



“El saber de mis hijos  
hará mi grandeza”

# Universidad de Sonora

División de Ciencias Exactas y Naturales

Departamento de Investigación en Física

## Nanopartículas y clústers ultrapequeños de Ag en zeolita A4

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

Presenta:

**Patricia Horta Fraijo**

Director

**Mario Flores Acosta**

Hermosillo, Sonora, México. 2018

# 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

## **PRODUCTOS OBTENIDOS.**

## **ARTÍCULOS PUBLICADOS.**

### **Ultra-small Ag clusters in zeolite A4: Antibacterial and thermochromic applications**

P. Horta-Fraijo, Cortez-Valadez, M., Flores-López, N. S., Britto-Hurtado, R., Vargas-Ortiz, R. A., Perez-Rodriguez, A., & Flores-Acosta, M. (2017). Ultra-small Ag clusters in zeolite A4: Antibacterial and thermochromic applications. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*. <https://doi.org/10.1016/j.physe.2017.10.003>

## **ARTÍCULOS EN COLABORACIÓN**

### **a) Luminescent properties of ZnO microstructures grown on Au/Si substrate**

R. García-Gutiérrez, **P. Horta-Fraijo**, A. Ramos-Carrazco, D. Berman-Mendoza  
Journal of Ovonic Research Vol, 12(5), 239-244.

### **b) Enhanced magnetic properties and MRI performance of bi-magnetic core-shell nanoparticles**

Fernando Arteaga Cardona, Esmeralda Santillán Urquiza, Patricia de la Presa, Silvia Hidalgo Tobon, de Umapada Pal, **Patricia Horta Fraijo**, Miguel José Yacamán, José Daniel Lozada Ramirez, Robert Ivkov, Aracely Angulo-Molina and Miguel Ángel Méndez-Rojas. *RSC Adv.*, 2016, 6, 77558

### **c) Green Synthesis and Radial Breathing Modes in Ti Nanoparticles**

R. Britto-Hurtado, M. Cortez-Valadez, R. Álvarez-Bayona, **P. Horta-Fraijo**, J-G. Bocarando-Chacon, R. Gámez-Corrales, A. Pérez-Rodríguez, F. Martínez-Suárez, H. Arizpe-Chávez and M. Flores-Acosta (2015). *Revista: NANO*. DOI: 10.1142/S1793292015500691.  
Puede verse en:

<http://www.worldscientific.com/doi/abs/10.1142/S1793292015500691?src=recsys>

## **TRABAJO EN CONGRESOS:**

**a) Theoretical study of planar silver clusters by Density Functional Theory (DFT) in correlation with the experimental the formation of silver nanoparticles in synthetic zeolite a4.** Symposium at the XXV International Materials Research Congress held in Cancun, México from August (2016). **Patricia Horta Fraijo**, Nohemy Suguey Flores López, Manuel Cortez Valadez, Mario Flores Acosta.

**b) Crystallographic study of high index faceted gold nanocrystals by precession electron diffraction technique** Symposium at the XXV International Materials Research Congress held in Cancun, Mexico from August (2016.) **Patricia Horta Fraijo**, Diego Alducin, Arturo Ponce, Miguel José-Yacamán.

**c) Optical Properties of Silver Nano Particles**, in the Nanostructured Materials and Nanotechnology Symposium at the XXIII International Materials Research Congress held in Cancun, Mexico from August (17/2 /2014.) **Patricia Horta Fraijo**, Nohemy Suguey Flores López, José Manuel Cortez Valadez, Elda Iveth Torres Flores, Humberto Arizpe Chávez, Rafael Ramírez Bon, Mario Flores Acosta

**d) Gold Nanoparticles.** P. Horta Fraijo, J. Jesús Velázquez Salazar, Miguel José-Yacamán Materials Research Day Congress (August/ 24 / 2015) University of Texas at San Antonio Guía de resúmenes

[http://engineering2.utsa.edu/wp-content/uploads/2015/08/Guidebook\\_Final3.pdf](http://engineering2.utsa.edu/wp-content/uploads/2015/08/Guidebook_Final3.pdf)

### **e) Gold Nanoparticles**

Workshop (September /21-22/ 2015) Rice University Houston, Texas

**P. Horta Fraijo**, J. Jesús Velazquez Salazar, Miguel José-Yacamán

[http://msne.rice.edu/Content.aspx?id=2147484007&ekfxmen\\_noscript=1&ekfxmense=edc\\_b4a7a\\_6\\_9](http://msne.rice.edu/Content.aspx?id=2147484007&ekfxmen_noscript=1&ekfxmense=edc_b4a7a_6_9)

**f) Gold Nanoparticles.** The UTSA College of Sciences Research Conference October /9/ 2015 **P. Horta Fraijo**, J. Jesús Velázquez Salazar, Miguel José-Yacamán

**g) Metallic Nano particles hosted in zeolite** The UTSA College of Sciences Research Conference October /9/ 2015. **P. Horta Fraijo**, M. Flores- Acosta, Miguel José-Yacamán

**ASISTENCIA A CONGRESOS:**

Workshop February 2015 University of Texas at San Antonio (UTSA)

**ESTANCIAS ACADÉMICAS:**

Responsable	Institución	Año
Dr. Rafael Ramírez Bon	CINVESTAV - Unidad Querétaro	20 al 30 de octubre de 2014
Dr. Miguel José Yacaman	University of Texas at San Antonio UTSA	15 enero – 17 diciembre 2015
Dr. Felipe Castellón Barraza	CNYN UNAM Ensenada	8-12 mayo 2017

## *Dedicatorias*

*A Dios, quien es el guiador de nuestras acciones y mentor en nuestro camino, por lo que me ha permitido lograr día con día según sus designios.*

*A mi madre, por lo que siempre ha representado para mí, por el infinito e incondicional amor que me ha brindado, así como el apoyo en momentos difíciles.*

*A mi padre, quien me recuerda que es lo importante de fijar una meta con un fin.*

*A mis hermanitas, quienes me brindan lo invaluable de la vida.*

## ***Agradecimientos***

*A CONACYT por el apoyo económico brindado en la duración de este posgrado.*

*A la UNISON, en particular al Departamento de Investigación en Física.*

*Al Dr. Mario Flores Acosta, por ser mi asesor, por sus enseñanzas en el ámbito profesional y personal. Por la paciencia, comprensión y dirección en este trabajo de tesis.*

*A la UTSA, en específico al Departamento de Física y Astronomía.*

*En especial al Dr. Miguel José Yacaman, por la apertura a la realización de una estancia en esta institución, el apoyo y las enseñanzas brindadas.*

*Al CINVESTAV, unidad Qro.*

*Particularmente al Dr. Rafael Ramírez Bon, quien hizo posible una estancia en esta institución.*

*Al CNYN*

*En específico al Dr. Felipe Castellón Barraza, por abrir las puertas a realizar una estancia en su institución.*

*A mi comité de seguimiento: Dr. José Manuel Cortez Valadez, Dr. Humberto Arizpe Chávez, Dr. Santos Jesús Castillo y Dr. Eduardo Larios Rodríguez, quienes me acompañaron durante este trabajo.*

*A todos los Doctores que contribuyeron en la generación de conocimiento a lo largo de este posgrado, por su dedicación y esfuerzo.*

*A mi esposo, amistades de antaño y amistadas forjadas en este camino que ha sido largo, para las cuales no existen fronteras, ni dimensiones en su cariño y apoyo.*

## **RESUMEN**

En este trabajo de tesis se presenta la síntesis de nanopartículas y clústers ultrapequeños de plata en zeolita sintética A4, por el método de intercambio iónico e intercambio iónico usando microondas. En las propiedades ópticas se encuentran plasmones de resonancia, los cuales exhiben bandas de absorción localizadas en distintas longitudes de onda dadas por poblaciones de nanopartículas de plata con diferente tamaño y/o forma. El tratamiento térmico aplicado a los materiales propició la modificación de plata iónica existente a plata metálica, además evidenció la estabilización de clústers en las cavidades, al detectarse propiedades termocrómicas en la muestra, que son reversibles. Los espectros de absorción óptica reflejan similitudes entre los distintos métodos empleados, para el método de intercambio iónico y método de intercambio iónico con el uso de microondas se tienen bandas de absorción definidas y acotadas en la región del espectro ultra violeta -visible (UV-Vis). El estudio de la morfología por microscopía electrónica de transmisión (MET) y microscopía electrónica de barrido (MEB), revela distintas formas de nanopartículas y ultra pequeños clústers de plata, con una distribución relativamente homogénea preservándose la estructura cristalina de la zeolita A4 en ambos métodos de síntesis empleados, acorde a lo corroborado con el análisis de difracción de rayos X (DRX). El tamaño de las partículas difiere según el método, con microondas se obtiene un menor tamaño en las nanopartículas de plata en relación con el otro método. La existencia de plata fue confirmada mediante un análisis de composición química realizado mediante espectroscopía de dispersión de rayos X (EDS) y espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS). Finalmente, cálculos teóricos reportados por diversos autores coinciden con los clusters observados a través de micrografías MET.

**Nanopartículas, clústers, Ag, Plasmones**



## SUMMARY

We are reporting the synthesis of silver nanoparticles and silver clusters in synthetic zeolite A4. The method to synthesize the nanoparticles and silver clusters comprise; ionic exchange of silver ions into the zeolite as well as ionic exchange assisted by microwaves digestion process. We have determined the optical properties of silver nanoparticles measuring the main resonances bands corresponding to plasmons localized at different wavelengths. It was determined that the variation in the different absorption bands could be associated with the nanoparticle size and shape. Furthermore, the thermal process changes ionic silver to metallic silver, it was shown that the material exhibits reversible thermo-chromic properties due to the thermal treatment applied to the material and the stabilization of silver cluster in the cavities on the zeolite. Moreover, it was inferred that the optical absorption measurements reflect similar absorption bands on the UV-Vis region for both ionic exchange and ionic exchange assisted using the microwave digestion system. The morphological and chemical analysis, using transmission electron microscopy (TEM) and scanning transmission electron microscopy (SEM), revealed a homogenous distribution of silver nanoparticles and nanoclusters located on the zeolite A4 matrix. In fact, x-ray diffraction (XRD) shows that the crystalline structure of the zeolite is preserved during the ionic exchange by using both methods. TEM images shown a variation in the particle size strongly dependent on the method used, i.e, it was observed a small particle size when the microwave process is applied. In order to determine the chemical composition of the zeolite A4 matrix, a chemical analysis was performed by using energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), the measurements confirm the presence of silver on the matrix. Finally, reported theoretical calculations by other authors match with silver clusters observed through TEM.

Nanoparticles, clusters, Ag, Plasmons

## ÍNDICE

	Página
<b>CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN</b>	1
<b>CAPÍTULO 2: ANTECEDENTES</b>	3
2.1 GENERALIDADES	3
2.1.1 Zeolitas	5
2.1.2 Plata	7
2.1.2.1 Nanopartículas y clústers metálicos	8
<b>CAPÍTULO 3: MATERIALES Y MÉTODOS</b>	10
3.1 MATERIALES	10
3.1.1 Precursores	10
3.2 METODOLOGÍA	10
3.2.1 Intercambio iónico.	10
3.2.2 Microondas	12
3.3 CARACTERIZACIÓN	13
3.4 DESCRIPCIÓN DE LAS MUESTRAS	16
<b>CAPÍTULO 4: RESULTADOS</b>	18
4.1 NANOPARTÍCULAS Y CLUSTERS ULTRA PEQUEÑOS DE PLATA	18
4.1.1 Intercambio iónico	18
4.1.1.1 Difracción de rayos X	19
4.1.1.2 Espectroscopía XPS	24
4.1.1.3 Microscopía Electrónica de Barrido	27
4.1.1.4 Absorción óptica por Reflectancia Difusa	31
4.1.1.5 Microscopía Electrónica de Transmisión	35
4.1.1.6 Estructuras de plata en zeolita A4	38
4.1.2 Microondas en el proceso de síntesis	44
4.1.2.1 Difracción de rayos X	44
4.1.2.2 Espectroscopía XPS	47
4.1.2.3 Microscopía Electrónica de Barrido	50

4.1.2.4	Absorción óptica	53
4.1.2.5	Microscopía Electrónica de Transmisión	55
	Aplicación actividad bactericida	60
	<b>CAPÍTULO 5: CONCLUSIONES</b>	64
	<b>REFERENCIAS</b>	66
	<b>APÉNDICE</b>	76

## LISTA DE TABLAS

Tabla	Página
1 Precursores	10
2 Técnicas de Caracterización	13
3 EDS Zeolita A4 pura	30
4 EDS Zeolita A4 alojando plata con menor molaridad	30
5 EDS Zeolita A4 con plata con molaridad más alta	30
6 Parámetros estructurales de clústers de Ag	43
7 EDS Zeolita A4 alojando plata con menor molaridad	53
8 EDS Zeolita A4 alojando plata con mayor molaridad	53
9 Número de colonias de bacteria a tiempos de contacto con la muestra.	61
10 Placas petri de los M.O a diferentes tiempos de contacto con la muestra	63

## LISTA DE FIGURAS

Figura	Página
1 Representación de la estructura tetraédrica de un silicato	6
2 Unidades que componen la zeolita a) cubo, b) unidad Sodalita y c) super jaula	6
3 a) Estructura de la zeolita A4, b) estructura de la zeolita SOD. c) jaula y super jaula.	6
4 a) Material para síntesis de nanopartículas de plata en zeolita, b) baño químico y c) sistema de filtrado	11
5 Difractograma de rayos X de zeolita A4: a) pura, b) con plata 0.5mM y c) 10mM	20
6 Pico principal del difractograma de la zeolita A4: a) pura b) con plata 0.5mM y c) 10mM	22
7 Difractograma de rayos X de zeolita A4: a) pura, b) plata 10mM sin tratamiento térmico y c) con tratamiento térmico.	24
8 Espectro de baja resolución de zeolita A4 a) pura, b) Ag(0.5mM) y c) Ag (10mM)	25
9 Espectro de alta resolución. a) zeolita +Ag (0.5mM)	26
10 Deconvolución de espectro de alta resolución de plata alojada en la zeolita (10mM)	27
11 Micrografías de cristales de zeolita A4 a) pura, b)0.5mM y c) 10mM	29
12 Espectros de absorción óptica de: a) zeolita sintética A4, b) Ag en zeolita A4 sin tratamiento térmico y c) Ag en zeolita A4 con tratamiento térmico.	32
13 Micrografía de nanopartícula de plata alojada en zeolita con menor molaridad	35
14 Histograma de tamaño de nanopartículas en zeolita A4	36
15 a) y b) Micrografías de nanopartículas de plata alojadas en zeolita A4, 10mM	37
16 Propiedades termocrómicas en la zeolita A4 con clústers de Ag: a) zeolita A4, b) zeolita A4 con clústers de Ag incorporados, con tratamiento térmico a 450°C y c) después de agitar mecánicamente la muestra anterior (b)	39
17 Pequeños clústers de plata obtenidos en la matriz de zeolita A4	41
18 Difractograma de rayos X de zeolita A4: a) pura, b) con microondas, c) con plata 0.5mM y d) 10mM	45

19	Pico principal del difractograma de la figura 18, a) pura, b) con microondas, c) con plata 0.5mM y d) 10mM	46
20	Espectro de baja resolución de zeolita A4 a) pura, b) Ag(0.5mM) y c) Ag (10mM)	48
21	Espectro de alta resolución. a) zeolita +Ag (0.5mM)	49
22	Deconvolución del espectro de alta resolución de la figura 20 c) zeolita +Ag (10mM)	50
23	Micrografías de zeolita A4: a) Ag (0.5 mM) b) Ag (10mM)	52
24	Espectros de absorción óptica de la zeolita alojando Ag a distintas molaridades a) 0.5mM, b) 1mM, c) 5mM y d) 10mM por microondas.	54
25	Contribuciones a la gráfica d) de la figura 24	55
26	Micrografía de nanopartícula de Ag en zeolita y determinación de estructura cristalina	56
27	Micrografía de nanopartícula de plata en zeolita	57
28	Histograma del tamaño de partículas de plata en zeolita A4	58
29	Micrografía de nanopartícula de plata en zeolita, 10mM AgNO <sub>3</sub>	59

## Capítulo 1: Introducción

En los últimos años se ha visto un creciente desarrollo en la investigación de los denominados materiales a escala nano. Estos han capturado el interés no solo en las áreas de investigación básica, sino también en la ciencia aplicada. Lo anterior se debe a que las propiedades de un material cambian cuando se les emplea en dimensiones nanométricas [1], existen diversos métodos de síntesis: físicos, químicos y biológicos, por ejemplo, reducción fotoquímica [2], ablación con láser [3], electroquímica [4], sputtering [5], biosíntesis con microorganismos [6], sin embargo los métodos representan un elevado costo por el uso de materiales reductores y el manejo adecuado de sustancias residuales relacionadas a la síntesis, además de la utilización de equipo altamente especializado para efectuar esta labor. La mayoría de las síntesis químicas manifiestan problemas de aglomeración de las nanopartículas o incluso en el soporte para las mismas en un medio. La síntesis de nanopartículas se realiza por medio del uso de la propiedad intrínseca de la zeolita de intercambio iónico, lo que contribuye a solucionar la problemática anteriormente planteada, ya que no requiere reductores y brinda un soporte para las nanopartículas, haciendo a este método económico, ecológico y rápido. Actualmente las nanopartículas de plata y oro son dos de los materiales nanoestructurados más estudiados, algunos estudios incluyen la predicción de diferentes propiedades físicas de las nanopartículas [7-11]. La búsqueda por mejorar la estabilidad de estos materiales nanoestructurados conlleva un reto hoy en día, la reproducibilidad y la homogeneidad es uno de los principales temas a abordarse, esto tiene relevancia ya que muchas propiedades dependerán no solo del tamaño de la nanopartícula si no de la forma que estas posean. Las nanopartículas metálicas presentan propiedades ópticas especiales, debidas a la formación de ondas electromagnéticas superficiales llamadas plasmones, esta señal ha adquirido una mayor importancia al ser posible sintonizarla en función de tamaño y forma de la nanopartícula. En la universidad de Sonora existe un alto potencial en esta área de investigación, hay reportes de resultados teóricos [12-14] y experimentales [15].

El uso de zeolitas como matrices para obtener nanopartículas metálicas [16], semiconductores [17,18] y clústers [19] se ha desarrollado experimentalmente, se ha visto que estos pueden encontrarse embebidos en la matriz [20] o en su superficie. Sin embargo, aún existe discusión en la literatura acerca de la formación de estas nanoestructuras, específicamente si para éstas, la formación inicia en el exterior o interior de la cavidad [21-24]. Algunos estudios teóricos indican las probables estructuras que se lograrían obtener en zeolita, sin embargo, estos sistemas nanoestructurados son aun estudiados. Las nanopartículas han despertado el interés en muchas áreas del conocimiento, dadas sus propiedades debido principalmente a sus aplicaciones potenciales: físicas, biológicas, médicas y farmacéuticas.

La presente tesis se enfoca en la síntesis de nanopartículas y clústers ultrapequeños de plata en zeolita sintética A4, por medio del método de intercambio iónico e intercambio iónico usando microondas. Así mismo se presentan aplicaciones de los materiales obtenidos dadas sus propiedades termocrómicas y bactericidas.

En la estructura de este trabajo se encuentra un resumen, el capítulo uno comprende la introducción al tema, en el capítulo dos los antecedentes y fundamento teórico en el que se basa la tesis. El capítulo tres describe los materiales y métodos empleados para la síntesis, en el capítulo cuatro presenta los resultados obtenidos por las distintas técnicas de caracterización, a fin de determinar las propiedades morfológicas, estructurales, ópticas y de composición química de dichas muestras, así como la discusión de resultados. Por último, en el capítulo cinco las conclusiones.



