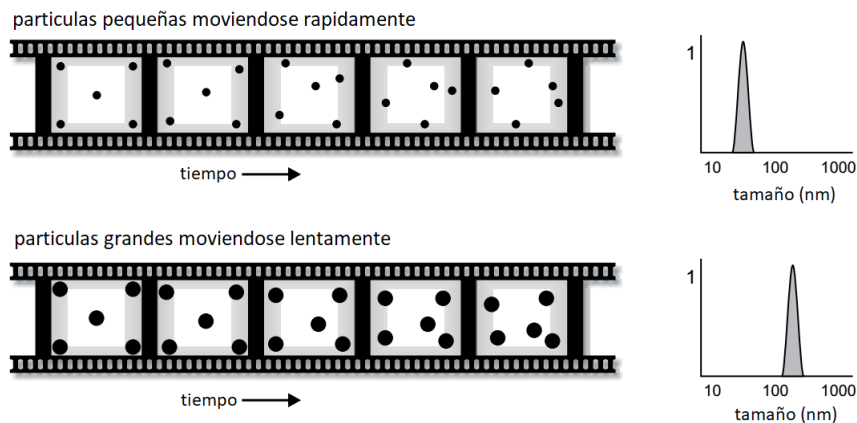


Figura 2.13: Relación entre la velocidad y el tamaño

Cuando una partícula es iluminada por luz láser, la partícula dispersará la luz en todas direcciones, si colocamos una pantalla cerca de la partícula, esta se iluminará por la luz dispersada, ahora

consideremos una gran cantidad de partículas, en la pantalla podremos observar la luz dispersa por todas las partículas formando un patrón de motas de luz también conocido como speckle[24].

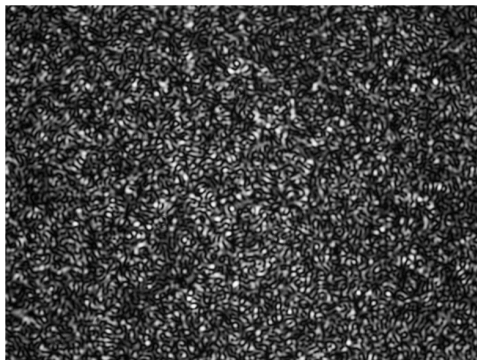


Figura 2.14: Patrón de Speckle

Las áreas brillantes en el patrón de speckle son el resultado de la interferencia constructiva sobre la pantalla de la luz dispersada por las partículas, es decir que la luz dispersada llega a la pantalla con la misma fase, mientras que en las áreas oscuras se obtiene una interferencia destructiva.

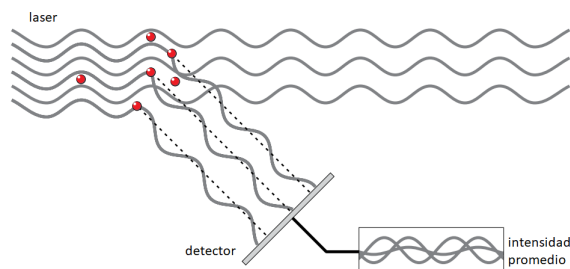


Figura 2.15: Esquema de la detección del patrón de speckle

En la práctica las partículas nunca se encuentran estacionarias, siempre están en constante movimiento descrito por el movimiento Browniano, debido a las constantes colisiones entre partículas o con moléculas del líquido en la cual se encuentran suspendidas, la relación entre el tamaño de la partícula y su velocidad debida al movimiento Browniano está definida por la ecuación de Stokes-Einstein[25].

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta r} \quad (2.8)$$

D es la constante de difusión, k_B es la constante de Boltzmann, T es la temperatura, η es la viscosidad y r es el radio esférico de la partícula.

Como las partículas están en constante movimiento, el patrón de speckle también está cambiando constantemente, modificando las áreas brillantes y oscuras; haciendo que la intensidad del patrón fluctúe. Esta técnica de caracterización utiliza esta fluctuación en la intensidad del patrón de speckle para calcular el tamaño de las partículas suspendidas en un líquido.

Si comparamos la intensidad de un patrón de speckle en un instante de tiempo $I(t)$ con otro patrón de speckle separados por un corto periodo de tiempo $I(t + \delta t)$, podemos observar que los dos patrones son similares o, dicho de otra manera, están fuertemente correlacionados, estos pueden ser cuantificados y normalizados por las siguientes ecuaciones, donde los brackets indican un promedio sobre el tiempo.

$$G(\delta t) = \langle I(t)I(t + \delta t) \rangle \quad (2.9)$$

$$g(\delta t) = \frac{\langle I(t)I(t + \delta t) \rangle}{\langle I(t) \rangle^2} \quad (2.10)$$

Ahora si comparamos el patrón original con otro patrón aún más distante en el tiempo $I(t + 2\delta t)$ aún habrá una buena correlación entre ellas, pero la correlación que tenga con el patrón $I(t + \delta t)$ será aún mejor. Esta correlación ira disminuyendo conforme hagamos comparaciones de varios patrones, hasta llegar a un instante donde no podremos obtener una correlación entre la primera medición y la última.