## Capítulo 2: Antecedentes

### 2.1 Generalidades

La búsqueda y caracterización de materiales nace con la humanidad, en un principio, ante la necesidad de sobrevivir se fabricaban herramientas de caza y posiblemente al mismo tiempo utensilios para la elaboración de alimentos, inicialmente de piedra, madera y posteriormente de hierro, etc. Se buscaban propiedades mecánicas en estos materiales (piedra para puntas de lanza, hachas, metates, etc.) la elección del material era “mediante apreciación visual”. En épocas más recientes, se realizaban tareas que pueden catalogarse como “proyectos de investigación”, así aparecen trabajos como vidrios de color, que hoy sabemos que son nanopartículas metálicas en una matriz vítrea, sin embargo, el estudio de sus propiedades seguía siendo “mediante apreciación visual” (vidrios de color, copa de licurgo, tallado de lentes, óptica geométrica, etc.). En 1895 Wilhelm Rontgen descubre un nuevo tipo de radiación, la cual denominó rayos X y por ello, se convierte en el primer científico que recibió el Premio Nobel de Física en 1901. Posteriormente, Max Von Laue descubriría que los planos cristalinos actúan como una rejilla de difracción para los Rx, recibiendo el Premio Nobel de Física en 1914 por este descubrimiento. Sin embargo, fue desde 1913 que William Henry Bragg y Lawrence Bragg mostraron la utilidad de los Rx, encontrando un método sencillo y práctico al formular lo que hoy conocemos como la Ley de Bragg. Por esta aportación de los Braggs fueron galardonados con el Premio Nobel de Física en 1915. Antes de estos eventos la caracterización era cualitativa, es en 1912 cuando inicia un estudio cuantitativo de las propiedades de los materiales. Posteriormente, Ernst Ruska y Max Knoll entre 1925 y 1930 diseñaron el primer microscopio electrónico basándose en el trabajo de Broglie: “propiedades ondulatorias de los electrones” para su diseño, que cuatro años más tarde haría posible el desarrollo del primer Microscopio Electrónico de Transmisión (TEM), superando la barrera de alta resolución que había sido impuesta por las limitaciones de la luz visible. El TEM constituye la más eficiente y versátil herramienta para caracterizar materiales en rangos espaciales a la escala atómica [25-27]. Asimismo, algunas contribuciones a la optimización del TEM fueron decisivas para el desarrollo del Microscopio Electrónico de Barrido [28]. En

la actualidad, existen equipos sumamente sofisticados capaces de fotografiar átomos, detectar fuerzas o campos sumamente pequeños. Además, los esfuerzos por entender mejor las propiedades ópticas observadas en diversas mediciones a metales, conllevaron al desarrollo de teorías que explicaran los fenómenos ocurridos, como en un estudio de reflexión óptica de rejillas donde el Prof. Robert W. Wood observa rasgos inexplicables; dos años después Maxwell Garnett describe los colores brillantes visualizados en el metal, usando la entonces recién desarrollada teoría de Drude de metales y las propiedades electromagnéticas de las esferas pequeñas como las derivadas por Lord Rayleigh. Así mismo se pretendía entender la teoría de la dispersión de la luz por partículas esféricas, que fue desarrollada por Gustav Mie.

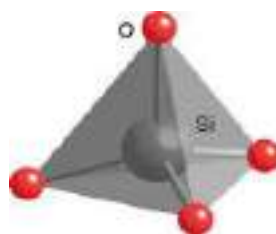
Antes de 1910 gran parte del trabajo realizado en espectroscopía de absorción era sin mucho valor, debido a que desafortunadamente los métodos empleados fueron enteramente cualitativos o semi-cuantitativos. En 1940 Arnold J. Beckham inventó el espectrofotómetro, éste simplificó el proceso de análisis que anteriormente tomaba semanas completarse con una precisión del 25%, en base a que este instrumento mejoró la exactitud del análisis químico a un 99.99% [29]. El desarrollo constante del espectrofotómetro para mejorar su rendimiento derivó en la modificación de diseño del mismo, mejorando las capacidades ultravioletas del dispositivo al cambiar el prisma de cristal por un prisma de cuarzo, algunas variaciones en el diseño se siguieron implementando en los años siguientes, pero fue en 1981, cuando uno de los avances que mejoraría la velocidad de adquisición de información se implementó, controlando el espectrofotómetro a través de un microprocesador; así se automatizó e hizo más confiable en las mediciones. Las versiones con doble haz y la implementación de un software externo por computadora, generaron la posibilidad de visualización de datos en pantalla de los espectros de absorción obtenidos durante la medición.

En 1956, se describen teóricamente las pérdidas de energía características de la propagación rápida de electrones a través de metales, se atribuye estas pérdidas a las oscilaciones colectivas de electrones libres en el metal. A dichas oscilaciones se les denominó “plasmones”. Los primeros estudios realizados con interés de entender las pérdidas de

energía de electrones fueron realizados en películas delgadas en 1957, donde se muestra que los modos de plasmón pueden existir cerca de la superficie de los metales. Dando entonces una aproximación a la descripción de un plasmón superficial, posteriormente en 1968, se describe el comportamiento anómalo de rejillas de metal en términos de resonancias de plasmón de superficie excitadas. En este mismo año se consigue un avance significativo en los métodos para la excitación óptica de plasmones de superficie en películas metálicas realizado por Andreas Otto y colaboradores. En ese momento las propiedades de los plasmones de superficie son conocidas, sin embargo, la relación o conexión entre propiedades ópticas de las nanopartículas de metales aún no se habían realizado. En 1970 el trabajo de Garnett sobre los colores de vidrios dopados con metal, aunado al trabajo de Uwe Kreibig y Peter Zacharias presentan la comparación de la respuesta electrónica y óptica de oro y plata, que permite la descripción de las propiedades de nanopartículas metálicas por primera vez, en términos de plasmones superficiales [30,31].

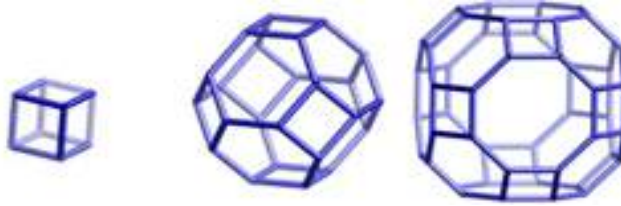
### 2.1.1 Zeolitas

Las zeolitas son cristales porosos típicamente conformados por átomos de silicio, aluminio y oxígeno. La estructura esquelética de la zeolita está conformada por tetraedros de silicatos y aluminatos que comparten oxígeno, lo que propicia la formación de cadenas de tetraedros unidas por los vértices [32]. En la figura 1, se muestra el átomo de silicio el cual se encuentra enlazado con cuatro oxígenos, de la misma forma se puede representar la unión del aluminio enlazado con los cuatro oxígenos, el aluminio es trivalente por lo tanto cada unidad  $\text{AlO}_2$  contará con una carga negativa, la cual es compensada por una carga positiva asociada con un catión que puede ser el sodio (Na) o bien el potasio (K) o algún otro que equilibra la carga [33].



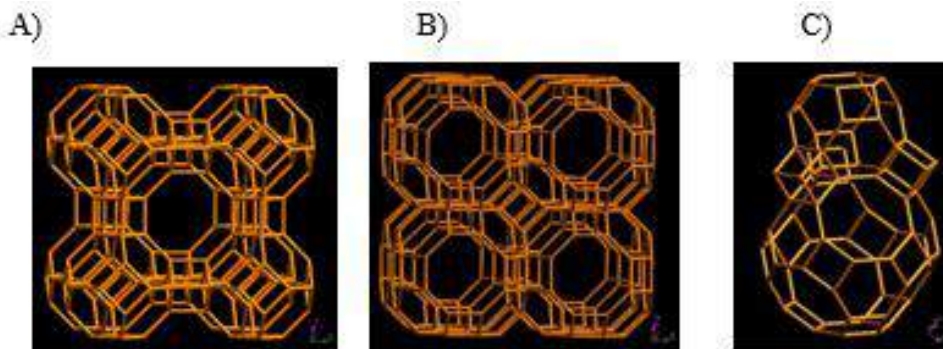
*Figura 1. Representación de la estructura tetraédrica de un silicato.*

Estas unidades pueden ser combinadas en diferentes conformaciones, permitiendo una gran variedad de estructuras. En la figura 2, se muestran las unidades que integran la estructura de la zeolita.



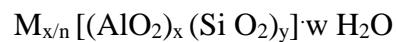
*Figura 2. Unidades que componen la estructura esquelética de la zeolita a) Cubo, b) Unidad Sodalita y c) Super jaula.*

En general, la forma en la que dichas unidades se vayan uniendo entre ellas darán la estructura esquelética de la zeolita, como se muestra en la figura 3, para el caso de dos tipos de zeolitas.



*Figura 3. a) Estructura de la zeolita A4, b) estructura de la zeolita SOD. c) jaula y superjaula.*

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

Para el caso de la zeolita A4 la fórmula es:  $\text{Na}_{12}[(\text{SiO}_2)_{12}(\text{AlO}_2)_{12}] 27\text{H}_2\text{O}$  y dada su particular propiedad estructural se ha encontrado dentro de los materiales más importantes a emplearse como catalizadores heterogéneos en la industria. La catálisis de superficie es el tipo de catálisis heterogénea más común, en esta los catalizadores se caracterizan por llevar a cabo las reacciones en la superficie de manera bidimensional (superficie externa y en la pared del poro) de los catalizadores sólidos. La velocidad de reacción es proporcional a la superficie en principio [34].

En la zeolita es posible encontrar arreglos metálicos dentro de ella al someterla a tratamientos químicos, dándole potenciales usos en campos como óptica, electrónica, foto catálisis y sensores [35].

### **2.1.2 Plata**

Es un elemento químico cuyo símbolo es Ag, el número atómico 47 y masa atómica 107.870. La configuración electrónica de la plata ( $\text{Ag}^{47}$ ) es:  $[\text{Kr}] 4d^{10}-5s^1$  o bien en forma desglosada  $[1s^2-2s^2-2p^6-3s^2-3p^6-3d^{10}-4s^2-4p^6-4d^{10}-5s^1]$ . Es un metal lustroso de color blanco-grisáceo, desde el punto de vista químico es uno de los metales pesados y nobles; desde el punto de vista comercial, es un metal precioso. La plata, que posee las más altas conductividades térmica y eléctrica de todos los metales, se utiliza en puntos de contacto eléctricos y electrónicos [36]. Las propiedades de los metales como plata a escala macro son conocidas, estos metales han sido estudiados y empleados desde tiempos ancestrales y actualmente el estudio de los mismos, se enfoca a una escala nanométrica dado que tienen propiedades físicas y químicas que difieren a esta escala [1].

#### **2.1.2.1 Nanopartículas y clústers metálicos**

En la actualidad las áreas de investigación de las nanopartículas metálicas se expanden en distintas áreas del conocimiento como son: física, química, ciencia de materiales, medicina, etc. Algunos estudios involucran el desarrollo teórico que implican las propiedades de los materiales, ya sean estructurales, ópticas, vibracionales, etc.

Las propiedades ópticas de las nanopartículas es uno de los temas con mayor importancia, esto se debe principalmente a que la región en la cual se encuentra el plasmon de superficie determinara la posible aplicación de dichas nanopartículas. Actualmente algunos trabajos teóricos se realizan con fin de predecir la ubicación del plasmon de superficie de distintos metales, estos estudios han arrojado que existe una dependencia la cual es estrictamente atribuida a la forma y el tamaño de la nanopartícula. Particularmente dentro de las nanopartículas metálicas se encuentra que las nanopartículas de plata han exhibido la aparición de varias señales simultaneas de plasmones superficiales [37-39] esto ha permitido seguir abordando su estudio óptico, además las nanopartículas de plata al ser soportadas en matrices naturales como la chabacita o en matrices sintéticas como la zeolita A4 exhibe una estabilidad a través del tiempo, es decir, mantienen las propiedades ópticas y estructurales, así como un buen desempeño en actividad bactericida en varios micro organismos [40,41].

Las nanopartículas metálicas ha sido extensivamente estudiadas a través de los años, se han empleado diversos métodos de síntesis para obtenerlas: físicos, químicos y biológicos; reducción fotoquímica [2], ablación con láser [3], electroquímica [4], sputtering [5], biosíntesis con microorganismos [6], sin embargo, se ha incursionado en métodos de síntesis sumamente atractivos ya que son ecológicamente amigables, denominando a este tipo de síntesis verde, la cual permite sintetizar las nanopartículas metálicas sin componentes tóxicos, con mayor facilidad y empleando menor tiempo. La zeolita es una de las más usadas y antiguas matrices capaces de sintetizar nanopartículas metálicas dada su propiedad intrínseca de intercambio iónico [42]. Existen una gran variedad de zeolitas naturales y sintéticas, las cuales presentan un campo de investigación inagotable en la síntesis de nanomateriales [43,44]. Las zeolitas son las versiones de matrices químicamente activadas, capaces de incorporar partículas y clústers atómicos de diferentes metales. Las zeolitas combinan propiedades de porosidad y reactividad química a escala nanométrica con respecto a iones, arreglos y nanopartículas externos [45]. Cabe resaltar que la síntesis verde como se ha abordado hasta ahora también incluye el uso de extractos naturales para obtener nanopartículas metálicas, como el caso de las nanopartículas de titanio [46], cobre [47], oro [48, 49] obtenidas a partir del extracto de nopal y se han realizado estudios teóricos para

determinar los parámetros estructurales y vibracionales que correlacionan lo obtenido experimentalmente.

Ahora la investigación en nanopartículas se enfoca en la generación de aplicaciones que contribuyan a la mejora de diversos sectores como el industrial, salud y energético, esto se debe principalmente a que las nanopartículas poseen propiedades físico químicas que incluyen conductividad térmica y eléctrica, actividad catalítica y bactericida. Existe un sin número de aplicaciones tales como óptica no lineal, recubrimiento selectivo para absorción de energía solar y actividades antibacteriales de hecho ya se han impregnado en textiles para proveer ropa y herramientas para quirófanos, papel para ayudar a conservar alimentos y para fabricar recubrimientos antibacteriales [50,51].

El área de investigación queda expuesta a mejorar e incorporar estos ámbitos: la obtención de las nanopartículas y clusters, reduciendo tiempos o siendo ecológicamente amigables. La determinación de los parámetros estructurales y vibracionales por medio de teoría y uso de software que ayuden a correlacionar las propiedades observadas experimentalmente y por último la aplicación de estos materiales que permitan mejorar aspectos relevantes de interés social, es decir en el sector de salud pública y el sector industrial.

## Capítulo 3: Materiales y Métodos

La síntesis de nanopartículas y clústers ultrapequeños metálicos, contempla el uso de materiales y métodos para su obtención.

### 3.1 Materiales

Para la síntesis es necesario el uso de reactivos que son los precursores que se muestran a continuación.

#### 3.1.1 Precursores

Los reactivos utilizados en la síntesis de nanopartículas y clústers ultrapequeños de plata en zeolita se muestran en la tabla 1, donde se aprecia la información correspondiente a los precursores.

Tabla 1. Precursores.

Reactivo	Marca	Formula química	Características Precursores		
			Apariencia	Forma	Tamaño
Zeolita A4 99.999%	Waco Chemical Inc.	$\text{Na}_{12} [(\text{Si O}_2)_{12} (\text{AlO}_2)_{12}] \cdot 27\text{H}_2\text{O}$ .	Polvo blanco	Polvo	75 $\mu\text{m}$ 200 mesh
Nitrato de plata 99.9999 %	Sigma Aldrich	$\text{AgNO}_3$ .	Polvo	Granular	Variable

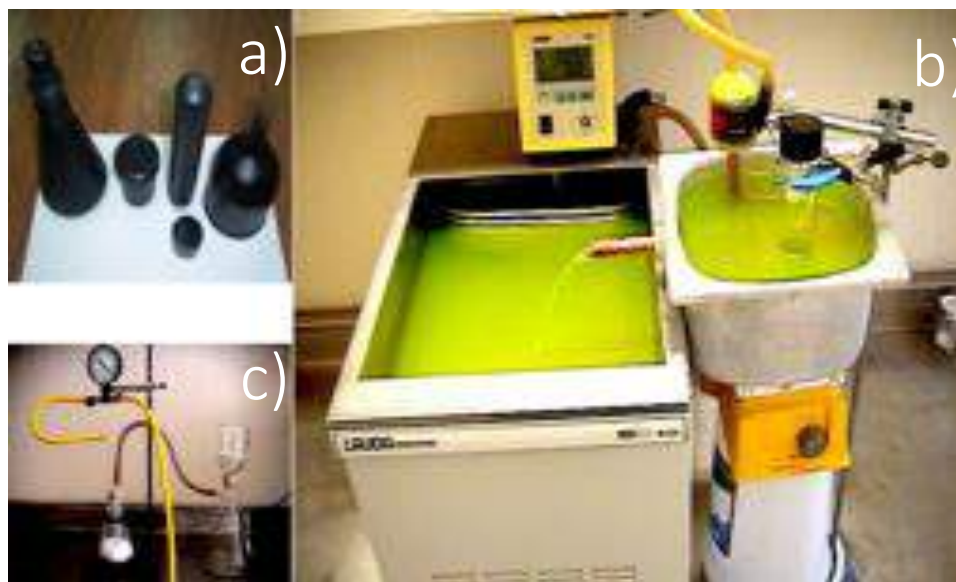
### 3.2 Metodología

#### 3.2.1 Intercambio iónico.

Para la síntesis de nanopartículas de plata y clústers ultrapequeños de plata en zeolita A4, aprovechamos la propiedad intrínseca que poseen las zeolitas, de intercambio iónico, se controlan variables macroscópicas como: la molaridad, volumen, tiempo y temperatura. La



zeolita hidratada es puesta en un baño químico como se muestra en la figura 4, a una temperatura de 50 grados, una vez alcanzada esta temperatura se pone en contacto la zeolita A4 con una solución de nitrato de plata, se añade gota a gota en condiciones de ausencia de luz, al caer la última gota se mantiene bajo agitación magnética por 15 minutos, siendo este tiempo en el que se pone en contacto con la solución precursora de plata, propiciándose el intercambio iónico entre el sodio (el cual es un ion intercambiable en la zeolita) y la plata proveniente del nitrato de plata en solución. Al terminar este tiempo, la zeolita alojando plata se separa por filtración y se lava dos veces, a fin de retirar la humedad en ella y secar la muestra, se somete a tratamiento térmico a 450°C, en donde el vapor de agua se libera, esto es realizado en un horno con temperatura controlable. El calentamiento a 450°C se logra incrementando la temperatura gradualmente (1°C/min), al llegar se mantiene por 3.5 horas. Con el tratamiento térmico se propicia que el agua, componente de la zeolita, se evapore, obligando a los  $\text{Ag}^{1+}$  que se encontraban enlazados al oxígeno de esas moléculas de agua a que se estabilicen pasando a formar  $\text{Ag}^0$ . Una vez terminado este lapso se colecta la muestra. Las muestras sometidas a tratamiento térmico exhiben un “color-ladrillo”, dicha coloración permanece hasta que la muestra es agitada mecánicamente, entonces el polvo vuelve a grisáceo.



*Figura 4. a) Material para síntesis de nanopartículas de plata en zeolita, b) baño químico y c) sistema de filtrado.*

### 3.2.2 Microondas

La síntesis de nanopartículas de plata en zeolita A4 por intercambio iónico usando microondas se realiza en tres etapas, en la primera la zeolita en polvo se impregna con la solución de nitrato de plata por agitación magnética durante 24 horas en ausencia de luz, esto para propiciar el intercambio iónico. En la segunda etapa se controla la variable tiempo en el equipo de microondas: Mileston Ethos Ez, la zeolita con plata en solución es irradiada por 10 segundos alcanzando una temperatura de 40 °C, esto con la finalidad de generar dispersión y un mecanismo progresivo de nucleación, aunado a una formación cumulativa de coloides [52]. Al terminar este lapso inicia la tercera etapa, la zeolita es filtrada y lavada con agua desionizada repetidamente, para después secarla en un reactor tubular de cuarzo en condiciones de vacío y lograr deshidratar la zeolita, la temperatura empleada fue incrementada gradualmente (1°C/min) hasta lograr 450°C por 3.5 horas. Las muestras sometidas a tratamiento térmico exhiben una coloración ladrillo, dicha coloración permanece hasta que la muestra es agitada mecánicamente, entonces el polvo vuelve a grisáceo.

### 3.3 Caracterización

Las nanopartículas de plata sintetizadas por los dos métodos anteriormente descritos se caracterizaron para determinar sus propiedades estructurales, ópticas, morfológicas y de composición química. Las técnicas utilizadas para la caracterización de este material se presentan en la siguiente tabla 2.

**Tabla 2. Técnicas de Caracterización.**

<b>TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN</b>		
<b>MORFOLOGÍA</b>	<b>ESTRUCTURA O COMPOSICIÓN</b>	<b>PROPIEDADES ÓPTICAS</b>
Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)	Difracción de rayos X (DRX)	Absorción óptica
Microscopía Electrónica de Transmisión(TEM)	Espectroscopía de Dispersión de rayos X (EDS).	
	Espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS)	

#### **Difracción de rayos X**

La difracción de rayos X es una técnica analítica no destructiva para la caracterización de materiales cristalinos, tales como: metales, cerámicos, polímeros, minerales u otros compuestos orgánicos e inorgánicos. La técnica de rayos X puede ser utilizada para identificar las fases presentes en la muestra. Esta técnica ha sido utilizada para proporcionar información precisa sobre la estructura de los materiales [53].

Los difractogramas fueron obtenidos en el difractómetro de rayos X: Marca PANalytical, modelo EMPYREAN de la Universidad de Texas en San Antonio (UTSA).

### **Espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS)**

La espectroscopia XPS es una técnica cuantitativa fundamentalmente empleada para estudiar la superficie de un material. La espectroscopía XPS permite determinar la composición elemental (cualitativa y cuantitativa), fórmula empírica y los estados de oxidación de los elementos presentes en el material. Esta técnica se emplea de forma rutinaria en la caracterización de polímeros, aleaciones, semiconductores, minerales, tintas, adhesivos, materiales inorgánicos, vidrios, películas delgadas, recubrimientos, etc. XPS es una espectroscopía de caracterización de superficies (sensible a los primeros 3-10nm) [54].

Los espectros de XPS fueron obtenidos en el equipo XPS de alta resolución SPECS ubicado en el Centro de Nanociencia y Nanotecnología (UNAM) en Ensenada, Baja California Norte.