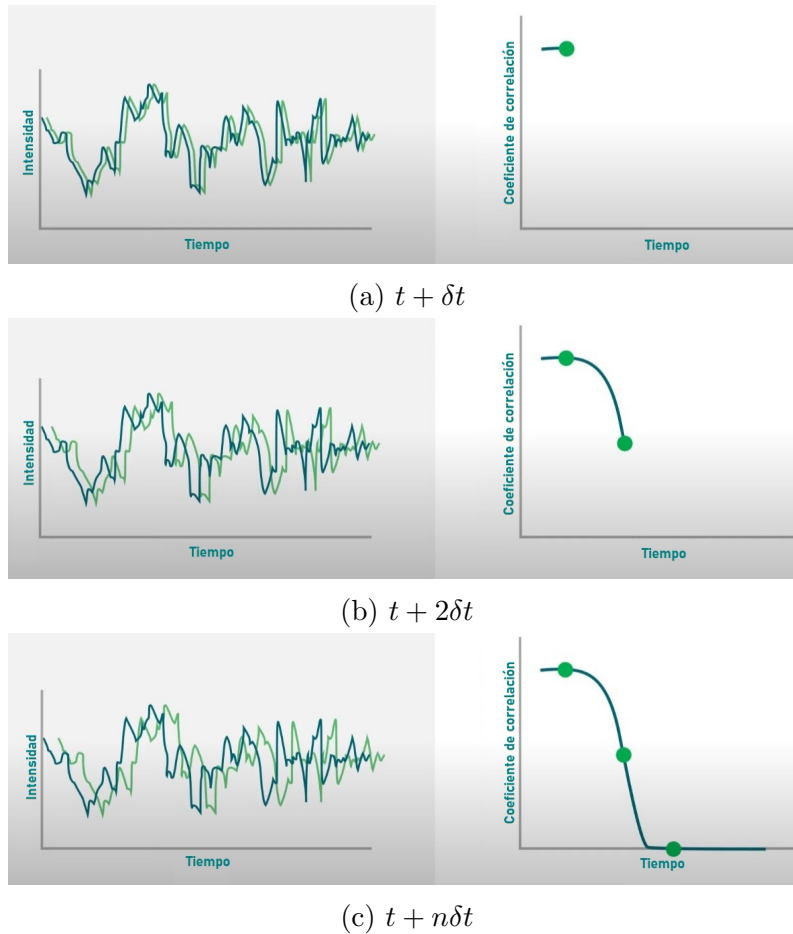


Figura 2.16: Creación de la gráfica de correlación.

Para un sistema monodisperso gobernado por el movimiento Browniano, $g(\delta t)$ decaerá exponencialmente con una tasa de decaimiento Γ donde q es la magnitud del vector de onda de la luz dispersa, q^2 es la distancia que la partícula se movió, n es el índice de refracción de la solución y θ es el ángulo al cual se encuentra el detector.

$$g(\delta t) = e^{-\Gamma \delta t} \quad \Gamma = -Dq^2 \quad q = \frac{4\pi n}{\lambda} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad (2.11)$$

para un sistema polidisperso $g(\delta t)$ no puede ser representado por una simple exponencial, esta debe ser representada por una integral de intensidad, sobre una distribución de decaimientos $G(\Gamma)$ donde esta distribución se encuentra normalizada.

$$g(\delta t) = \int_0^\infty G(\Gamma) e^{-\Gamma \delta t} d\Gamma \quad (2.12)$$

$$\int_0^\infty G(\Gamma) d\Gamma = 1 \quad (2.13)$$

Para una medición típica de este método el tiempo entre que obtenemos una excelente correlación hasta una nula correlación, es del orden de 1 a 10 milisegundos, mientras que los diferenciales de tiempo en las mediciones entre cada patrón de specke es del orden de nanosegundos o microsegundos. Si correlacionamos la primera señal de intensidad consigo misma obtendremos una perfecta correlación, a esta perfecta correlación se le considera como correlación “1”, mientras que, si la correlación es nula, a esta se le considerara correlación “0” [14]. Obteniendo así una función de correlación en función del tiempo.

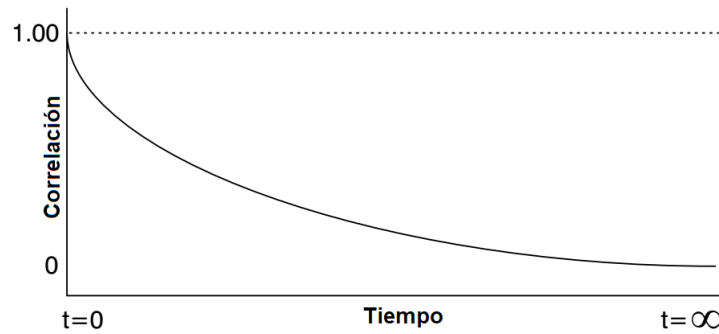


Figura 2.17: Función de correlación temporal

Si las partículas son de gran tamaño, su movimiento será lento y por lo tanto las fluctuaciones en la intensidad del patrón de speckle serán igualmente lentas. Mientras que, si las partículas son de menor tamaño, su movimiento será más rápido y las fluctuaciones de la intensidad serán más notorias.

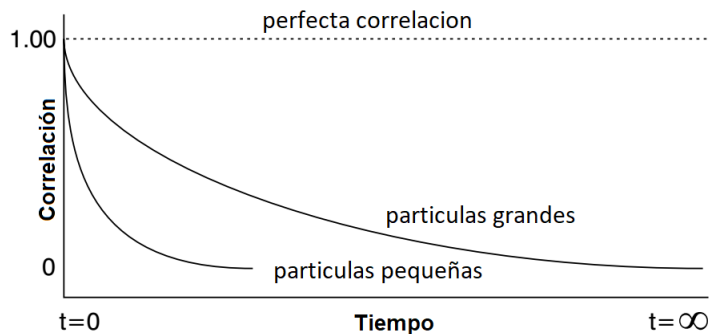


Figura 2.18: función de correlación temporal respecto al tamaño

En la gráfica se puede observar la correlación que hay entre partículas de mayor y menor tamaño, el decaimiento es mucho más rápido en la gráfica de correlación para las partículas más pequeñas en comparación con partículas de mayor tamaño. Un método para el análisis de la función de correlación es mediante un algoritmo computacional basado en la transformada inversa de Laplace conocido como CONTIN[26], el cual fue desarrollado por Steven W. Provencher en 1982.

2.3.1. Metodología

El tamaño de las nanopartículas se midió por medio de la técnica de dispersión de luz dinámica (DLS), se utilizó el equipo Zetasizer Nano ZS90 de Malvern Panalytical[21].



Figura 2.19: Equipo Zetasizer Nano ZS90

Este equipo utiliza un láser para iluminar una celda con la muestra, un atenuador y un detector a 90 grados de la muestra, este detector mandará una señal electrónica a un ordenador y en conjunto de un software propietario de Malvern harán la correlación de intensidad en sucesivos intervalos de tiempo para determinar la variación de intensidad respecto al tiempo, de aquí se obtendrá el coeficiente de difusión de las partículas. Usando la ley de Stoke-Einstein, que relaciona el coeficiente de difusión con el radio de la partícula, se obtiene una distribución de los tamaños.

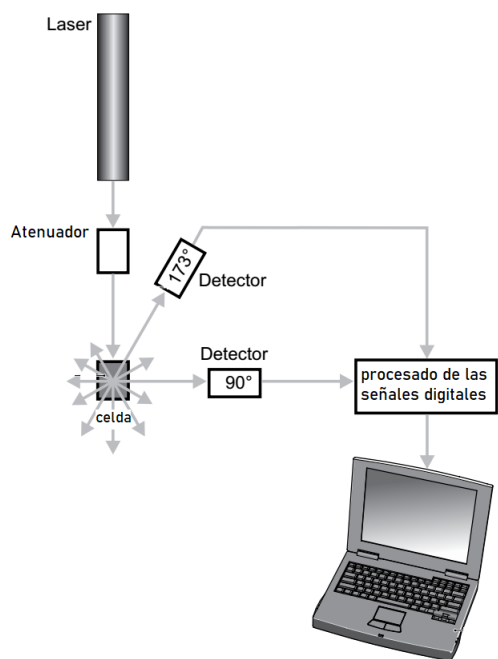


Figura 2.20: Esquema de la técnica DLS

Para la preparación de la muestra uno de los factores importantes para obtener buenos resultados, es la concentración óptima de las nanopartículas en el solvente. Si la muestra está demasiado concentrada es muy probable que la luz dispersada por una partícula sea nuevamente dispersada por otra partícula, causando dispersión múltiple y haciendo que el procesamiento de los datos sea menos preciso, por el contrario, si la concentración es demasiado baja, puede que no haya suficiente luz dispersada como para realizar una medición. Para el análisis de DLS en el caso de nanopartículas de entre 10nm a 100nm la concentración ideal es de entre 100-200 μ l de las partículas, diluidas en un volumen de 1 a 2ml, dispersadas mediante sonicación y depositadas en una celda. Como dispersante para la medición de tamaño se utilizó etanol con una concentración mayor al 99%; por último las mediciones se realizaron a una temperatura de 20°C.

Capítulo 3

Resultados y discusión

3.1. Tamaño de partículas

La técnica DLS nos proporciona información del tamaño de las nanopartículas de sílice que fueron sintetizadas por el método de Stöber. En la siguiente figura 3.1 se muestra la gráfica de correlación (tiempo VS coeficiente de correlación) para las nanopartículas correspondientes la concentración de 5mM, se aprecian en la gráfica las tres mediciones que realizó el equipo Zetasizer nano ZS90, también se puede observar la curva característica para la dispersión de partículas de mayor tamaño.

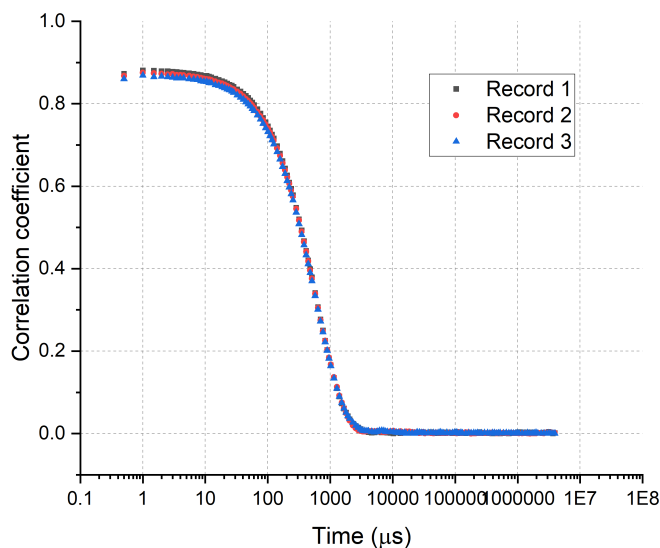


Figura 3.1: Gráfica de correlación (5mM)

La siguiente figura 3.2 muestra la gráfica de correlación, para las nanopartículas correspondientes a la concentración 6mM, se pueden observar las tres mediciones que realizó el equipo, mostrando la curva característica para la dispersión de partículas.