### **Absorción óptica por reflectancia difusa**

La espectroscopía ultravioleta-visible por reflectancia difusa (UV-Vis DRS) proporciona información sobre el entorno de las especies metálicas y orgánicas presentes en el material, siempre que éstas presenten transiciones entre niveles moleculares separados por energías del orden de la región UV-Vis del espectro electromagnético. Permite estudiar las contribuciones de los componentes orgánicos e inorgánicos de las muestras.

En los espectros UV-Vis DRS se representa  $F(R)$  frente a la longitud de onda, siendo  $F(R)$  la función Kubelka-Munk, que depende del valor de la reflectancia difusa y cuyo significado está relacionado con la transformación del espectro de reflectancia difusa a su equivalente en unidades de absorbancia [55].

Los espectros de absorción fueron obtenidos en el espectrofotómetro de la Universidad de Sonora, Marca Perkin-Elmer, Modelo  $\lambda$ -19, del Departamento de Investigación en Física.

### **Microscopía electrónica**

Las técnicas de microscopía electrónica son una herramienta ideal para analizar la estructura local de los sólidos a escala de la celda unidad, así como para conocer las variaciones en la

periodicidad de la misma. El microscopio electrónico se basa en la utilización de un haz de electrones con voltajes de aceleración que oscilan entre los 20 y 1000 kV. Existen dos tipos de microscopios electrónicos:

- Microscopio electrónico de barrido (MEB, SEM scanning electron microscopy por sus siglas en inglés)
- Microscopio electrónico de transmisión (MET, TEM Transmission Electron Microscopy por sus siglas en inglés) [56].

### **Microscopía electrónica de barrido**

El Microscopio electrónico de barrido utiliza un haz de electrones en lugar de un haz de luz para formar una imagen ampliada de la superficie de un objeto. Es un instrumento que permite la observación y caracterización superficial de sólidos inorgánicos y orgánicos. Tiene una gran profundidad de campo, la cual permite que se enfoque a la vez una gran parte de la muestra. El microscopio electrónico de barrido está equipado con diversos detectores, entre los que se pueden mencionar: el detector de electrones secundarios para obtener imágenes de alta resolución SEI (Secondary Electron Image), un detector de electrones retro dispersados que permite la obtención de imágenes de composición y topografía de la superficie BEI (Backscattered Electron Image), y un detector de energía dispersiva EDS (Energy Dispersive Spectrometer) permite coleccionar los rayos X generados por la muestra y realizar diversos análisis semicuantitativo y de distribución de elementos en superficies[57].

La morfología de las muestras de zeolita alojando plata se obtuvo por medio del Microscopio Electrónico de Barrido/Transmisión (STEM, Scanning Transmission Electron Microscopy, por sus siglas en inglés), marca HITACHI STEM modelo S-5500, equipado con espectroscopía de energía dispersiva de rayos X, que se encuentra en la UTSA. La preparación de todas las muestras consistió en dispersar en etanol los polvos de zeolita alojando plata, posteriormente se depositó una gota de esta solución en una rejilla de cobre o níquel.

## **Microscopía electrónica de transmisión**

El haz de electrones atraviesa una muestra de espesor reducido y las imágenes obtenidas proporcionan información sobre la estructura interna de los sólidos y permiten el acceso a detalles microestructurales. Es posible obtener patrones de difracción de electrones de áreas seleccionadas y simultáneamente analizar elementalmente zonas visualizadas. Esta técnica es la única, por tanto, capaz de conjugar la obtención de imágenes (espacio real), diagramas de difracción (espacio recíproco) y dar información acerca de la composición real de cada material en un amplio rango de números atómicos [56].

La obtención de la morfología y distribución de las nanopartículas de plata a lo largo del cristal de zeolita A4, fue determinada por el Microscopio Electrónico de Transmisión, las micrografías fueron obtenidas con un TEM marca JEOL, modelo: JEM 2010F de la UTSA. Las condiciones de operación fueron a 200 keV en voltaje de aceleración, para la preparación de la muestra, el polvo es molido en un mortero agata, después se suspende el polvo en el etanol y para dispersar mejor la muestra se lleva al ultrasonido, posteriormente se impregna una rejilla de cobre con una gota de esta solución y se espera a que volatilice el etanol.

### **3.4 Descripción de las muestras**

Las muestras obtenidas son polvos, con aspecto muy similar al de la zeolita pura a temperatura ambiente.

La síntesis de nano partículas y clústers ultrapequeños de plata en zeolita A4 se dividió en 2 series, las cuales se enlistan como se muestra a continuación:

- (1) Zeolita sintética A4 con plata por el método de intercambio iónico,
- (2) Zeolita sintética A4 con plata por intercambio iónico usando microondas.

### **Serie 1**

La primera serie contempla la síntesis de nanopartículas y clústers ultrapequeños de plata alojadas en zeolita sintética A4 por intercambio iónico, el uso del precursor de nitrato de plata se planteó con las siguientes molaridades: 0.5 mM, 1.0mM, 5mM y 10mM.

### **Serie 2**

La segunda serie de síntesis de nanopartículas y clústers ultrapequeños de plata alojadas en zeolita A4 por intercambio iónico usando microondas, se contemplaron las molaridades 0.5mM, 1.0mM, 5mM y 10mM del precursor de nitrato de plata.

## Capítulo 4: Resultados

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos de la caracterización de las nanopartículas y clústers ultrapequeños de plata en zeolita A4, mediante el método de intercambio iónico, controlando variables macroscópicas como: volumen, molaridad, temperatura y tiempo, las cuales se sintetizaron como se describe en la sección 3.2 “Materiales y métodos”. Los materiales obtenidos fueron estudiados por: Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), espectroscopía de dispersión de rayos X (EDS), Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM), Difracción de rayos X (DRX), Espectroscopía de (UV-Vis), Espectroscopía de Fotoelectrones de rayos X (XPS), etc.

### 4.1 Nanopartículas y clústers ultrapequeños de plata

A fin de conocer las propiedades físicas y químicas de las nanopartículas y clústers ultra pequeños de plata en zeolita, se presentan a continuación los resultados obtenidos de la caracterización realizada.

#### 4.1.1 Intercambio iónico

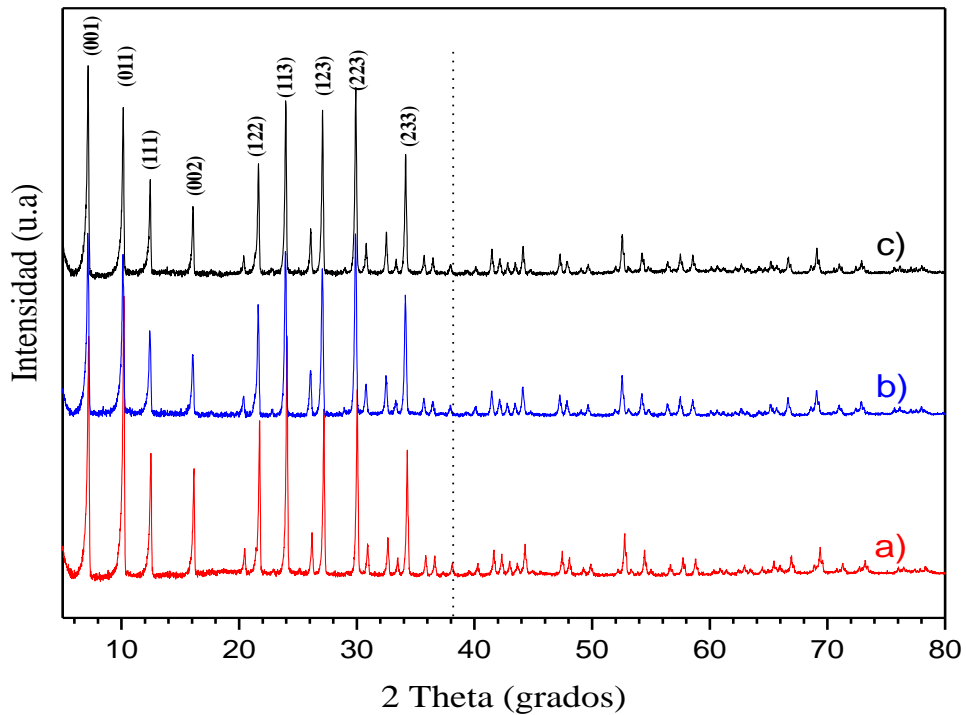
Intercambio del ion  $\text{Ag}^{1+}$ . Una vez que tenemos el sistema zeolita- $\text{Na}^+$ , se lleva a cabo el intercambio iónico entre el  $\text{Na}^+$  y la  $\text{Ag}^{1+}$ , esto se consigue aprovechando la propiedad intrínseca de las zeolitas de intercambiar cationes por otros de igual o diferente tamaño y carga. Para esto se pone la zeolita en una solución de 20 ml de nitrato de plata a distintas molaridades, durante 0.15h con agitación magnética. La zeolita en la solución se coloca en baño maría a 50°C, posteriormente se lava exhaustivamente con agua desionizada para eliminar la plata no enlazada, localizado en forma residual fuera de las cavidades de la zeolita. En esta etapa obtenemos el sistema: zeolita- $\text{Ag}^{1+}$ , donde la  $\text{Ag}^{1+}$  se encuentra formando enlaces con el oxígeno de una molécula de  $\text{AlO}_2$  de la estructura de la zeolita y con el oxígeno del agua en la zeolita.



Aprovechando la propiedad de intercambio iónico de la zeolita se realizó la serie de muestras de zeolita A4 alojando plata.

#### **4.1.1.1 Difracción de rayos X**

Las gráficas de la figura 5, presentan los espectros de difracción de rayos X de una serie de muestras correspondientes a zeolita A4: a) pura, b) alojando plata en menor cantidad y en c) alojando plata en mayor cantidad. Para el caso b) la zeolita fue puesta en contacto con una solución de  $\text{AgNO}_3$  al 0.5mM y para el caso c) al 10mM. En esta figura, el eje horizontal indica la variación de  $2\theta$  en grados, que comprenden un rango de  $5-80^\circ$ , mientras que para el eje vertical muestra la intensidad en unidades arbitrarias. Estos difractogramas fueron desplazados de forma arbitraria verticalmente con el fin de comparar más fácilmente entre ellos. Se colocó una línea punteada como referencia en donde debería aparecer el pico principal correspondiente a la plata. Al observar el cambio en las intensidades del pico principal ubicado en  $2\theta=7.21$  de los difractogramas b) y c) y al compararlo con a), se nota que disminuyen su intensidad, también es posible observar que en  $2\theta=38.09$  no aparece el pico principal correspondiente a la plata, según tarjeta JCPDF 98-005-3761. Los planos cristalinos pertenecientes a las nanopartículas de plata no cumplen con la condición de difracción, es por este motivo que no aparecen en el difractograma.



**Figura 5. Difractograma de rayos X de zeolita A4: a) pura, b) con plata 0.5mM y c) 10mM.**

La intensidad de un haz difractado por los planos cristalinos que están conformados por átomos de la celda unidad es proporcional a  $|F|^2$ , que éste es el cuadrado de la resultante del haz difractado, por lo tanto,  $I = |F|^2$ , la cual permite el cálculo de la intensidad de cualquier hkl [58]. Si se conoce que la resultante del haz difractado es llamada factor de estructura y es designada por el símbolo F, ésta es obtenida por simplemente agregar todos los haces difractados, tal que se denota de la siguiente manera:

$$F_{hkl} = \sum_1^N f_n e^{i\phi}$$

Además, establece que la relación para la diferencia de fase para un hkl es:  $\phi = 2\pi(hu + kv + lw)$  y  $f_n$  es el factor de dispersión atómico, la cual es aplicable a una celda unidad de cualquier tipo, si se sustituye en la ecuación anterior queda de la siguiente manera:

$$F_{hkl} = \sum_1^N f_n e^{2\pi i(hu_n + kv_n + lw_n)}$$

Donde:

$\phi$  = ángulo de fase de la onda

$f_n$  = factor de dispersión atómico

hkl = índices de Miller

uvw = posición del átomo

Entonces la ecuación para  $I = |F|^2$  se puede expresar como se muestra a continuación

$$I = |F_{hkl}|^2 = \left| \sum_1^N f_n e^{i\phi} \right|^2$$

o de la forma expandida:

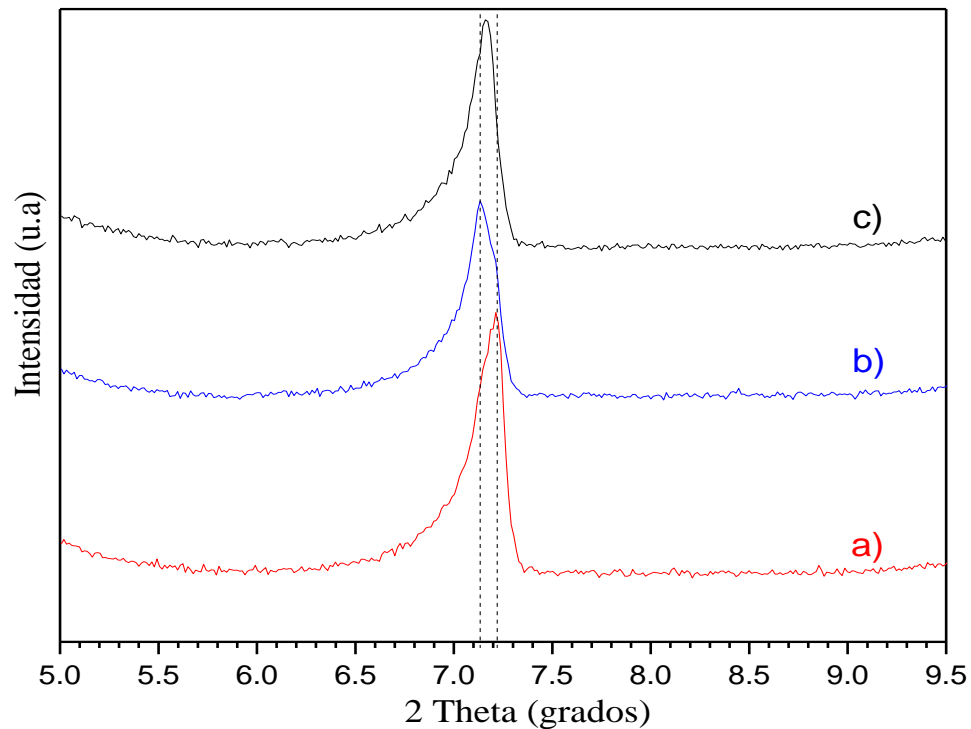
$$I = |F_{hkl}|^2 = \left| \sum_1^N f_n e^{2\pi i(hu_n + kv_n + lw_n)} \right|^2$$

Al analizar esta expresión se puede ver que el factor de dispersión atómico no se modificará, dado que los átomos que forman los planos cristalinos propios de la estructura de la zeolita siguen siendo los mismos y los iones externos intercambiables no pertenecen a esta estructura cristalina, por lo que se infiere que el responsable en el cambio de las intensidades es  $\phi$ , donde  $\phi$  es el producto punto de los índices de Miller con la posición de los átomos.

La variación de la intensidad en los picos de los difractogramas correspondientes a zeolita con plata, es debida a la presencia de la plata en la estructura de la zeolita y la interacción que tiene el ion con ésta. El ion Ag que es intercambiado en este caso por el sodio en zeolita, crea deformaciones en los anillos de la zeolita, que por ende cambia las posiciones relativas de los átomos [59], así como los planos cristalinos a su vez.

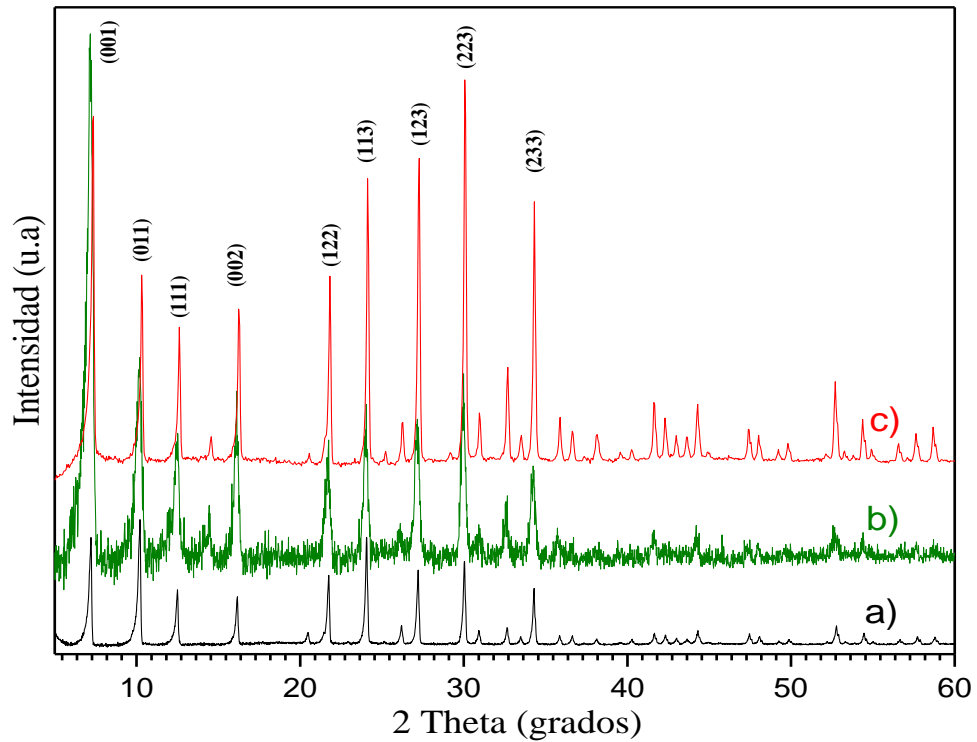
Después de analizar el cambio en la intensidad de los picos de difracción correspondientes a la zeolita, se hace un acercamiento para ver qué pasa con la posición de estos picos de

difracción. En la figura 6 se exhibe el pico principal de los espectros de difracción mostrados en la figura 5. La gráfica a) corresponde a zeolita A4 de referencia, b) zeolita alojando plata con menor molaridad y la gráfica c) zeolita alojando plata con mayor molaridad. En esta figura se puede observar que las gráficas b) y c) presentan un corrimiento hacia ángulos  $2\theta$  menores en comparación con la gráfica a), es decir, la gráfica b) tiene un corrimiento de aproximadamente  $2\theta=0.1$  y en la gráfica c) se observa un corrimiento ligeramente menor. Es perceptible un mayor cambio de posición del pico principal en la gráfica b) en comparación con la gráfica c), esto puede deberse a que la presencia de plata en forma de iones, tiene una tendencia a deformar los anillos de la estructura esquelética de la zeolita, en cambio para la muestra con mayor molaridad de plata alojada en zeolita, existe una menor deformación, debido a que al tener mayor cantidad de plata, esta tendera a estabilizarse como plata metálica, es decir, nanopartículas de plata que se encontraran en la superficie o embebidas en la zeolita A4, se observa que la gráfica c) se aproxima a la gráfica a) correspondiente a la zeolita A4 de referencia.



**Figura 6. Pico principal del difractograma de zeolita A4: a) pura, b) con plata 0.5mM y c) 10mM.**

La figura 7 exhibe los espectros de difracción de rayos X de zeolita alojando plata, en a) se tiene la zeolita A4 pura, en b) la zeolita A4 alojando plata sin tratamiento térmico, mientras que en c) es zeolita A4 alojando plata con tratamiento térmico. En ambos casos la zeolita A4 fue puesta en contacto con una solución de  $\text{AgNO}_3$  al 10mM. En esta gráfica, el eje horizontal indica la variación de  $2\theta$  en grados, que comprenden un rango de 5-60°, mientras que para el eje vertical expresa la intensidad en unidades arbitrarias. Estos difractogramas fueron desplazados verticalmente con el fin de comparar más fácilmente entre ellos. Al apreciar la variación de intensidades en los picos situados en  $2\theta=27, 30, 34^\circ$  de las gráficas b) y c), podemos ver que existe un aumento en la intensidad para la gráfica c) que es mayor en comparación con la gráfica b) y a). La intensidad de los picos de difracción de las muestras de zeolita presentadas en los difractogramas b) y c) atribuye su variación a la plata, dado que su interacción con la estructura de la zeolita propicia una distorsión de sus anillos, por tanto, los átomos cambian su posición relativa lo que da lugar a un cambio en los planos cristalinos a su vez, favoreciéndose unos más que otros.