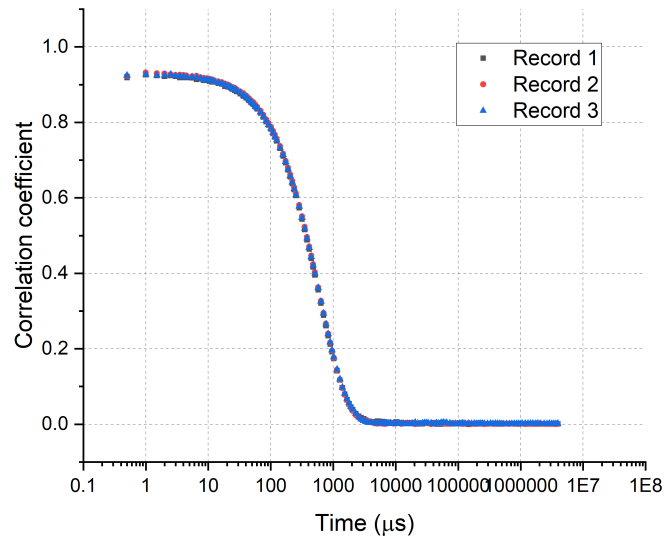


Figura 3.2: Gráfica de correlación (6mM)

La siguiente figura 3.3 muestra la gráfica de correlación, ahora para las nanopartículas sintetizadas a una concentración de 7mM, se pueden observar las tres mediciones que realizó el equipo, mostrando la curva característica para la dispersión de partículas.

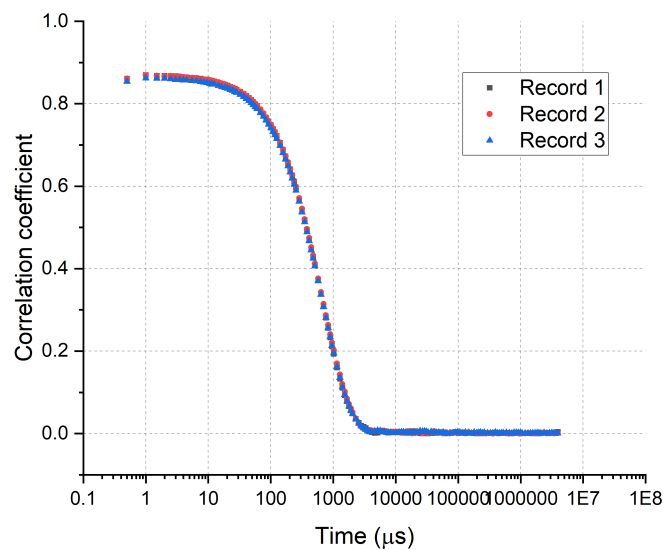


Figura 3.3: Gráfica de correlación (7mM)

La base del análisis de la función de correlación[27] es obtener una regresión lineal mediante la ecuación:

$$y(\tau_i) = a_0 - a_1\tau_i + a_2\tau_i^2 \longrightarrow (i = 1, 2, 3, \dots, m) \quad (3.1)$$

Donde i es el número de muestreos de autocorrelación obtenidos.

Los parámetros a_0 , a_1 y a_2 son determinados por el ajuste cuadrático de la estimación experimental de $y(\tau_i)$ dado por la ecuación:

$$s(a_0, a_1, a_2) = \sum_{i=1}^m w_i (y_i - a_0 + a_1\tau_i - a_2\tau_i^2)^2 \quad (3.2)$$

El diámetro promedio es calculado mediante a_1 por la ecuación:

$$x_p = \frac{1}{a_1} \frac{k_B T}{3\pi\eta} \left[\frac{4\pi n \sin(\theta/2)}{\lambda} \right]^2 \quad (3.3)$$

En la siguiente figura 3.4 se muestra la gráfica de distribución de tamaño respecto a la intensidad, dando un diámetro promedio de 156.7nm, una desviación estándar promedio de 51.43nm, PDI de 0.074, con un pico situado a 172nm, esta gráfica es respecto a la concentración de 5mM.

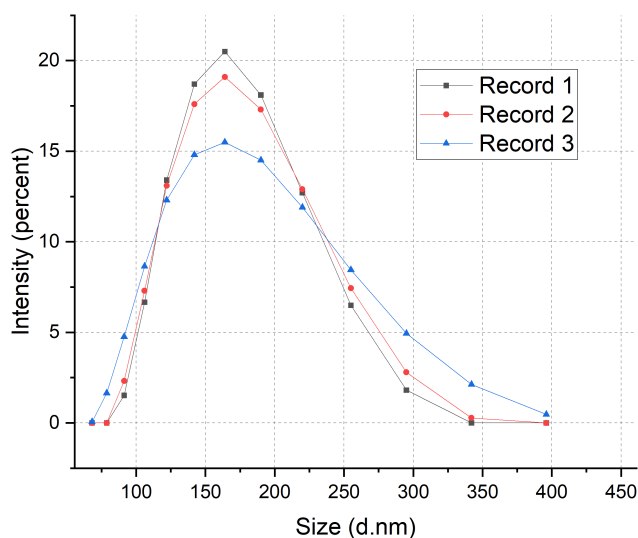


Figura 3.4: Distribución de tamaño por intensidad (5mM)

La siguiente grafica 3.5 se muestra la distribución de tamaño, para la concentración de 6mM, el diámetro promedio de las partículas obtenidas es de 158.1nm con una desviación estándar promedio de 49.24nm, PDI de 0.073, el pico de la distribución se situó a 171.2nm.