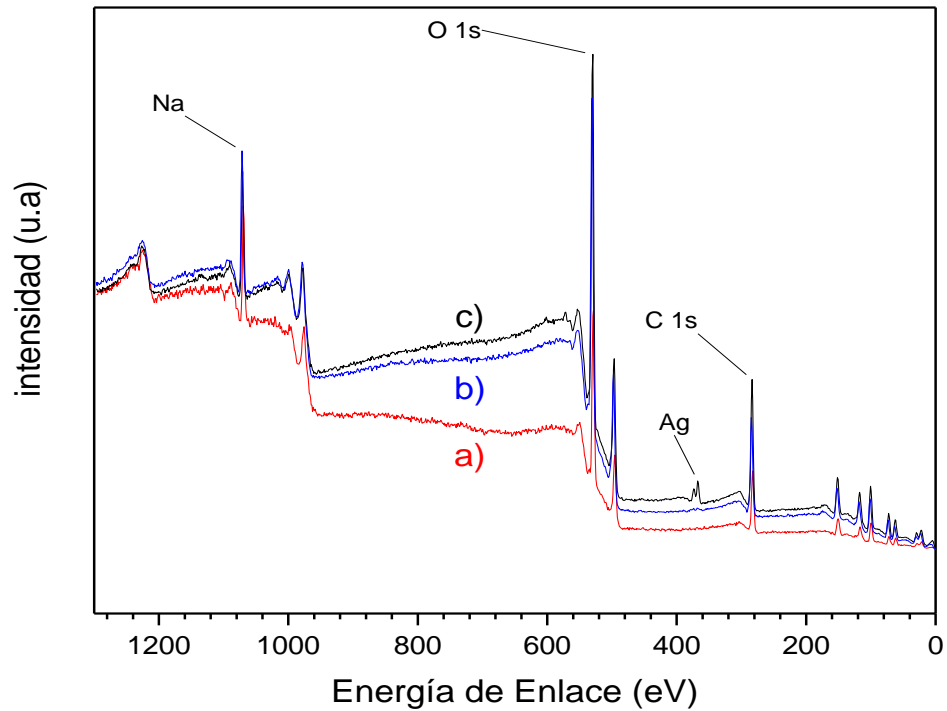


*Figura 7. Difractograma de rayos X de zeolita A4: a) pura, b) con plata 10mM sin tratamiento térmico y c) 10mM con tratamiento térmico.*

#### 4.1.1.2 Espectroscopía XPS

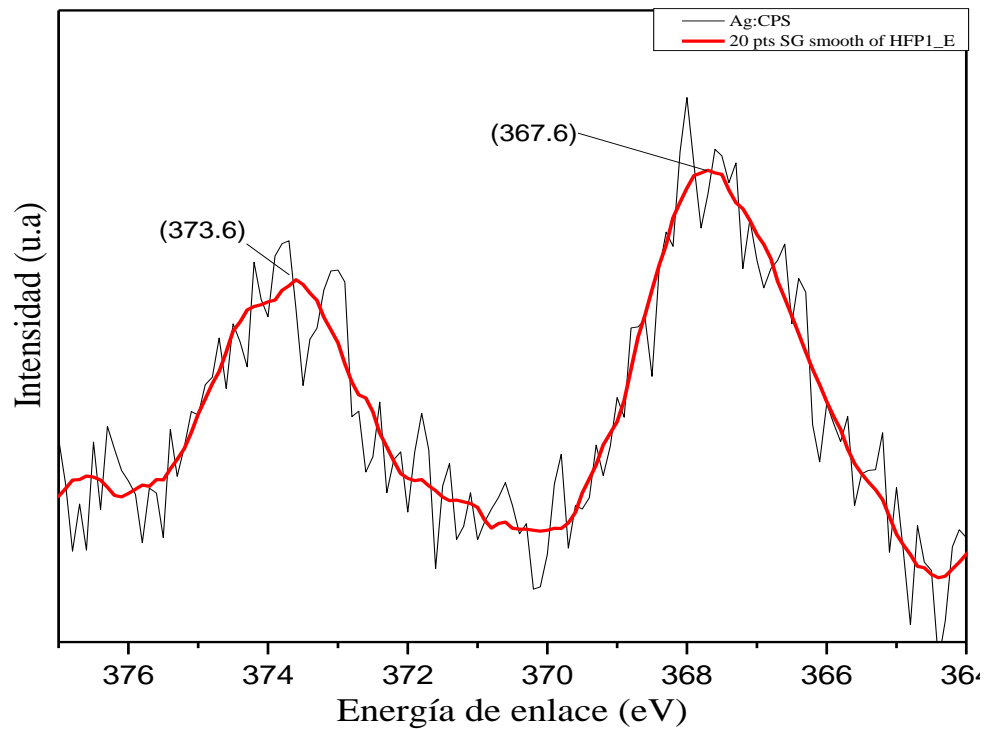
La figura 8 muestra los espectros de baja resolución, correspondientes a la zeolita A4 pura y zeolita A4 alojando nanopartículas de plata, estos fueron obtenidos por espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS por sus siglas en inglés). En el eje vertical se representa la intensidad en unidades arbitrarias, mientras que para el eje horizontal denota la energía de enlace en eV. El espectro fue ajustado utilizando la señal 1s del carbón, ubicada en 284.5 eV. En este espectro podemos observar los elementos de la zeolita: Si, Al, y O. La gráfica a) de esta figura corresponde a la zeolita A4 pura, en b) se tiene la zeolita A4 puesta en contacto con nitrato de plata al 0.5mM, mientras que la gráfica b) corresponde a la zeolita A4 puesta en contacto con nitrato de plata al 10mM. En este espectro se observa la presencia de los elementos de la estructura esquelética de la zeolita, así como de la plata. En la gráfica c) en

la región 365-375 eV se aprecia la señal correspondiente a la plata, con mayor intensidad que en la gráfica b).



*Figura 8. Espectro de baja resolución de zeolita A4 a) pura, b) Ag (0.5mM) y c) Ag (10mM).*

En la figura 9 se presenta el espectro obtenido por XPS de alta resolución correspondiente a la gráfica b) de la figura 8, en el rango de 363-381 eV. En esta gráfica se aprecian dos picos, los cuales se encuentran ubicados en 367.6 y 373.6 eV respectivamente, al medir la diferencia que existe entre ambos picos se determina que es de 6 eV, que confirma la presencia de la plata [60].



**Figura 9. Espectro de alta resolución. a) zeolita +Ag (0.5mM).**

En la figura 10 se exhibe el espectro obtenido por XPS de alta resolución de la gráfica c) de la figura 8, en el intervalo de 363-381 eV, el cual corresponde a la plata alojada en zeolita. En la figura se aprecia el espectro suavizado y su deconvolución, el espectro está compuesto por dos picos, al hacer el análisis por deconvolución se observa que las dos gaussianas obtenidas y la envolvente son muy parecidas al espectro original, por lo tanto, no existen contribuciones que alteren la forma de los picos del espectro. Se visualiza que la diferencia entre los máximos es de 6 eV lo cual corresponde a plata [60].



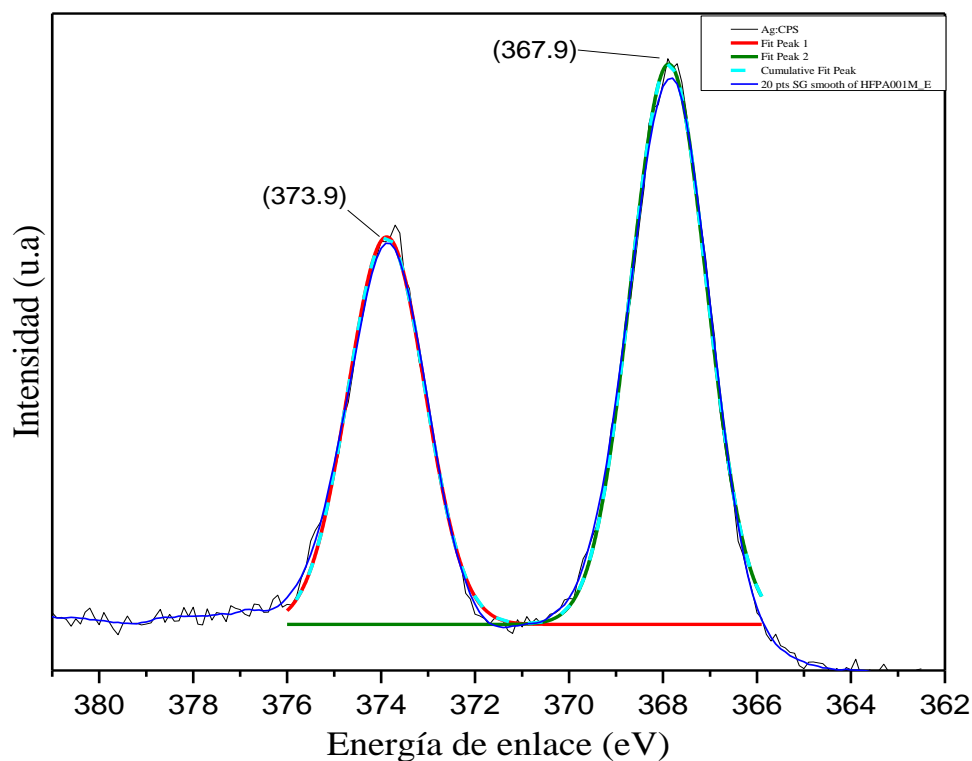
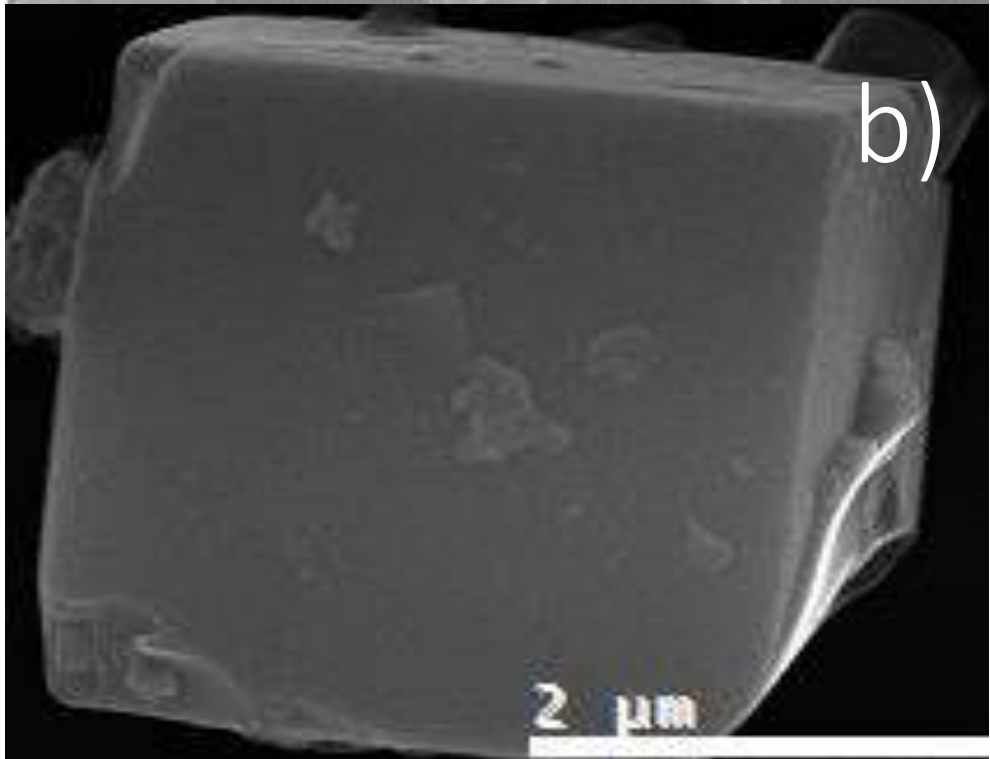
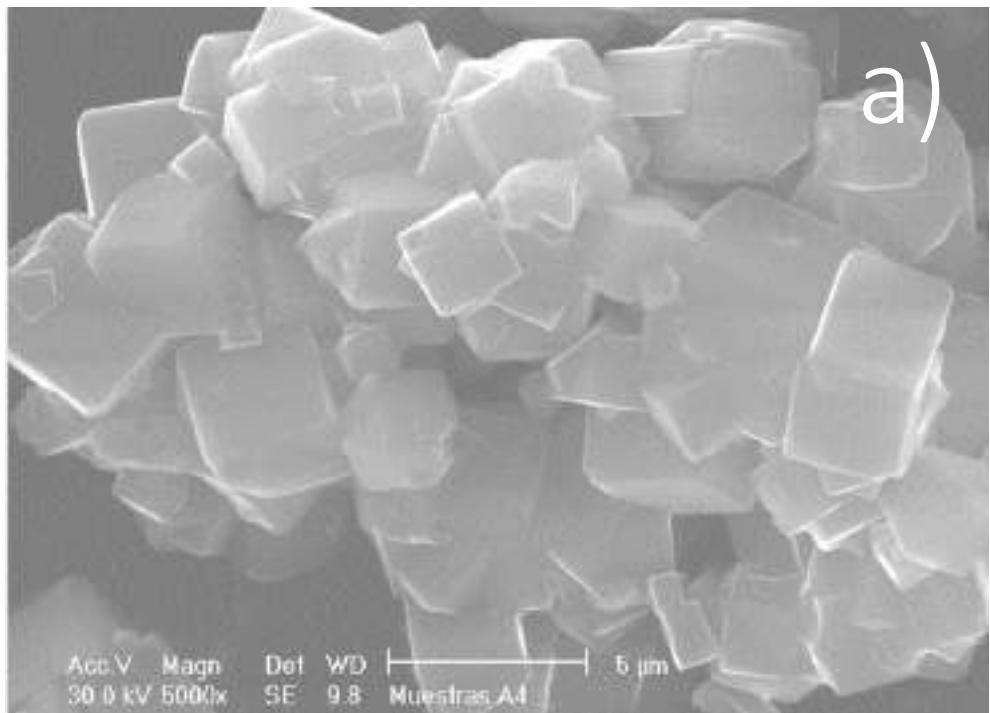
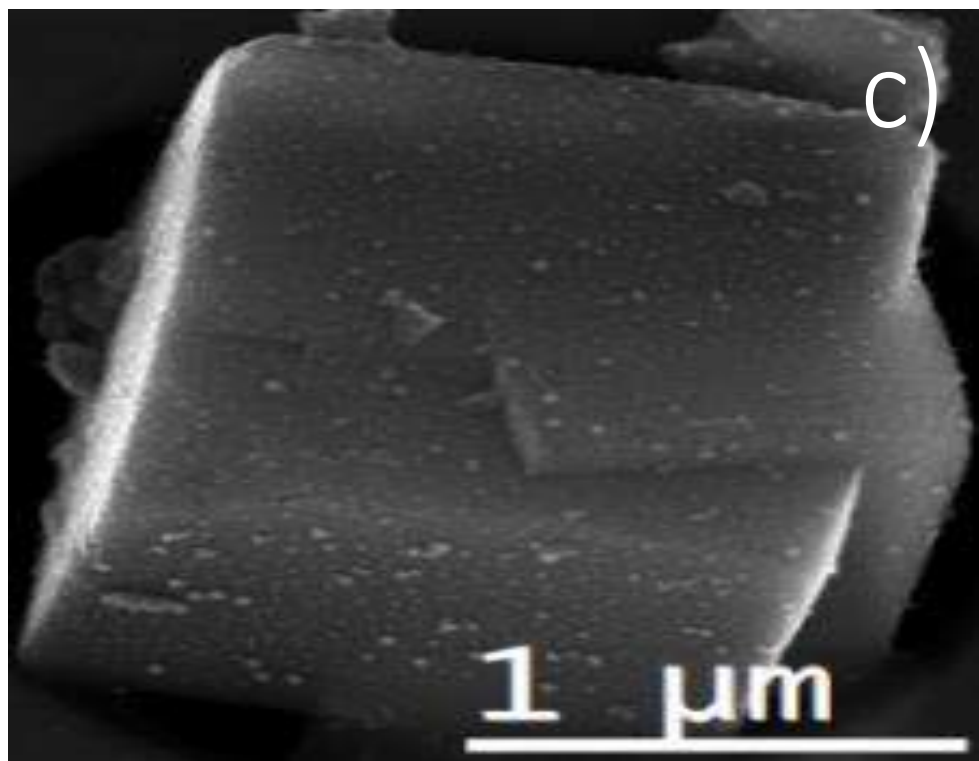


Figura 10. Deconvolución de espectro de alta resolución de plata alojada en la zeolita (10mM).

#### 4.1.1.3 Microscopía Electrónica de Barrido

En la figura 11 se muestran las imágenes obtenidas por microscopía electrónica de barrido correspondientes a la zeolita A4, en a) corresponde a zeolita A4 pura usada como referencia, en b) zeolita A4 puesta en contacto con una solución de  $\text{AgNO}_3$  (0.5mM) y en c) zeolita A4 puesta en contacto con una solución de  $\text{AgNO}_3$  (10mM). En las micrografías se aprecian los cristales de zeolita A4 con tamaño y forma similar, son cubos con tamaños de 1 a 3 micras aproximadamente. La apariencia de los cristales de zeolita muestra formas semiesféricas en su superficie, se supone son las nanopartículas en la matriz zeolítica. Las micrografías de TEM mostradas en la figura 13 confirman la suposición, ya que la nanopartícula tiene una estructura cristalina cúbica perteneciente a la plata.





*Figura 11. Micrografías de cristales de Zeolita A4. a) Pura, b) 0.5mM y c) 10mM.*

### **Espectroscopía de dispersión de rayos X**

En la presente sección se muestran los resultados obtenidos por Espectroscopía de dispersión de rayos X (EDS). Estos resultados fueron obtenidos por medio del equipo Hitachi STEM S5500.

Los resultados obtenidos de composición elemental se muestran en la tabla 3 zeolita A4 pura, la tabla 4 zeolita A4 alojando plata con menor molaridad, en este caso la zeolita fue puesta en contacto con una solución de nitrato de plata al 0.5mM, mientras que en la tabla 5 zeolita A4 alojando plata con mayor molaridad, en este caso la zeolita fue puesta en contacto con una solución de nitrato de plata al 10mM. En cada una de las tablas 3, 4 y 5 se observan los porcentajes en peso, porcentaje atómico de los elementos que conforman la estructura química de la zeolita (sodio, aluminio, silicio, oxígeno).

**Tabla 3. EDS de Zeolita A4 pura.**

Spectrum: clem 02

El	AN	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error (1 Sigma) [wt.%]
O	8	K-series	70.34	51.10	62.76	7.65
Na	11	K-series	21.69	15.76	13.51	1.51
Al	13	K-series	23.19	16.85	12.30	1.19
Si	14	K-series	22.42	16.29	11.43	1.02
Total:			137.64	100.00	100.00	

En la tabla 4 se aprecia el valor de plata que fue atrapada dentro de la matriz de zeolita A4, es de 0.12 % en peso.

**Tabla 4. EDS Zeolita A4 alojando plata con menor molaridad.**

El	AN	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error (1 Sigma) [wt.%]
O	8	K-series	60.84	52.59	64.10	6.92
Na	11	K-series	19.52	16.87	14.31	1.36
Al	13	K-series	18.62	16.09	11.63	0.96
Si	14	K-series	16.57	14.32	9.94	0.77
Ag	47	L-series	0.14	0.12	0.02	0.03
Total:			115.68	100.00	100.00	

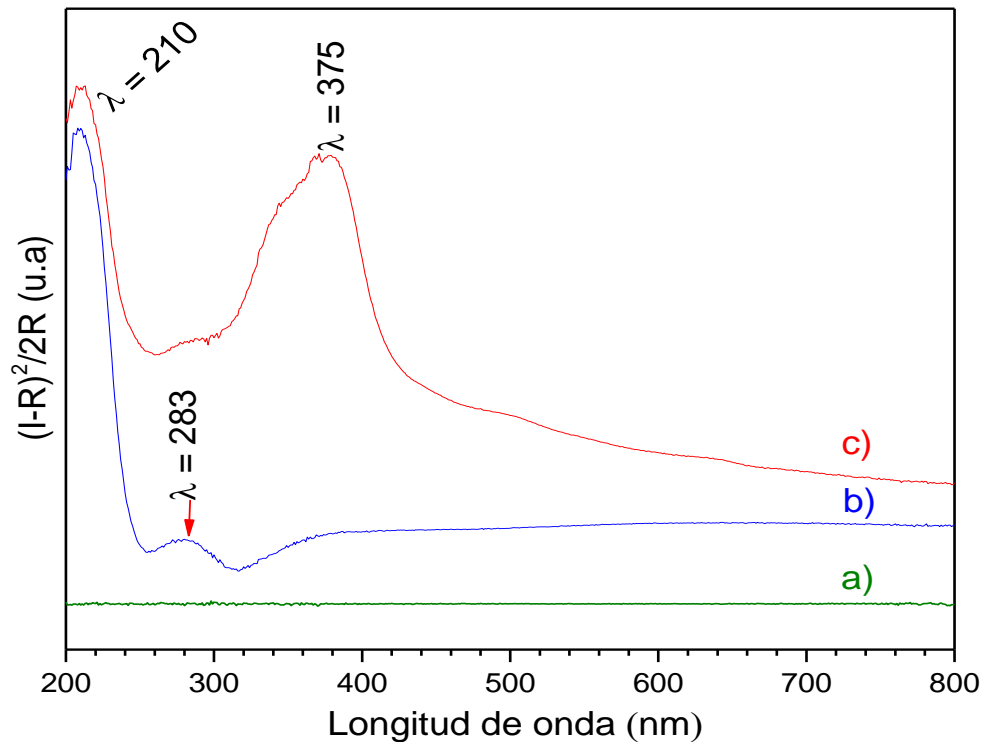
En la tabla 5 se visualiza que la cantidad de plata que fue atrapada por la matriz de zeolita A4, con mayor molaridad es 0.93 % en peso.