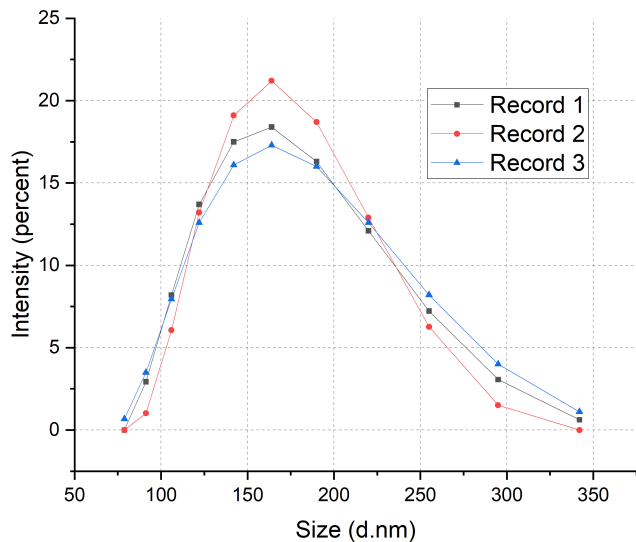


Figura 3.5: Distribución de tamaño por intensidad (6mM)

La siguiente figura 3.6 muestra la gráfica de distribución de tamaño, ahora para el caso respecto a la concentración de 7mM, el diámetro promedio obtenido para las nanopartículas fue de 177.6nm con una desviación estándar promedio de 58.35nm, PDI de 0.073, en este caso el pico de la distribución se encontró en 193.7nm.

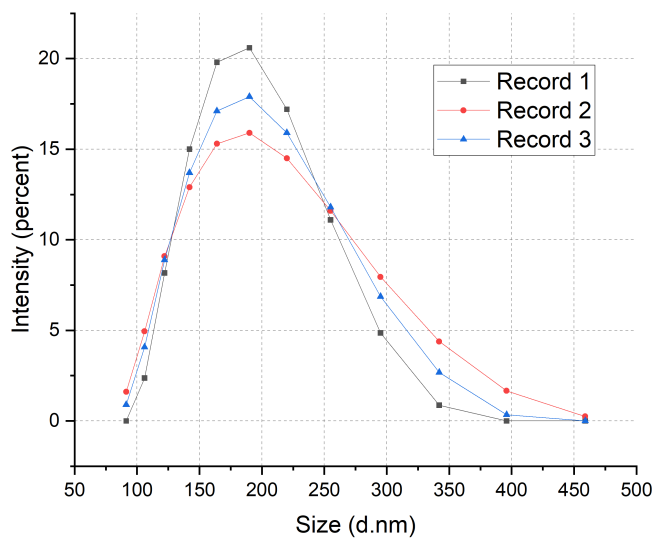


Figura 3.6: Distribución de tamaño por intensidad (7mM)

En la siguiente tabla se muestran los resultados obtenidos para cada síntesis de nanopartículas.

Parámetros medidos	5mM	6mM	7mM
tamaño promedio(nm)	156.7	158.1	177.6
desviación estándar (nm)	51.43	49.24	58.35
Indice de Polidispersidad	0.074	0.073	0.073
Pico de la gráfica (nm)	172	171.2	193.7

Podemos observar en las primeras dos gráficas y mediante los datos obtenidos, para las concentraciones de 5mM y 6mM de TEOS, las nanopartículas resultaron muy cercanas en sus distribuciones de tamaño, con 156.7nm y 158.1nm de diámetro respectivamente; igualmente el máximo de tamaño en la distribución se encontraron muy cercana, 172nm y 171.2nm de diámetro respectivamente.

Sin embargo, el tamaño promedio de nanopartículas que obtuvimos para la concentración de 7mM de TEOS, respecto a las concentraciones de 5mM y 6mM aumentó casi en 20nm, de igual manera para el máximo de distribución también hubo un aumento de 20nm. Esto nos dice que a mayor concentración de TEOS obtendremos nanopartículas de mayor tamaño.

3.2. Potencial Z

Para estas pruebas de igual manera se utilizó el sistema Zetasizer nano ZS90. Esta técnica es de suma importancia ya que nos proporciona información de la estabilidad de las nanopartículas.

En la siguiente figura 3.7, se muestra una gráfica del potencial Z respecto a la cantidad de partículas que contenía la muestra. Para la concentración de 5mM, se obtuvo un potencial Z promedio de -32.4mV, una desviación estándar de 5.09mV, con el máximo situado en -33.9mV y una conductividad de 0.0107mS/cm.

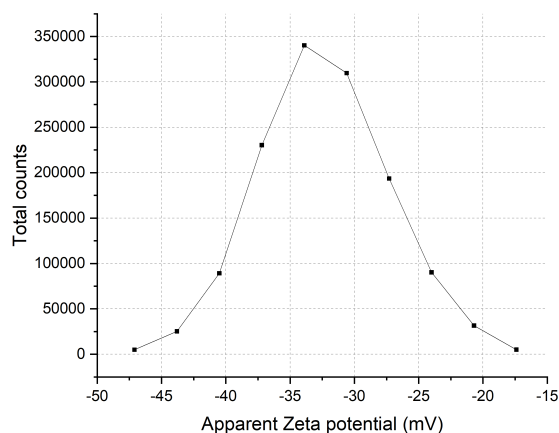


Figura 3.7: Potencial Z (5mM)

En la siguiente figura 3.8, se muestra la gráfica del potencial Z para la concentración de 6mM, el potencial Z promedio obtenido fue de -32.1mV, desviación estándar de 5.84mV, el máximo se situó en -32.9mV, conductividad de 0.0113mS/cm.

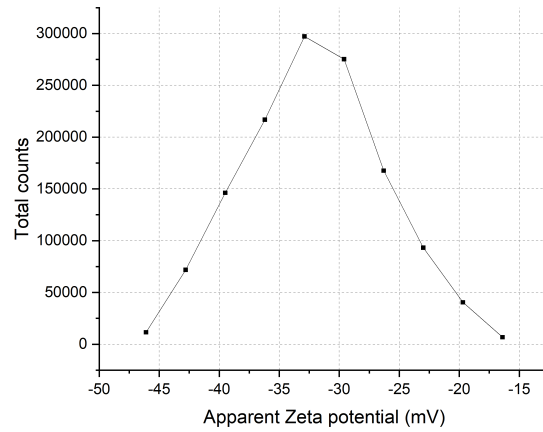


Figura 3.8: Potencial Z (6mM)

En la siguiente figura 3.9, ahora se muestran los resultados del potencial Z obtenidos para la concentración 7mM, el potencial Z promedio fue de -31.4mV , con una desviación de 4.33mV , el máximo de la gráfica se encuentra en -29.7mV y una conductividad de 0.0107mS/cm .

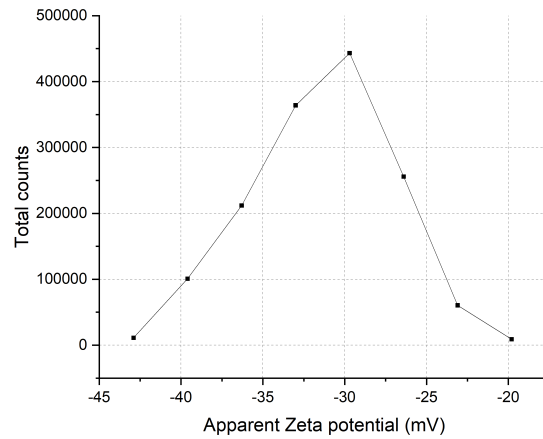


Figura 3.9: Potencial Z (7mM)

En la tabla siguiente se muestran los resultados obtenidos para el potencial Z.

Parámetros medidos	5mM	6mM	7mM
Potencial Z promedio (mV)	-32.4	-32.1	-31.4
Pico de la gráfica (mV)	-33.9	-32.9	-29.7
desviación estándar (mV)	5.09	5.84	4.33
conductividad (mS/cm)	0.0107	0.0113	0.0107

Para el caso del potencial Z los valores obtenidos fueron muy cercanos, aunque si hubo una disminución del potencial Z respecto al tamaño de las nanopartículas, el valor para el caso de nanopartículas sintetizadas a una concentración de 7mM fue menor, pero no se consideraría que fuera una disminución significativa respecto a las obtenidas a concentraciones de 5mM y 6mM. Con los resultados obtenidos podemos deducir que las nanopartículas de mayor tamaño tiene un menor potencial Z; las partículas obtenidas tienen una estabilidad moderada, ya que se encuentran cerca de los -30mV.

3.3. Espectroscopia UV-VIS

Para la caracterización mediante espectroscopia UV-VIS, los datos son mostrados en una sola gráfica 3.10, en ella se muestra la longitud de onda con la que se incidió la muestra respecto a la absorción de esta.