**Tabla 5. EDS Zeolita A4 con plata con molaridad más alta.**

El	AN	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error (1 Sigma) [wt.%]
O	8	K-series	70.85	53.41	65.13	8.66
Na	11	K-series	21.67	16.34	13.87	1.53
Al	13	K-series	21.53	16.23	11.74	1.12
Si	14	K-series	17.38	13.10	9.10	0.81
Ag	47	L-series	1.23	0.93	0.17	0.08
Total:			132.66	100.00	100.00	

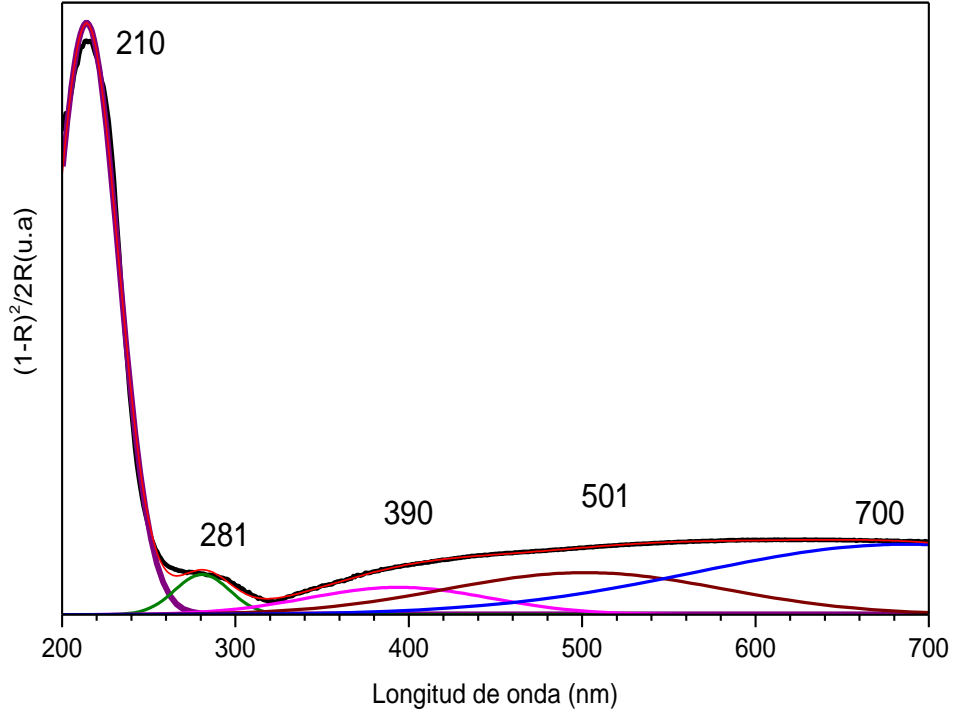
#### 4.1.1.4 Absorción óptica por Reflectancia Difusa

En la Figura 12 se presentan los espectros de absorción óptica correspondientes a nanopartículas de plata alojadas en zeolita sintética A4. En el eje horizontal se tiene la longitud de onda en nanómetros, barrido desde 200 a 800 nm y en el eje vertical representa  $[(1-R)^2/2R]$  en unidades arbitrarias, de acuerdo con el modelo de Kubelka Munk es una medida de la absorbancia del material [61]. Los espectros se obtuvieron al colocar una celda de cuarzo que contenía plata alojada en zeolita, ésta se situó en un espectrofotómetro: Perkin Elmer Lambda 19 UV/VIS /NIR de la Universidad de Sonora. Para el caso de la gráfica a) de dicha figura, se tiene la zeolita A4 pura usada como referencia y medida como muestra. La gráfica b) corresponde a nanopartículas de plata alojadas en zeolita, donde la zeolita se puso en contacto con una solución de  $\text{AgNO}_3$  al 10mM sin someterla a tratamiento térmico, la gráfica c) corresponde a la muestra b) que fue sometida a un tratamiento térmico 450 °C por 4 horas. En esta figura se ven bandas de absorción muy bien definidas en cada caso, se puede observar que el perfil de la gráfica b) es similar en la región 200-325nm a la gráfica c) y notablemente distinto en el intervalo de 325-800nm, donde para el caso de la gráfica b) se aprecia una banda en el intervalo 240-320 y para el caso de c), la banda se encuentra en el intervalo 320-440 aproximadamente. Es posible que el intervalo donde la absorción del material es similar en ambas gráficas b) y c) se deba a que en esta región se presenta la absorción de  $\text{Ag}^+$  [62], además de algunas estructuras de apenas unos cuantos átomos; mientras que la región de 325-800 nm se debe a la modificación del material por el tratamiento térmico al que fue sometido. Es decir, con el tratamiento térmico se propicia la pérdida del agua que forma parte de la composición química de la zeolita y la plata que se encontraba coordinada a esa molécula de agua al ser plata iónica, no puede permanecer en ese estado por lo que se convierte en plata metálica. De este modo, la banda intensa que observamos en la región 325-450 nm, es atribuida a la absorción de nanopartículas de plata. También es posible observar una banda amplia y menos definida en la región 450-800 nm, la cual puede ser asignada a poblaciones de nanopartículas de plata con diferente tamaño y/o forma [13,40, 63,64]



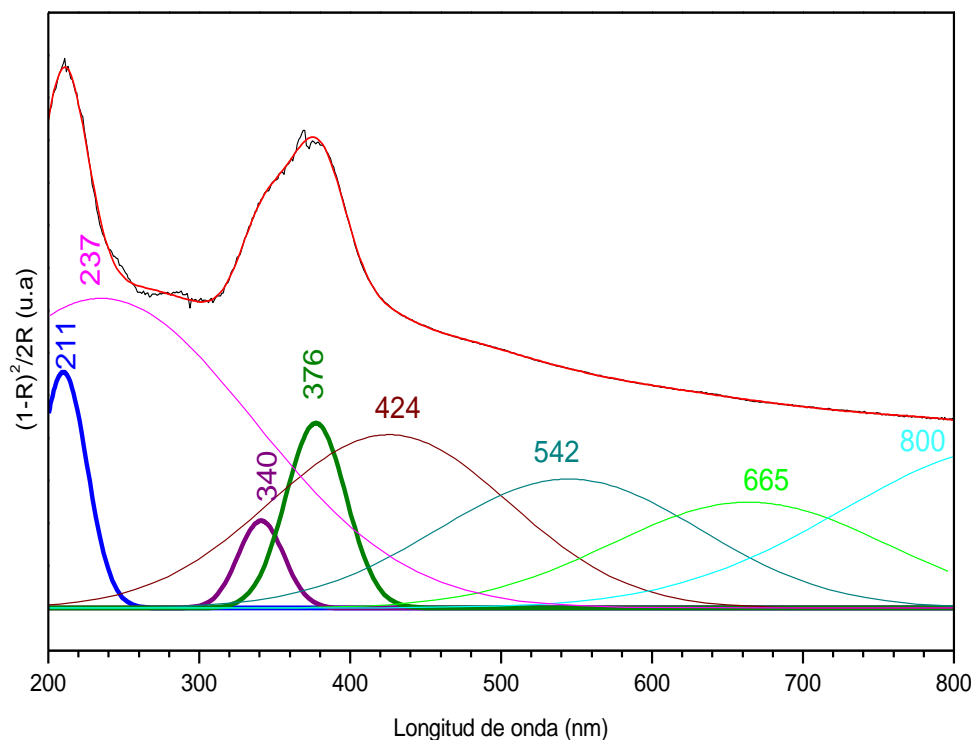
**Figura 12. Espectros de absorción óptica de: a) zeolita sintética A4, b) Ag en zeolita A4 sin tratamiento térmico y c) Ag en zeolita A4 con tratamiento térmico.**

Para el caso de la gráfica de la figura 12 b) exhibe la deconvolución del espectro y las señales obtenidas, correspondientes a las diferentes poblaciones de nanopartículas que están presentes, la diferencia puede deberse a la forma y/o al tamaño de partículas. Se observa que la envolvente de las cinco bandas de absorción situadas en aproximadamente: 210, 281, 390, 501 y 700nm, coinciden perfectamente con la gráfica obtenida experimentalmente. La señal observada en la región 200-250, con máximo en 210 se atribuye a la presencia de iones plata [62], la señal en 281 que se encuentra en la región de 250-325, puede ser asignada a plasmones de superficie de nanopartículas de plata con forma de cubo [65]. La señal compuesta por tres contribuciones en 390, 501 y 700 nm, pueden ser asignadas a plasmones de superficie [66-68].



*Figura 12b. Contribuciones a la gráfica b) de la figura 12.*

Para el caso de la figura 12 c) se presenta la deconvolución del espectro y las diferentes señales que contribuyen a la envolvente, la cual coincide muy bien con el espectro obtenido experimentalmente. Podemos apreciar ocho bandas de absorción muy bien definidas situadas en aproximadamente: 211, 237, 340, 376, 424, 542, 665, 800. La señal en la región 200-250, con máximo en 210 es asignada a iones plata [62], la señal en el intervalo de 250-440 es una señal compuesta de dos contribuciones, centradas en aproximadamente 340 y 376 nm, las cuales corresponden a plasmones de superficie de nanopartículas de plata [69]. La banda que observamos en la región 440-800 nm, es conjunto de varias señales, centradas en aproximadamente: 424, 542, 665 y 800 nm y pueden ser asignadas a plasmones de superficie [68].



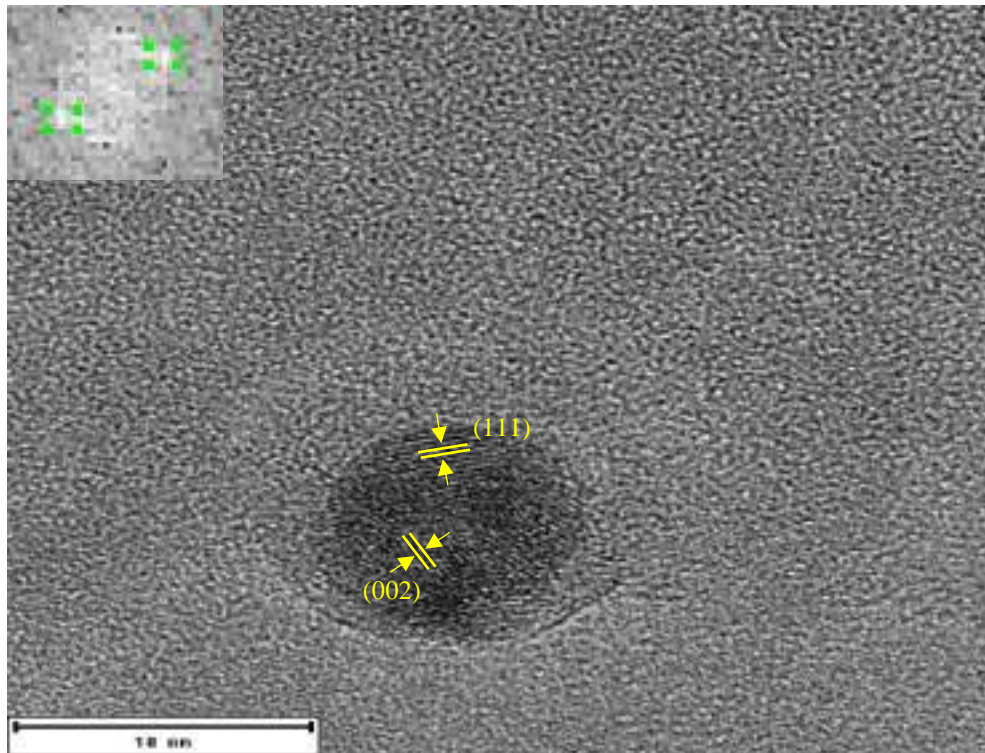
**Figura 12c. Deconvolución de la grafica c) de la figura 12.**

Los espectros de absorción óptica de esta serie de muestras se sintetizaron de acuerdo con el método descrito en la sección 3.2.1 abordamos la metodología de síntesis de nanopartículas de plata alojadas en zeolita sintética A4 por intercambio iónico, en el estudio de absorción óptica realizado, manifestaron una similitud en las señales obtenidas, es decir, plasmones de superficie ubicados en la misma longitud de onda, que fueron atribuidos a plasmones de superficie de la plata [70]. Podemos entonces decir que las señales obtenidas en los espectros de absorción nos hacen suponer la presencia de la plata en nuestras muestras, ya que estas señales son atribuidas a plasmones de superficie de nanopartículas de plata con distintas formas y tamaños. El análisis efectuado que nos ayudó a ratificar la presencia de la plata en sus espectros es XPS, como podemos observar en la figura 9 y 10, así como en la tabla 4 y 5 de composición química. La estructura cristalina de las nanopartículas se determinó por TEM como se muestra en la figura 13 y es correspondiente a plata.



#### 4.1.1.5 Microscopía Electrónica de Transmisión

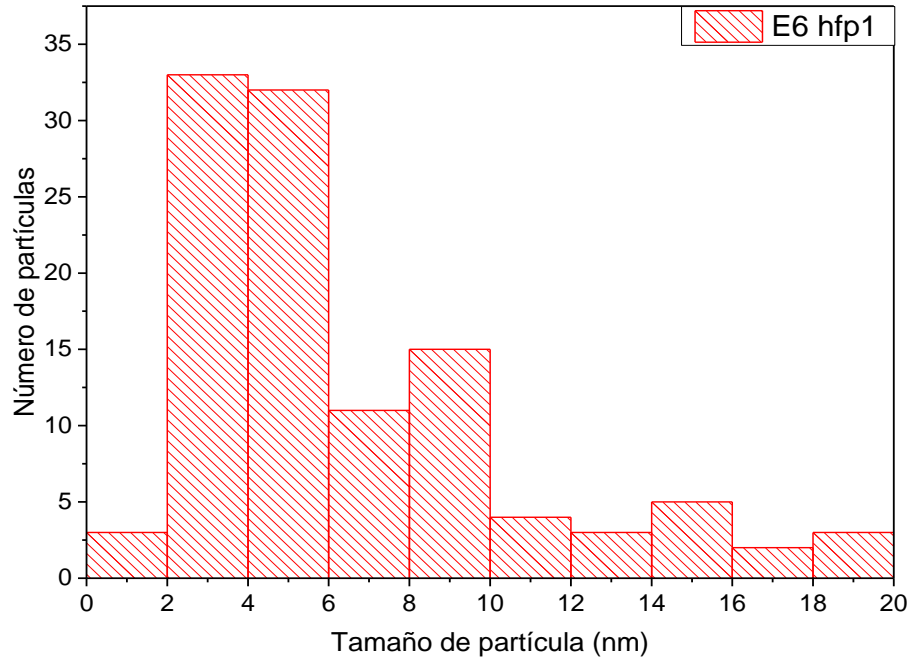
En la figura 13 se aprecia la micrografía de una nanopartícula de plata alojada en la superficie de la zeolita A4, en este caso la zeolita fue puesta en contacto con una solución de nitrato de plata al 0.5mM. La micrografía se utilizó para determinar la estructura cristalina por medio del software Gatan Digital Micrograph™. Fue posible determinar los planos cristalinos de la nanopartícula, estos tienen distancias interplanares de 2.5 y 2.025 que corresponden a las distancias interplanares reportadas de 2.36 y 2.03 de los planos cristalinos (111) y (002) respectivamente; estos se atribuyen a una estructura cristalina cúbica con grupo espacial Fm-3m y número de grupo espacial 225 de Plata según la tarjeta 98-005-3759. Estos resultados coinciden con los obtenidos mediante XPS, mostrados en las figuras 9 y 10 que confirman la existencia de plata en la zeolita.



*Figura 13. Micrografía de nanopartícula de plata alojada en zeolita con menor molaridad.*

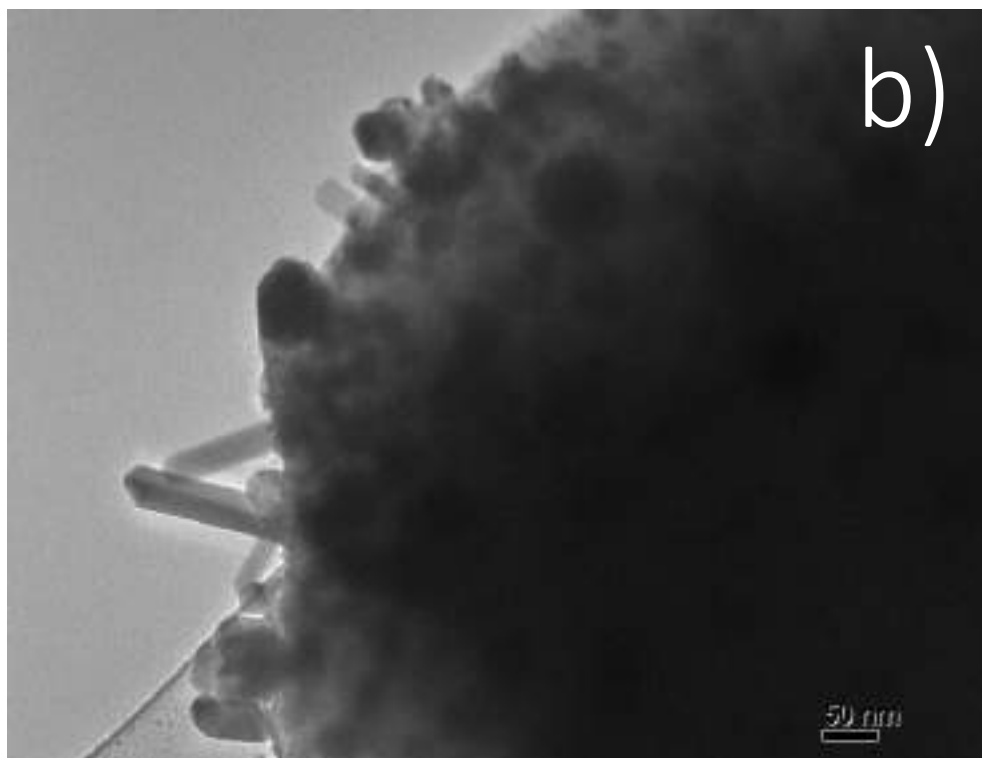
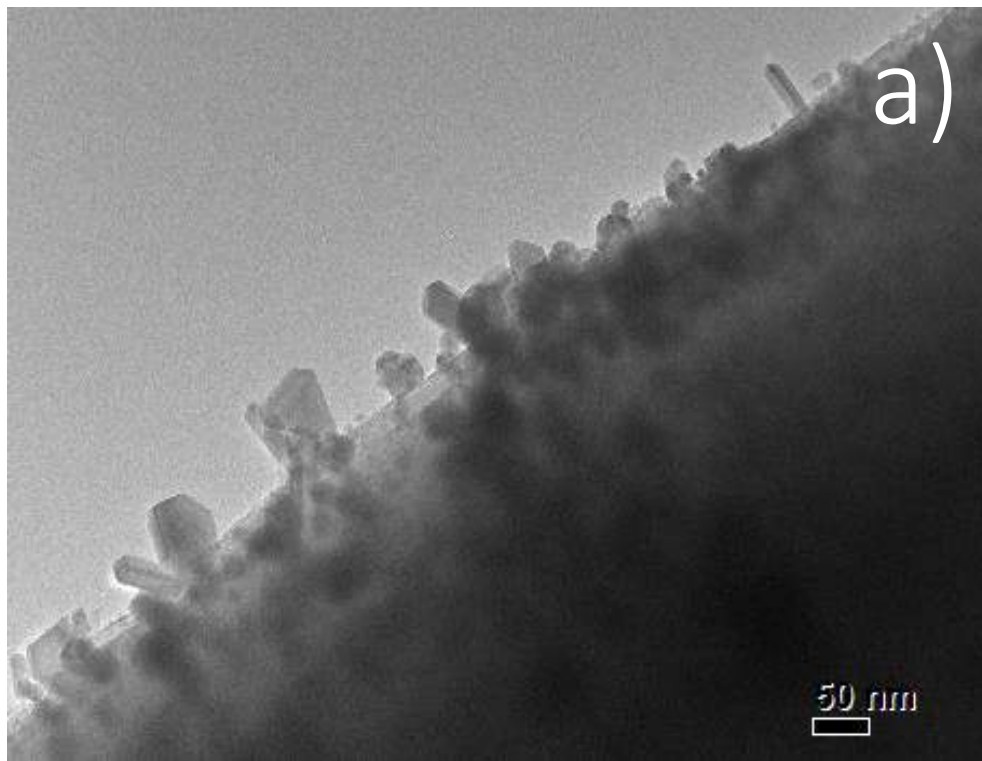
El tamaño de partícula se midió a partir de las micrografías, para ello se calibró inicialmente la imagen con la escala que se observa en la micrografía, se hizo uso del software Gatan

Digital Micrograph, posteriormente se mide individualmente las nanopartículas. En la figura 14 se muestra el histograma donde cada barra representa el tamaño promedio de las nanopartículas en un subintervalo de 2 nm. Se puede apreciar que el tamaño predominante es 2 a 4 nm, el promedio es 5.19 y la desviación estándar fue de 4.02.



**Figura 14. Histograma de tamaño de nanopartículas de plata en zeolita A4.**

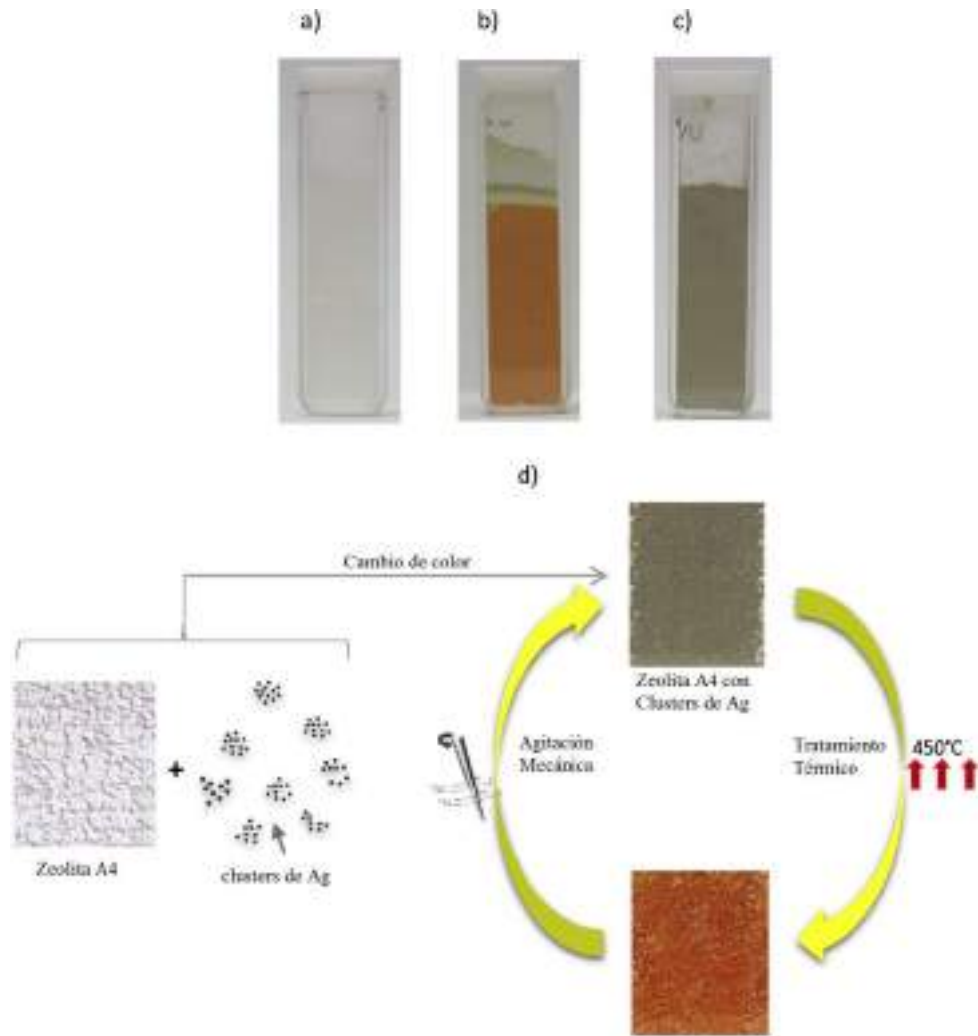
En la figura 15 a) y b) se muestran las imágenes de TEM de nanopartículas de plata alojadas en la superficie de la zeolita A4, para este caso la zeolita fue puesta en contacto con una solución 10mM de nitrato de plata. En las micrografías se puede observar las distintas formas de las nanopartículas, entre ellas se encuentran: las nanobarras cúbicas, nanobarras pentagonales, cubos, placas rectangulares y hexagonales, etc. Estas formas algunas están embebidas y otras en la superficie de la zeolita A4. El análisis de las micrografías TEM permite ver la morfología de las nanopartículas y determinar la estructura cristalina que éstas poseen.



*Figura 15. a) y b) Micrografías de nanopartículas de plata alojadas en zeolita A4, Ag 10mM.*

#### 4.1.1.6 Estructuras de plata en zeolita A4

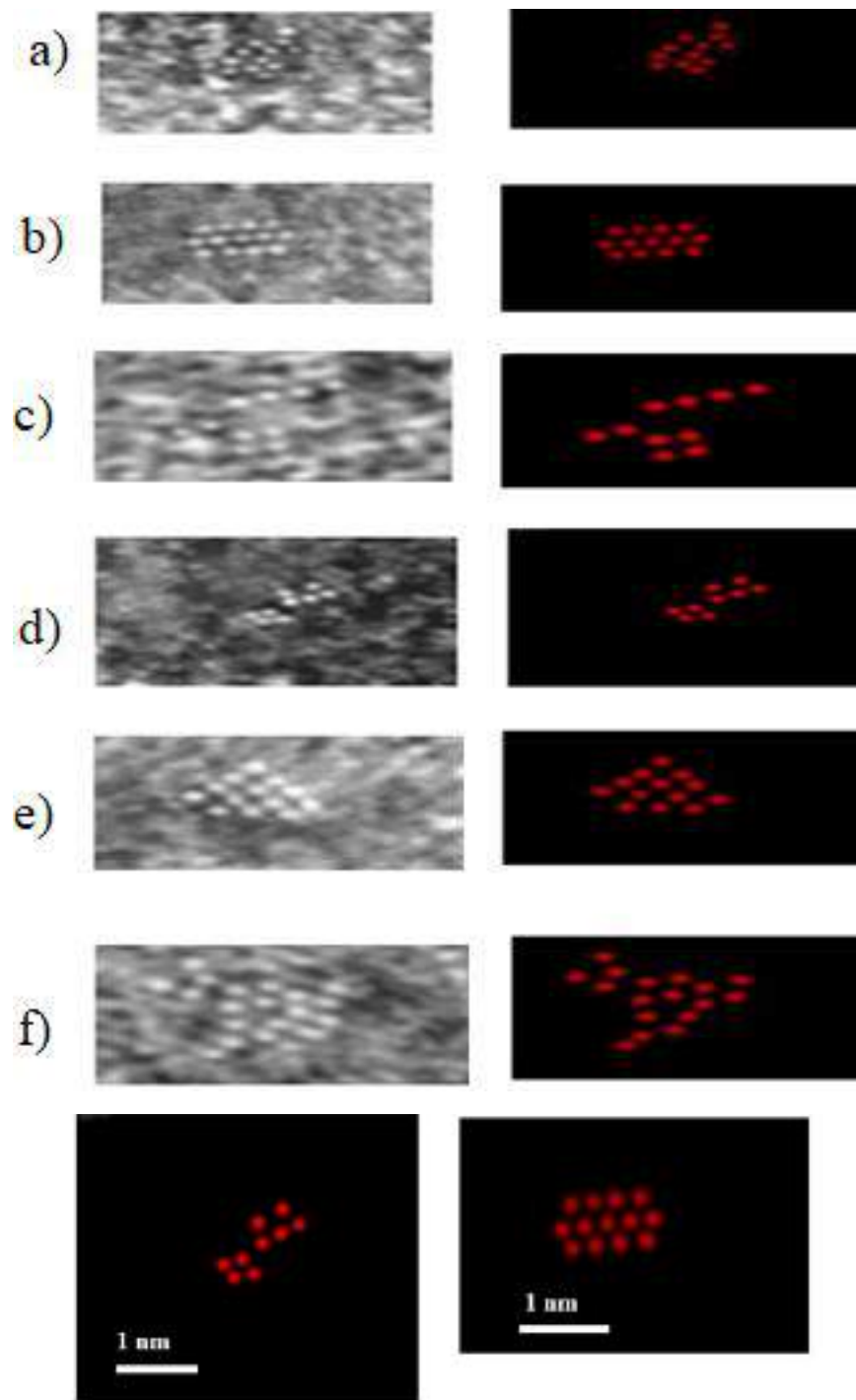
Aún existe discusión en la literatura acerca de la formación de las nanopartículas en zeolitas, específicamente si para éstas, la formación inicia en el exterior o interior de la cavidad [71-74]. Se supone que, si existen nanoestructuras con tamaños superiores a la cavidad, éstas deben modificar la estructura de la cavidad, viéndose esto reflejado en las distancias interplanares de los átomos que componen la estructura cristalina de la zeolita. Se cree que la nanopartícula tiene un crecimiento no confinado en la cavidad de la zeolita, se encuentra evidenciado que la zeolita sintética A4 posee cavidades que favorecen la estabilización de clústers, es posible saberlo por la detección de propiedades termocrómicas en el material. Estas cavidades identifican pequeños grupos iónicos y moléculas coordinadas tales como:  $H_2O$ ,  $OH$ , etc. [75-77], estas moléculas coordinadas pueden favorecer los procesos de oxidación de varios iones. El proceso puede ser visible a simple vista, ya que la tonalidad de los polvos cambia de blanco a naranja después del tratamiento térmico [78]. Además, T. Sun y K. Seff atribuyen el cambio de color después del intercambio iónico con Ag a la formación de clústers de plata en las cavidades de la zeolita [79]. La Figura 16 muestra la imagen de los polvos antes y después del tratamiento térmico y mecánico, así como un diagrama esquemático del proceso reversible. En a) representa la zeolita A4, en b) zeolita A4 con clústers de Ag incorporados, con tratamiento térmico a  $450^{\circ}C$  y c) después de agitar mecánicamente la muestra anterior (b). El tratamiento térmico causó un cambio de color de blanco a naranja, después al agitar mecánicamente los polvos apareció una tonalidad grisácea y posteriormente, se aplica nuevamente el tratamiento térmico para obtener nuevamente el color naranja, esto indica un proceso termocrómico que es reversible.



**Figura 16. Propiedades termocrómicas en la zeolita A4 con clústers de Ag: a) Zeolita A4, b) Zeolita A4 con clústers de Ag incorporados, con tratamiento térmico a 450°C y c) Después de agitar mecánicamente la muestra anterior (b).**

En la figura 17 se presentan estructuras formadas por pocas unidades de átomos, que fueron sintetizadas en la matriz de la zeolita. Las estructuras ahí mostradas presentan un tamaño que oscila entre 1-2 nm aproximadamente. Estas dimensiones son ligeramente superiores al tamaño presentado por las cavidades de la zeolita A4. En las imágenes se observan clústers de plata compuestos de un número de 4 hasta 17 átomos, también se puede ver en a) la estructura de 12 átomos de plata, en b) una estructura de 13 átomos, en c) muestra tres estructuras: el dímero, tetrámero en forma de rombo y el tetrámero lineal, en d) presenta dos

estructuras: el tetrámero en forma de rombo y la estructura de 5 átomos, en e) otra estructura de 13 átomos de plata en forma triangular y para f) una estructura más grande de 17 átomos de plata. Asimismo, se observa al lado derecho la imagen TEM magnificada con el software Irfan View versión 4.42 para poder obtener la resolución mostrada y evitar la distorsión de la magnificación de 2-3X. Dichos clústers situados en regiones aisladas, donde la matriz de la zeolita A4 brinda un medio estable para su coexistencia. En ciertos casos coexisten en una misma región dos especies de clústers formados por menos de 5 átomos. Se supone que la formación de pequeños clústers representa una etapa temprana de crecimiento de nanopartículas de mayor tamaño, como el caso de las nanopartículas de plata sintetizadas en zeolita A4 con molaridad 10mM mostradas en la figura 15 a) y b), donde se aprecian estructuras de mayor tamaño con morfologías que denotan una estructura en tres dimensiones con caras planas.



*Figura 17. Pequeños clústers de plata obtenidos en la matriz de zeolita A4.*


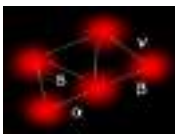

Existen en la literatura numerosos artículos teóricos de clústers de plata, donde se determinan sus propiedades estructurales y de estabilidad empleando distintos métodos. Los clusters de plata obtenidos experimentalmente en la matriz de zeolita A4 que se observaron en la figura 17, específicamente el cluster de 2 y 4 átomos con geometría lineal, así como la estructura Ag<sub>4</sub> en forma de rombo y el trapecioide de 5 átomos de plata son exactas a las geometrías obtenidas teóricamente por M. Chen y J. E. Dyer, así mismo por V. S. Gurin y N. E. Bogdanchikova siendo estas geometrías las más estables [80-86].

Estructuralmente el dímero de plata representa un clúster ampliamente estudiado por diversas teorías. Para la longitud de enlace del dímero Ag<sub>2</sub>, Pillay and Hwang obtuvieron valores que oscilen entre 2.49-2.58 Å [87]. Complementariamente Bonacic-Koutecky et al. obtuvieron una longitud de enlace teórica de 2.62 Å [88]. Experimentalmente para el dímero Ag<sub>2</sub> Morse muestra un valor de 2.48 Å [89]. Por otro lado, Simard et al. reportan un valor de 2.531 Å [90]. Al analizar tabla 6 se observa lo que podría considerarse como un dímero de plata, la distancia interatómica muestra un valor de 2.8 Å.

Se ha supuesto que la matriz puede influir en las propiedades estructurales de los clústers y modificar levemente los valores en las longitudes de enlace. Los datos comparativos de las distancias interatómicas de los clústers Ag<sub>2</sub>, Ag<sub>4</sub>, Ag<sub>5</sub> y Ag<sub>13</sub> se observan en la Tabla 6. En la estructura Ag<sub>4</sub> experimental de tipo romboédrica se obtuvo una distancia de enlace de 3.06 y 2.87 Å para los parámetros seleccionados  $\alpha$  y  $\beta$ , respectivamente. Para la estructura Ag<sub>13</sub> se seleccionaron 7 parámetros de la distancia de enlace se muestran en la tabla 6.



**Tabla 6. Parámetros estructurales de clústers de Ag experimentales y teóricos.**

Estructura	Parametro	Valor experimental	Estructura experimental	Otros autores
Ag <sub>2</sub>	$\alpha$	2.80		2.62 <sup>[91]</sup>
				2.71 <sup>[92]</sup>
Ag <sub>4</sub>	$\alpha$	3.06		2.85 <sup>[93]</sup>
	$\beta$	2.87		
	$\gamma$	4.5		
Ag <sub>5</sub>	$\alpha$	2.44		2.69 <sup>[91]</sup>
	$\beta$	2.52		
	$\gamma$	2.59		
	$\delta$	3.03		
Ag <sub>13</sub>	$\alpha$	2.64		2.72 <sup>[92]</sup>
	$\beta$	2.72		
	$\gamma$	2.77		
	$\delta$	2.63		
	$\epsilon$	2.87		
	$\zeta$	2.92		
	$\eta$	2.80		
				2.62 <sup>[95]</sup>

#### 4.1.2 Microondas en el proceso de síntesis

El uso de microondas en la síntesis de varios compuestos orgánicos e inorgánicos tiene una amplia aceptación debido a que ofrece ventajas sobre los métodos convencionales, es decir, un calentamiento uniforme, ya que el calor es inducido vía fricción molecular. Además, es más veloz el calentamiento, haciéndose en forma volumétrica y simultáneamente en el material. Es posible que el uso de microondas en diversas reacciones mejore la reproducibilidad de los productos y acote el tamaño en partículas. Este método representa un ahorro en energía y una opción económica.

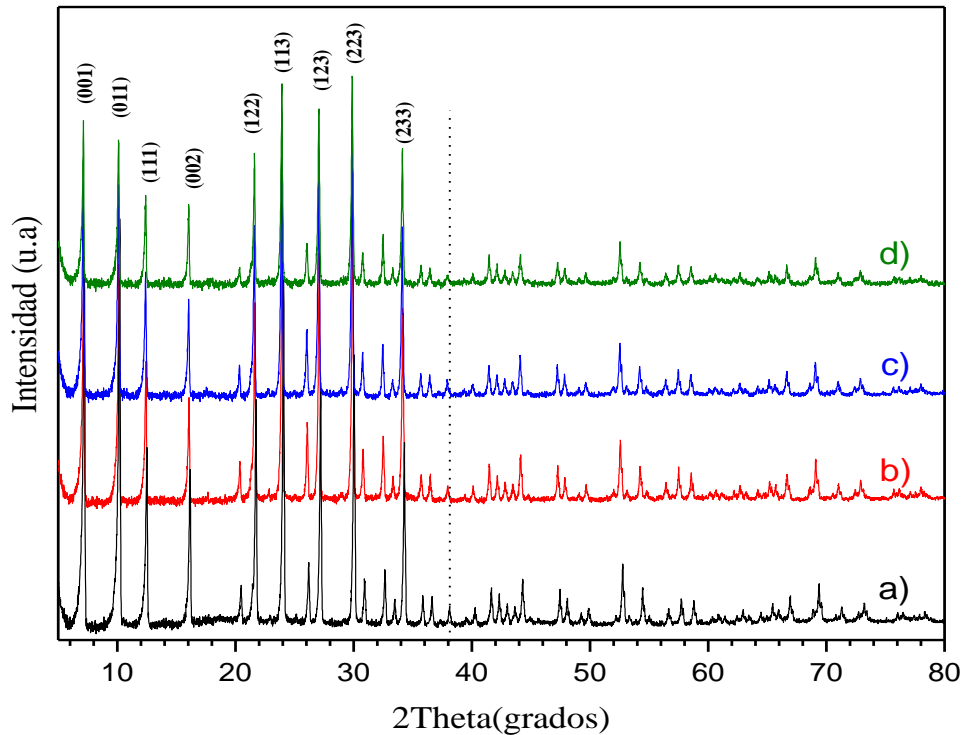
La plata se introduce en los canales, reemplaza el catión sodio y subsecuentemente la plata es reducida de  $\text{Ag}^+$  a  $\text{Ag}^0$  por una propiedad aun no esclarecida de la zeolita. En este caso por microondas se logra un manejo de la temperatura de reacción. A continuación, se muestran los resultados obtenidos para la serie de muestras de zeolita alojando plata.

##### 4.1.2.1 Difracción de rayos X

La figura 18 muestra los espectros de difracción de rayos X correspondientes a zeolita A4: a) pura, b) tratada con microondas, c) alojando plata en menor cantidad, y en d) alojando plata en mayor cantidad. Para el caso c) la zeolita fue puesta en contacto con una solución de  $\text{AgNO}_3$  de 0.5mM y en d) la zeolita que también estuvo en contacto con una solución de  $\text{AgNO}_3$  10mM, ambas muestras sintetizadas por intercambio iónico usando microondas. Para esta figura, el eje horizontal indica la variación de  $2\theta$  en grados, que comprenden el intervalo 5-80°, mientras que para el eje vertical expresa la intensidad en unidades arbitrarias. Los difractogramas fueron desplazados verticalmente para percibir las diferencias entre ellos. En la gráfica b) se puede apreciar la variación de la intensidad de los picos de difracción al compararla con la gráfica a) se ve que disminuyen en su intensidad, así mismo al comparar las intensidades de la gráfica c) con la gráfica b) se nota que la disminución de la intensidad es mayor, mientras que para la gráfica d) al compararla con c) vuelve a presentarse esta condición de disminución de intensidad en los picos de difracción. Además, es posible percibir la ausencia en  $2\theta=38.09$  del pico principal de la plata, conforme a la tarjeta JCPDF

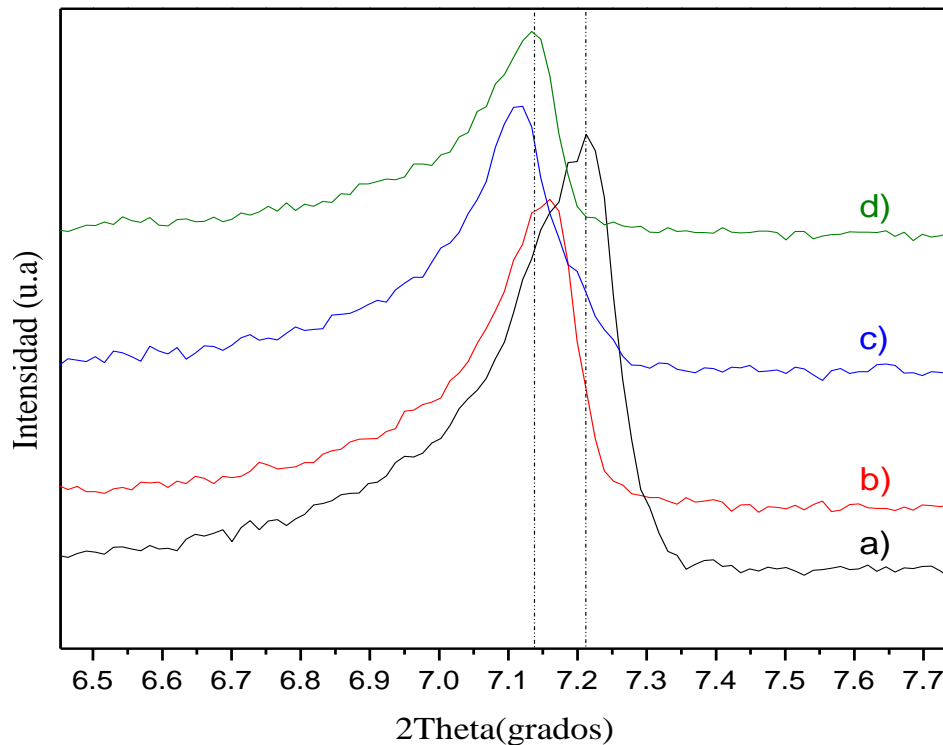
98-005-3761. La condición de difracción de rayos X para los planos cristalinos de la plata no se cumple, por lo tanto, no aparecen en el difractograma. Una posible causa en la variación de la intensidad de los picos de difracción es la perturbación que genera la plata a la estructura de la zeolita, es decir, la plata en forma de ion tiende a propiciar deformaciones en los anillos de la zeolita, en consecuencia, existe un cambio en la posición de los átomos y a su vez en los planos cristalinos [59].