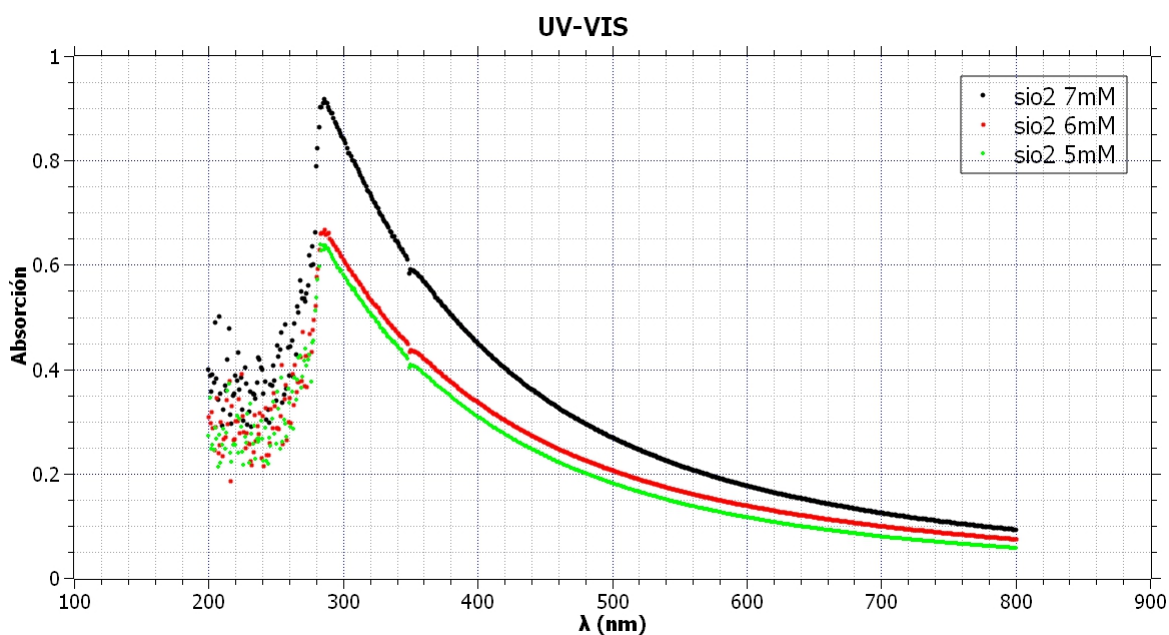


Figura 3.10: UV-VIS

En la gráfica anterior (figura 3.10), se observa para las tres curvas, que mediante la longitud de onda va disminuyendo, la absorción de la muestra aumenta hasta llegar a un punto donde tiene la mayor absorción, de ahí decae rápidamente, dando resultados dispares para el rango entre 200nm a 280nm, las tres curvas tienen el pico más alto en 286nm, este pico es característico del material y no depende del tamaño de las nanopartículas, sin embargo, lo que sí es característico del tamaño, es la cantidad de luz absorbida, dado que las partículas de mayor tamaño absorben más radiación, es por eso que la curva correspondiente a la concentración de 7mM, tiene un mayor crecimiento que las sintetizadas a concentraciones de 5mM y 6mM. En la gráfica también se puede observar un salto para la longitud de onda de 350nm, esto es debido que a esa longitud de onda se hace el cambio de lámparas, pasando de la lámpara incandescente a la de arco de deuterio.

A partir del espectro de absorción se puede estimar la energía de banda prohibida (E_g) por medio del método de la gráfica de Tauc [28]; el método Tauc se basa en la suposición de que el coeficiente de absorción (β) depende de la energía, esta dependencia puede ser expresada en la siguiente ecuación:

$$(\beta h\nu)^{1/\gamma} = B(h\nu - E_g) \quad (3.4)$$

Donde h es la constante de Planck, ν es la frecuencia de los fotones, E_g es la energía de banda prohibida y B es una constante. El factor γ depende de la naturaleza de transición de los electrones y es igual a 1/2 o 2 para la transición directa e indirecta de la banda prohibida respectivamente.

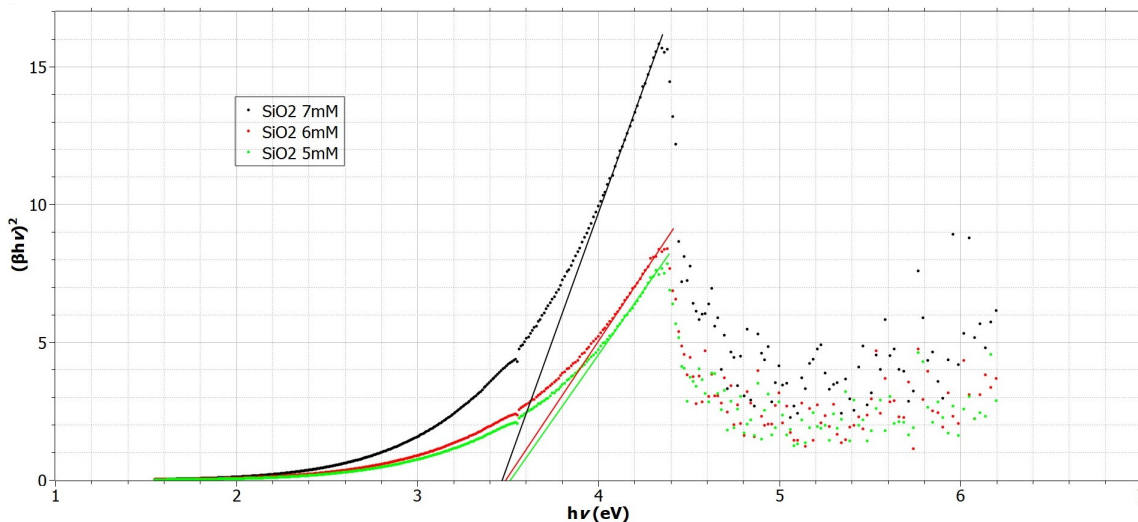


Figura 3.11: Gráfica Tauc

En la figura 3.11 las líneas rectas representan las líneas de tendencia para determinar la banda prohibida de energía para las nanopartículas de SiO_2 ; los valores obtenidos fueron de 3.45eV para la concentración de 7mM, 3.47eV para la concentración de 6mM y de 3.50eV para la concentración de 5mM. Estos valores se encuentran dentro del rango reportado previamente [29], cuyos valores se encuentran entre 2.6eV y 4.4eV para nanocristales de SiO_2 .

Conclusiones

En este trabajo, se sintetizaron nanopartículas de sílice mediante el método de Stöber variando la concentración de TEOS en su elaboración (5mM, 6mM y 7mM), obteniendo nanopartículas en promedio de 156.7nm, 158.1nm y 177.6nm usando la técnica DLS; posteriormente se midió el equilibrio electroquímico en la interfaz que existe entre la nanopartícula y los iones dispersos en el líquido, este parámetro es fundamental ya que nos da información sobre la estabilidad coloidal, los valores promedio obtenidos de potencial Z fueron de -32.4mV, -32.1mV y -31.4mV; se empleó la espectroscopia UV-VIS para conocer la absorción electromagnética de las nanopartículas, y partiendo de estas gráficas de absorción, se usó el método de Tauc para poder estimar la energía de banda prohibida, los datos experimentales obtenidos fueron de 3.5eV, 3.47eV y 3.45eV.