Sin embargo, los espectros de XPS que son mostrados en la figura 21 y 22 indican la presencia de plata dado que los dos picos situados en 367.6 y 373.6 eV, tienen una diferencia de 6 eV, correspondiente a plata. Además, al hacer el análisis de la micrografía TEM mostrada en la figura 26, se pudo determinar que las partículas presentes en la zeolita son plata con una estructura cúbica. Otro análisis que indica la presencia de plata es análisis de composición química, donde la plata se ilustra en la tabla 7.



*Figura 18. Difractograma de rayos X de zeolita A4: a) pura, b) tratada con microondas, c) con plata 0.5mM y d) 10mM.*

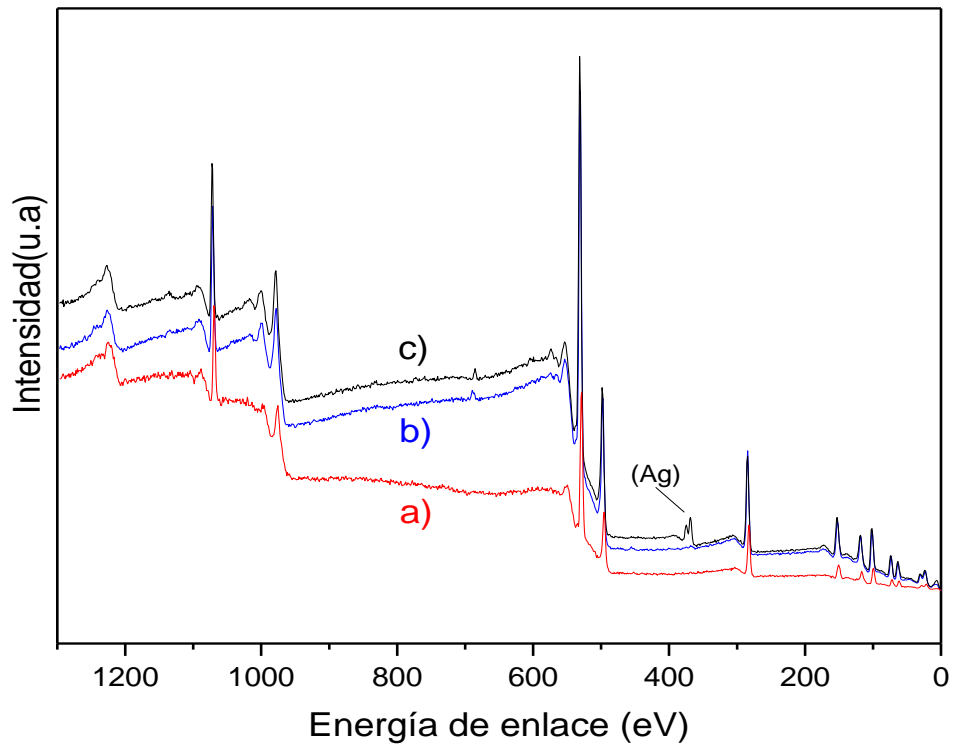
Posterior al análisis en la variación de la intensidad de los picos de difracción de la zeolita, se procede a ver qué sucede con la posición de dichos picos de difracción. Se hace un acercamiento como se muestra en la figura 19, donde se exhibe el pico principal obtenido de los espectros de difracción mostrados en la figura 18. En esta figura 19 se puede ver que las gráficas b), c) y d) presentan un corrimiento hacia ángulos  $2\theta$  menores en comparación con la gráfica a), es decir, la gráfica b) tiene un corrimiento alrededor de  $2\theta=0.058^\circ$  y la gráfica c) tiene un corrimiento de  $2\theta=0.108^\circ$ , por último, la gráfica d) correspondiente a zeolita alojando plata con mayor molaridad tiene un corrimiento de  $2\theta=0.084^\circ$ . La disminución en el ángulo de difracción para el pico principal de la zeolita alojando plata de las gráficas c) y d) con respecto al difractograma de la zeolita de referencia, es un indicativo que la plata genera perturbación internamente en la estructura de la zeolita por la presencia de plata en forma de iones.



**Figura 19. Pico principal del difractograma de la figura 18. a) A4 pura, b) tratada con microondas, c) con plata 0.5mM y d) 10mM.**

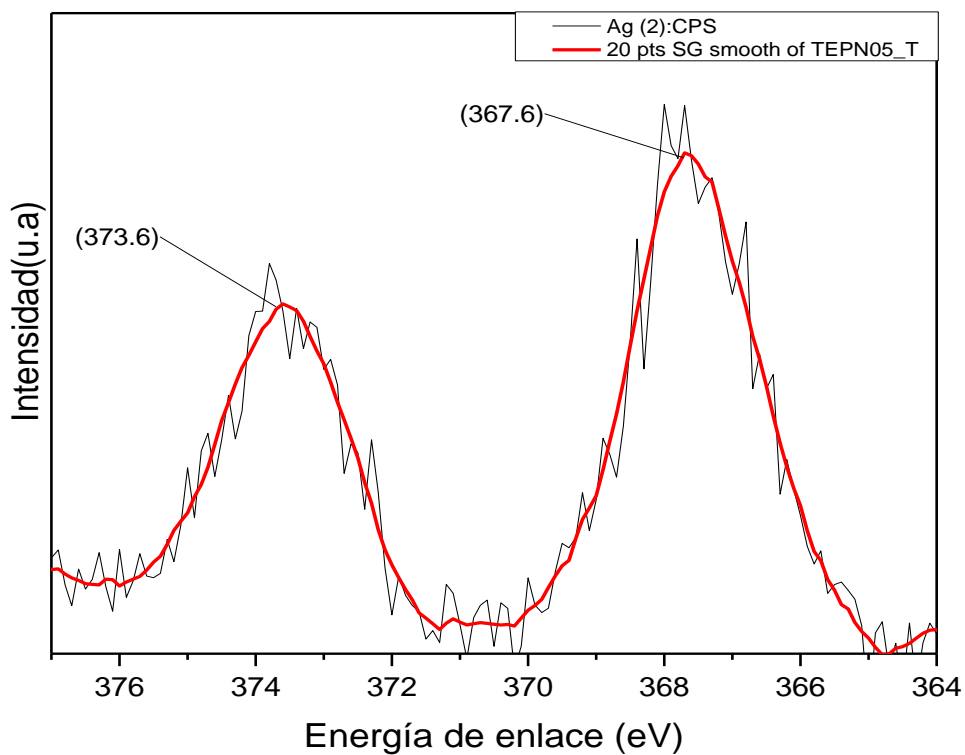
#### 4.1.2.2 Espectroscopía XPS

La figura 20 exhibe los espectros de baja resolución de la zeolita A4 pura y zeolita A4 alojando nanopartículas de plata. En el eje vertical se representa la intensidad en unidades arbitrarias, mientras que en el eje horizontal la energía de enlace en eV. El espectro fue ajustado utilizando la señal 1s del carbón ubicada en 284.5 eV. En este espectro se puede observar los elementos de la estructura esquelética; Si, Al, y O. La gráfica a) de esta figura corresponde a la zeolita A4 pura, en b) la zeolita A4 puesta en contacto con nitrato de plata al 0.5mM, mientras que la gráfica c) corresponde a la zeolita A4 puesta en contacto con nitrato de plata al 10mM, ambas muestras obtenidas por intercambio iónico usando microondas. En la gráfica c) es notoria la señal de plata, con mayor intensidad que para la gráfica b), esto puede deberse a la forma en la que la plata se encuentre en la zeolita. XPS determinó de forma clara la presencia de la plata en las muestras, además el análisis de composición elemental por Espectroscopía de dispersión de rayos X (EDS) mostrado de la tabla 7 que exhibe la presencia de la plata. A demás por medio del análisis de micrografías obtenidas de TEM de la figura 26, se determinó que las nanopartículas mostradas corresponden a plata con una estructura cúbica.



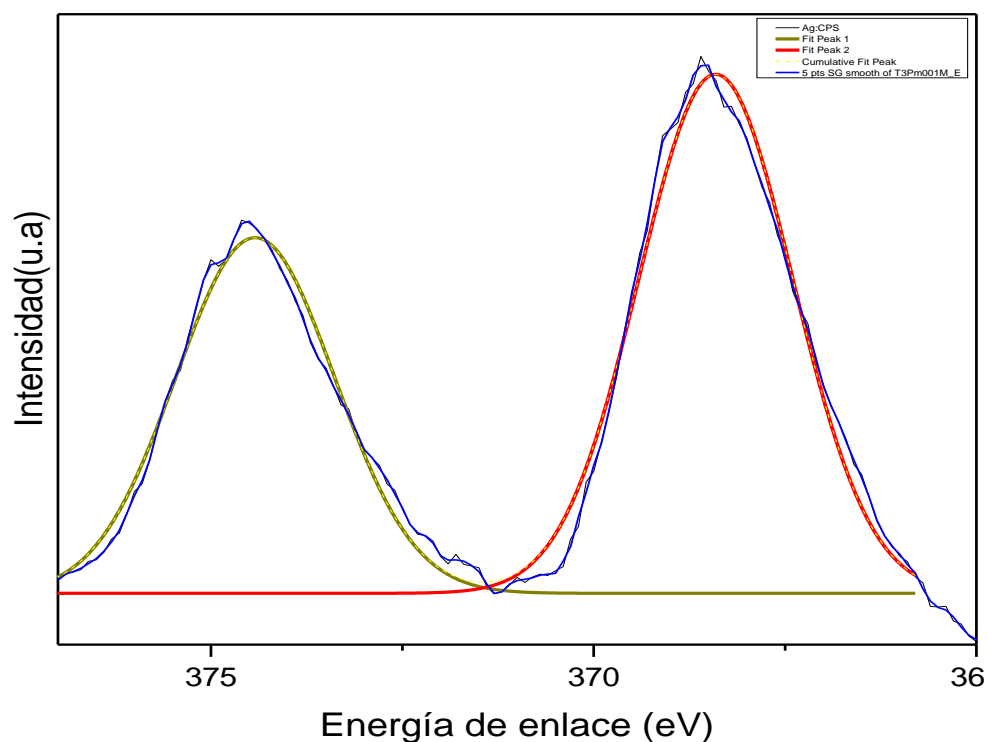
*Figura 20. Espectro de baja resolución de zeolita A4 a) pura, b) Ag (0.5mM) y c) Ag (10mM).*

En la figura 21 se exhibe el espectro obtenido por XPS de alta resolución de la gráfica b) de la figura 20, en el intervalo de 364-377 eV. En esta gráfica se aprecian dos picos, los cuales se encuentran situados en 367.6 y 373.6 eV, al determinar la diferencia entre ellos se obtiene que es 6 eV. Esta diferencia de energía obtenida de 6 eV corrobora que se tiene plata en la zeolita.



**Figura 21. Espectro de alta resolución. a) zeolita +Ag (0.5mM).**

En la figura 22 se muestra el espectro obtenido por XPS de alta resolución de la gráfica c) de la figura 20, en el rango de 363-381 eV, el cual corresponde a la plata alojada en zeolita A4. En esta figura se puede ver el espectro suavizado y la deconvolución que está compuesta por dos picos, al hacer el análisis se aprecia que las dos gaussianas obtenidas y la envolvente son similares al espectro original. En el espectro de XPS se ve que la diferencia entre los máximos de los dos picos es de 6 eV, que corresponde a la plata [60].



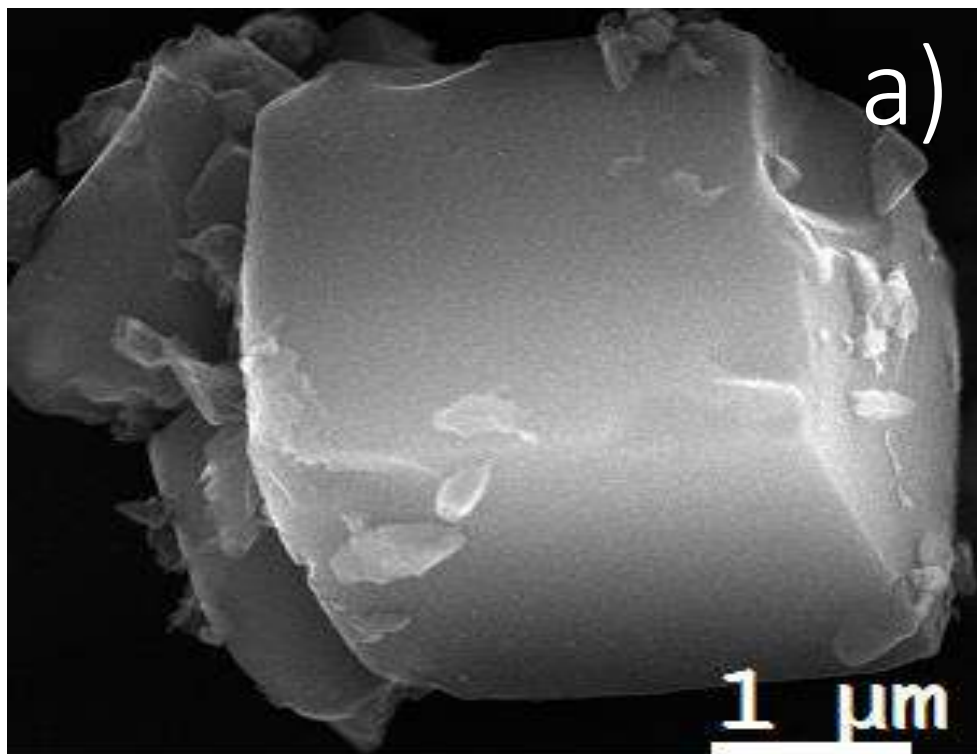
*Figura 22. Deconvolución del espectro de alta resolución de la figura 20 c) zeolita +Ag (10mM).*

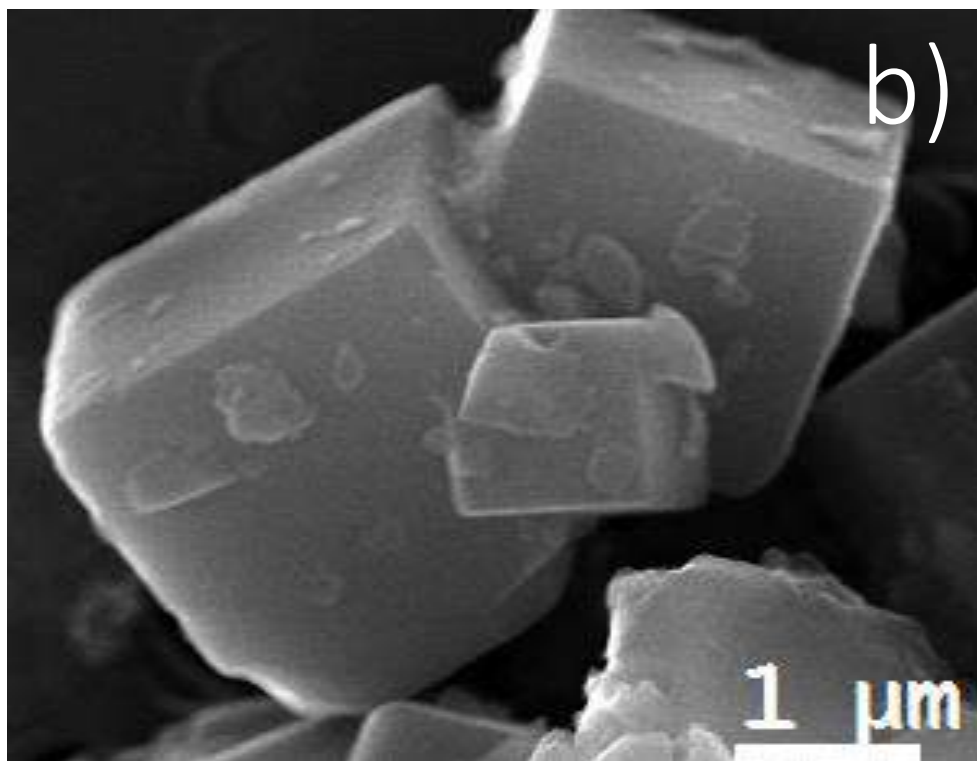
#### 4.1.2.3 Microscopía Electrónica de Barrido

En la figura 23 se exhiben las micrografías adquiridas por microscopía electrónica de barrido de la zeolita A4 alojando plata, en a) representa la zeolita A4 puesta en contacto con la solución de nitrato de plata a 0.5mM, mientras que para b) la zeolita A4 puesta en contacto con la solución de  $\text{AgNO}_3$  de 10mM. En estas imágenes SEM se observan los cristales de zeolita A4 con forma cúbica, con tamaños que van desde 1 a 3 micras aproximadamente y algunos han sufrido un daño en el proceso de síntesis presentando pequeñas fracturas. Es visible cierta aspereza en las caras de los cristales de zeolita, se supone esto se debe a presencia de las nanopartículas de plata de a lo largo de la superficie. Al comparar a) y b) con la micrografía de la zeolita pura mostrada en la figura 11 a), se nota que el aspecto liso de las caras del cristal de zeolita A4 cambia a ser más rugoso, conforme se aumenta la molaridad de nitrato de plata y con ello se supone existe mayor formación de nanopartículas en la superficie. El análisis de la estructura cristalina de las nanopartículas mostradas en las



micrografías de TEM de las figuras 26 y 29, determina que éstas tienen una estructura cristalina cúbica perteneciente a la plata. Complementariamente los espectros de XPS que se ilustran en las figuras 21 y 22, demuestra que existe la presencia de plata en la zeolita al determinar la diferencia de 6eV que corresponde a la plata.





*Figura 23. Micrografías de Zeolita A4: a) Ag 0.5 mM y b) Ag 10mM.*

### **Espectroscopía de dispersión de rayos X**

En la tabla 7 se presentan los resultados obtenidos por Espectroscopía de Dispersión de rayos X (EDS) de zeolita A4 alojando plata, donde la zeolita fue puesta en contacto con una solución 0.5mM de  $\text{AgNO}_3$ , mientras que en la tabla 8 presenta zeolita A4 alojando plata con mayor molaridad, en este caso fue puesta en contacto con una solución 10mM de  $\text{AgNO}_3$ , ambas muestras fueron sintetizadas por el método de intercambio iónico usando microondas. En la tabla 7 y 8 se muestra la composición elemental de la zeolita, los porcentajes atómicos y en peso de los elementos que la conforman químicamente, así mismo la cantidad de plata que fue atrapada por la matriz de zeolita A4, para la tabla 7 la cantidad de plata atrapada por la matriz de zeolita A4 es de 0.14 % en peso.

**Tabla 7. EDS Zeolita A4 alojando plata con menor molaridad.**

El	AN	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error (1 Sigma) [wt.%]
O	8	K-series	54.95	51.02	62.73	6.21
Al	13	K-series	19.47	18.07	13.18	1.00
Na	11	K-series	17.39	16.14	13.81	1.22
Si	14	K-series	15.76	14.63	10.25	0.73
Ag	47	L-series	0.15	0.14	0.03	0.03
Total:			107.72	100.00	100.00	

En la tabla 8 se observa que la cantidad de plata que fue atrapada por la matriz de zeolita A4 es 1.76% en peso, para la zeolita que fue puesta en contacto con la solución de nitrato de plata a 10mM.