Actualmente las nanopartículas tienen propiedades muy interesantes, donde se puede cambiar su tamaño, su potencial Z, la absorción de luz y la energía de banda prohibida, estos cambios fueron estudiados en esta tesis; por lo cual este trabajo proporciona conocimiento sobre el control de estas propiedades respecto a su tamaño, y este mismo respecto a la concentración de TEOS en la elaboración de las nanopartículas de sílice. Dicho esto, para trabajos futuros en los cuales sea de gran importancia alguna de las propiedades antes mencionadas, podremos saber desde la elaboración de las nanopartículas de sílice los parámetros a tomar en cuenta.

Bibliografía

- [1] Guozhong Cao. *Nanostructures & nanomaterials: synthesis, properties & applications*. Imperial college press, 2004.
- [2] Claudia E Gutiérrez Wing. Las nanopartículas: pequeñas estructuras con gran potencial. *El Inin Hoy, Contacto Nuclear*, pages 24–29, 2006.
- [3] K Eric Drexler. *Engines of creation*. Anchor books, 1986.
- [4] Cristóbal Lárez Velásquez, Sonia Koteich Khatib, and Floralba López González. *Nanopartículas: fundamentos y aplicaciones*. Universidad de los Andes, 2015.
- [5] Richard P Feynman. Plenty of room at the bottom. In *APS annual meeting*, 1959.
- [6] Robert W Kelsall, Ian W Hamley, and Mark Geoghegan. *Nanoscale science and technology*. 2005.
- [7] Cristina Buzea and Ivan Pacheco. Nanomaterials and their classification. In *EMR/ESR/EPR spectroscopy for characterization of nanomaterials*, pages 3–45. Springer, 2017.
- [8] Rodolfo Zanella. Metodologías para la síntesis de nanopartículas: controlando forma y tamaño. *Mundo nano. Revista interdisciplinaria en nanociencias y nanotecnología*, 5(1):69–81, 2012.
- [9] EM Vega-López and Ulises Morales-Muñoz. El proceso stöber: Principios y actualidad 1ª parte. *Naturaleza y Tecnología*, (9), 2016.
- [10] C Jeffrey Brinker and George W Scherer. *Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing*. Academic press, 2013.
- [11] H Förster. Uv/vis spectroscopy. *Characterization I*, pages 337–426, 2004.
- [12] Marco Antonio González Cantellano and Luis Manuel Montaña Zetina. La espectroscopia y su tecnología: Un repaso histórico y su importancia para el siglo xxi. *Latin-American Journal of Physics Education*, 9(4):13, 2015.
- [13] Werner Mäntele and Erhan Deniz. Uv–vis absorption spectroscopy: Lambert-beer reloaded, 2017.
- [14] Andrew R Barron. *Physical methods in chemistry and nano science*. 2015.
- [15] Andrei S Dukhin and Renliang Xu. Zeta-potential measurements. In *Characterization of Nanoparticles*, pages 213–224. Elsevier, 2020.

- [16] M Chorom and P Rengasamy. Dispersion and zeta potential of pure clays as related to net particle charge under varying ph, electrolyte concentration and cation type. *European journal of soil science*, 46(4):657–665, 1995.
- [17] William Henry. Iii. experiments on the quantity of gases absorbed by water, at different temperatures, and under different pressures. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, (93):29–274, 1803.
- [18] Alice Sze, David Erickson, Liqing Ren, and Dongqing Li. Zeta-potential measurement using the smoluchowski equation and the slope of the current–time relationship in electroosmotic flow. *Journal of colloid and interface science*, 261(2):402–410, 2003.
- [19] John X.J. Zhang and Kazunori Hoshino. Chapter 5 - optical transducers: Optical molecular sensing and spectroscopy. In John X.J. Zhang and Kazunori Hoshino, editors, *Molecular Sensors and Nanodevices (Second Edition)*, Micro and Nano Technologies, pages 231–309. Academic Press, second edition edition, 2019.
- [20] Christin Kalkert and Jona Kayser. Laser doppler velocimetry. *San Diego: PHYS173*, 2006.
- [21] Malvern Instruments. Zetasizer nano series user manual. *MAN0317*, 1:2004, 2004.
- [22] Richard B Miles, Walter R Lempert, and Joseph N Forkey. Laser rayleigh scattering. *Measurement Science and Technology*, 12(5):R33, 2001.
- [23] George E Uhlenbeck and Leonard S Ornstein. On the theory of the brownian motion. *Physical review*, 36(5):823, 1930.
- [24] G Crammond, SW Boyd, and JM Dulieu-Barton. Speckle pattern quality assessment for digital image correlation. *Optics and Lasers in Engineering*, 51(12):1368–1378, 2013.
- [25] John T Edward. Molecular volumes and the stokes-einstein equation. *Journal of chemical education*, 47(4):261, 1970.
- [26] Ross N Andrews, Suresh Narayanan, Fan Zhang, Ivan Kuzmenko, and Jan Ilavsky. Contin xpcs: software for inverse transform analysis of x-ray photon correlation spectroscopy dynamics. *Journal of applied crystallography*, 51(1):205–209, 2018.
- [27] *ISO 13321:Particle size analysis—Photon correlation spectroscopy*. 1996.
- [28] Patrycja Makuła, Michał Pacia, and Wojciech Macyk. How to correctly determine the band gap energy of modified semiconductor photocatalysts based on uv–vis spectra, 2018.
- [29] G Seguini, Sylvie Schamm-Chardon, P Pellegrino, and M Perego. The energy band alignment of si nanocrystals in sio₂. *Applied Physics Letters*, 99(8):082107, 2011.