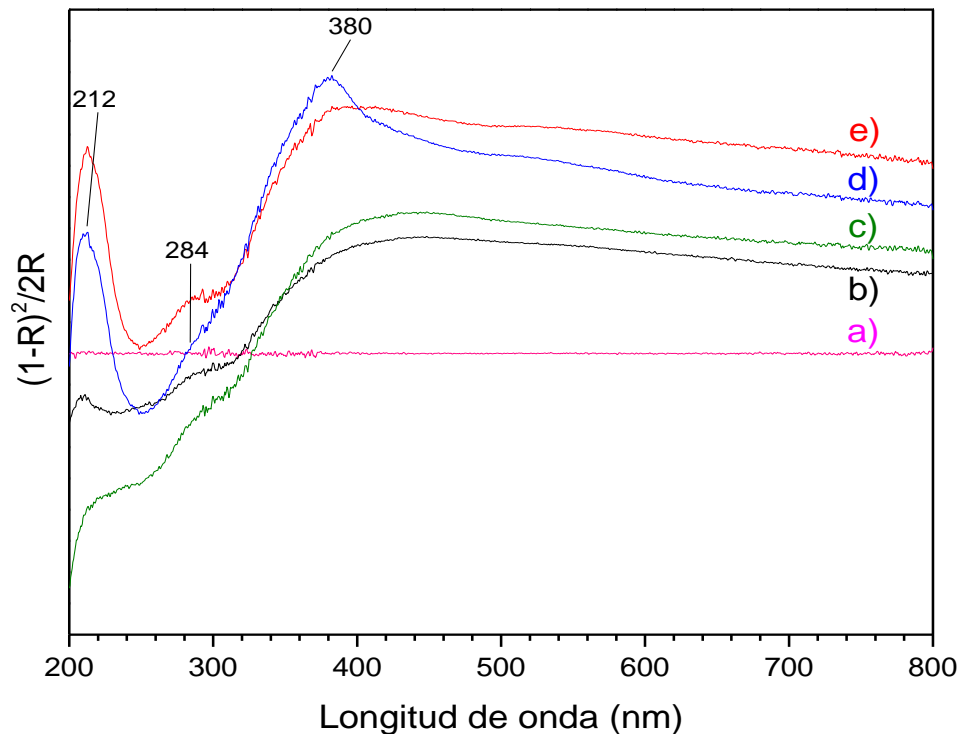
**Tabla 8. EDS Zeolita A4 alojando plata con mayor molaridad.**

Spectrum: 312						
El	AN	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error (1 Sigma) [wt.%]
O	8	K-series	54.79	50.37	62.79	6.45
Al	13	K-series	20.50	18.85	13.93	1.06
Na	11	K-series	16.20	14.90	12.92	1.14
Si	14	K-series	15.36	14.12	10.03	0.71
Ag	47	L-series	1.91	1.76	0.33	0.09
55						
Total:			108.77	100.00	100.00	

#### 4.1.2.4 Absorción óptica

En la Figura 24 se presentan los espectros de absorción óptica de nanopartículas de plata alojadas zeolita sintética A4, sintetizadas por intercambio iónico usando microondas. En la gráfica se observa una región negativa comprendida entre 200–326 nm, esta se debe al proceso de medición. Esto sucede porque al momento de realizar la medición de la zeolita con plata, se coloca frente al equipo una muestra que ahora contiene plata en sitios donde antes existía aire y/o agua, es decir, se tiene la presencia de plata que ha remplazado lo que estaba anteriormente ocupado por la cavidad. Dado que en esa región la plata no está absorbiendo con la misma intensidad y el equipo está restando la señal de referencia, aparece una “señal total” negativa [70]. En esta figura se tiene los espectros de absorción óptica de zeolita A4 a) pura usada como referencia, en b) corresponde a nanopartículas de plata alojadas en zeolita, donde la zeolita se puso en contacto con una solución de  $\text{AgNO}_3$  al

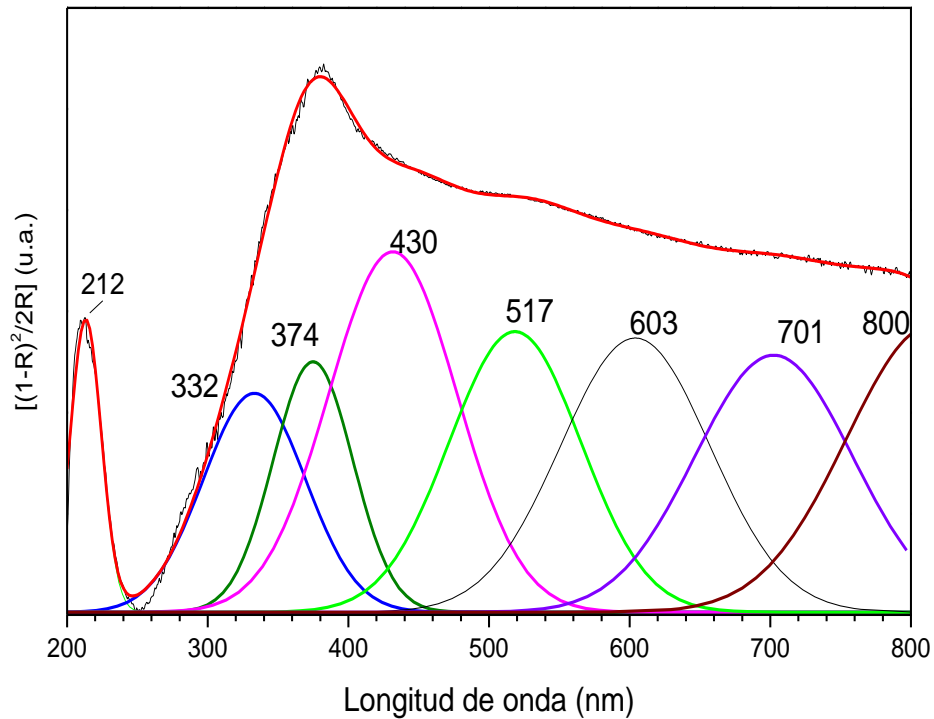
0.5mM, en c) con AgNO<sub>3</sub> al 1mM, en d) con AgNO<sub>3</sub> al 5mM y e) con AgNO<sub>3</sub> al 10mM. En la figura 24 se observa en los espectros de absorción tres bandas situadas en 200 - 250, 260 - 300 y 330 - 800 nm. En el caso de la gráfica b) y c) es posible apreciar que la banda de absorción que se encuentra situada en un máximo 212 y la banda 284 son señales negativas, esto es debido al proceso de medición anteriormente descrito, además presentan una banda alrededor de los 400nm; mientras que los espectros d) y e) se observa que la banda de absorción que se encuentra situada en un máximo 212 y la banda 284 se encuentran más definidas, además de la presencia de la banda situada en aproximadamente 400nm.



**Figura 24. Espectros de absorción óptica de la zeolita alojando Ag a distintas molaridades a) 0.5mM, b) 1mM, c) 5mM y d) 10mM, por microondas.**

En el caso de la gráfica d), se hizo una deconvolución con propósito de observar con mayor claridad las diferentes señales y llevar a cabo un análisis de las distintas contribuciones, las cuales se presentan en la figura 25, en esta figura es posible observar que la envolvente coincide con la señal obtenida experimentalmente. La señal observada en la región 200-250,

con máximo en 212 se atribuye a la presencia de iones plata [62], la banda que se aprecia en la región 330 a 800 es la envolvente de varias señales, centradas en 332, 374, 430, 517, 603, 701 y 800 nm respectivamente que pueden ser asignadas a plasmones de superficie correspondientes a nanopartículas con diferente tamaño y/o forma [68,69].



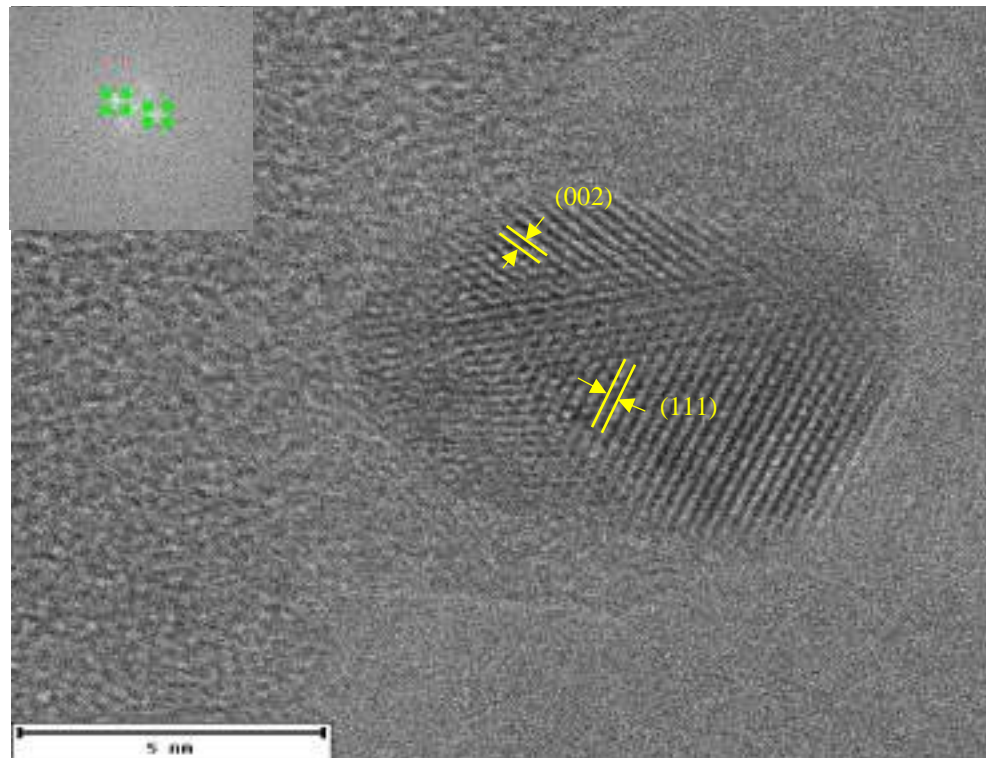
*Figura 25. Contribuciones a la gráfica d) de la figura 24.*

La presencia de la plata en las muestras concuerda con señales ya reportadas por diversos autores [40, 65, 66, 70], donde plantean la sintonización del plasmón de superficie de la plata para distintas longitudes de onda y atribuyen estas variaciones a las distintas formas y/o tamaños de las nanopartículas.

#### **4.1.2.5 Microscopía Electrónica de Transmisión**

En la figura 26 se muestra la imagen obtenida por TEM de una nanopartícula de plata alojadas en zeolita A4 con menor molaridad. En esta micrografía se observa una nanopartícula en la superficie de la zeolita y se encuentra aislada, el análisis efectuado para identificar la

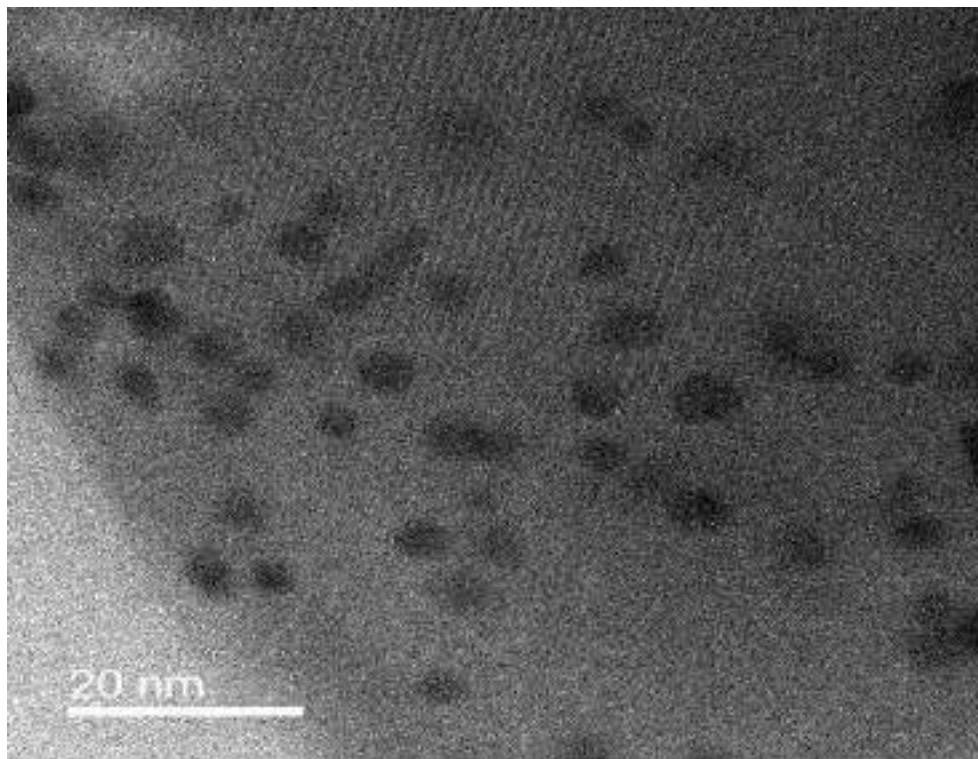
estructura cristalina de la nanopartícula fue realizado por medio del análisis de imágenes TEM con ayuda del software Gatan Digital Micrograph™. En la micrografía es apreciable los planos cristalinicos de dicha nanopartícula, la cual tiene distancias interplanares de 2.325 y 1.926 que son congruentes con las reportadas de 2.348 y 2.03 que son atribuidas a los planos cristalinicos (111) y (002) respectivamente, los cuales pertenecen a la estructura cristalina cúbica con grupo espacial Fm-3m y numero de grupo espacial 225 de Ag según la tarjeta 98-005-3759.



*Figura 26. Micrografía de nanopartícula de Ag en zeolita y determinación de estructura cristalina.*

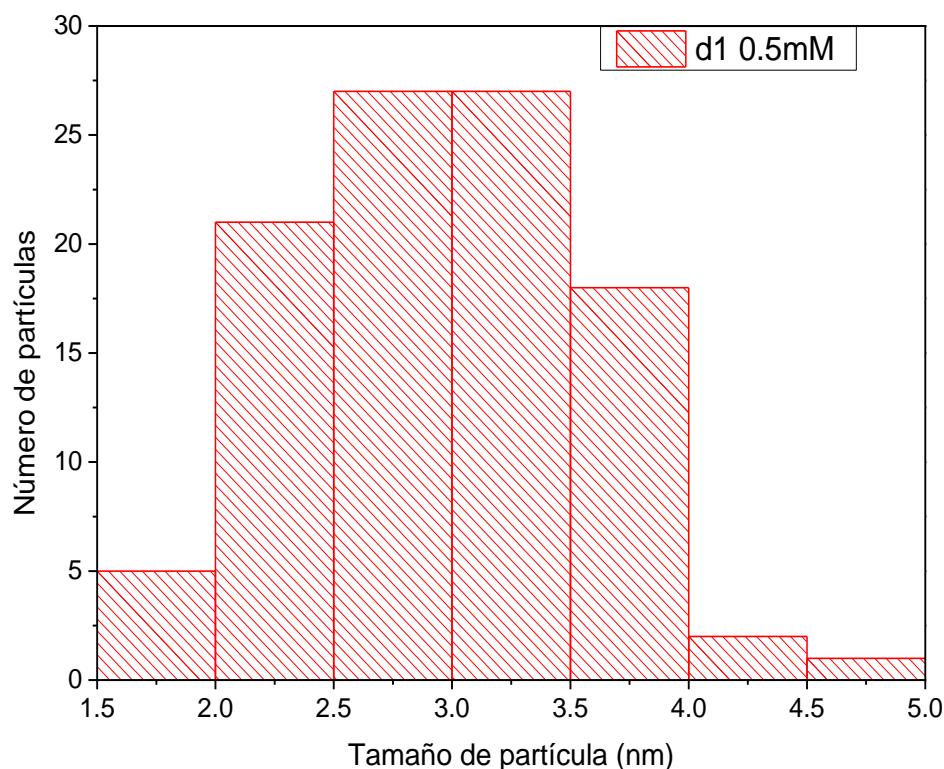
La figura 27 muestra la imagen TEM a una magnificación menor de las nanopartículas de distribución de las nanopartículas de plata a lo largo de la zeolita A4. Esto indica que se tiene una distribución relativamente uniforme en el cristal de zeolita. Así mismo es posible observar que las nanopartículas están embebidas en la zeolita, ya que en la imagen TEM se aprecian los planos cristalinicos que tienen una distancia inter planar de 12.01Å, que

corresponden a la zeolita según tarjeta JCPDS No 01-089-3142, se encuentran sobre las nanopartículas.



*Figura 27. Micrografía de nanopartícula de plata en zeolita.*

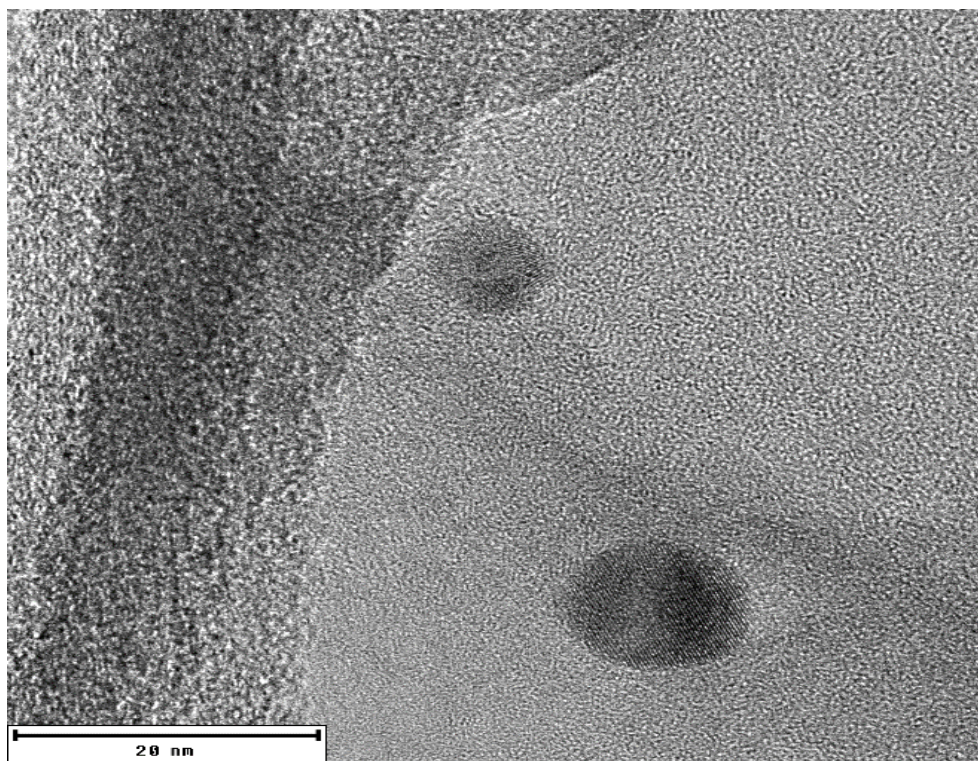
En la figura 28 muestra el histograma obtenido a partir de las imágenes TEM, se calibró la micrografía según la escala que contiene en la parte inferior, se tomó la medida de las nanopartículas con ayuda del software Gatan Digital Micrograph. En este gráfico se observa el tamaño de partícula, encontrándose que el tamaño predominante es 2.5 a 3.5 nm, el tamaño promedio es 2.91 y la desviación estándar fue de 0.613.



**Figura 28. Histograma del tamaño de partículas de plata en zeolita A4.**

La figura 29 exhibe las micrografías obtenidas por TEM de nanopartículas de plata alojadas en zeolita A4 con molaridad mayor (10mM de  $\text{AgNO}_3$ ). Se observa que estas nanopartículas se encuentran en la superficie de la zeolita, además muestran una forma aproximadamente esférica, donde es posible ver los planos cristalinos muy definidos los cuales permiten hacer la identificación correspondiente mediante el software Gatan Digital Micrograph <sup>TM</sup>, encontró que dichos planos tienen una distancia interplanar de 2.29 y 2.2 Å, los cuales pueden atribuirse a los planos (111) y (002) de la Ag según tarjeta JCPDS 01-071-4613.





*Figura 29. Micrografía de nanopartícula de plata en zeolita, 10mM AgNO<sub>3</sub>.*

Como se pudo observar en la micrografía mostradas en la figura 26, se determinó que la estructura de las nanopartículas es cúbica y pertenece a la plata, además el tamaño de las nanopartículas fue predominantemente de 2.5 a 3.5 nm, como se ilustra en el histograma de la figura 28. Complementariamente en las figuras 21 y 22 del análisis de XPS determinaron contundentemente la presencia de la plata.

### **Aplicación: actividad bactericida**

Una de las características deseables de cualquier material es la aplicación que se le pueda dar, como se menciona en los antecedentes muchas de las nanopartículas buscan ser útiles en diversas áreas como son producción de energía, mejoras en la eficiencia de los dispositivos optoelectrónicos o en el área de salud. Específicamente los materiales de uso cotidiano en el sector salud, ya sea para propiciar un ambiente más seguro o para brindar nuevos tratamientos a las enfermedades que afectan a la población. Entonces, buscando ese fin hacia las nanopartículas de plata sintetizadas en zeolita A4, se ve a continuación el desempeño que tienen en la acción bactericida.

La actividad bactericida de la muestra de zeolita A4 alojando plata con mayor molaridad (10mM) sintetizada por intercambio iónico, se probó por determinación de la concentración mínima inhibitoria (MIC). El método de dilución seriada se llevó a cabo para analizar el comportamiento de la muestra a distintos tiempos de contacto con el micro organismo (0, 30 minutos, 1 hora y 2 horas), para ello se emplearon dos microorganismos pertenecientes a la colección de cultivo tipo americano (ATCC): *Salmonella typhimurium* (ATCC14028) y *Escherichia coli* (ATCC 25922), cada cepa fue encubada en caldo soya tripticasa a 37°C por 24 horas, se tomó 0.1mL de este cultivo y se agregó a un tubo con 9ml SSI estéril para mezclarse con 0.1g de muestra zeolita con plata ( $10^5$  ufc/ml). Para llevar a cabo la dilución seriada en SSI estéril fue necesario un mililitro de esta solución, la cual se añadió a 9ml de SSI estéril y de ahí 1ml a un plato Petri para los diferentes casos: directo, segunda y cuarta dilución respectivamente. Los platos Petri con las mezclas diseminadas sobre agar se llevaron a incubar a 35°C por 24 horas para después realizar el conteo de colonias. Las pruebas se efectuaron en ambos micro organismos (M.O) por triplicado en placa, así como el conteo. La tabla 9 exhibe los valores obtenidos del conteo en placa para cada micro organismo puesto en contacto con la muestra a distintos tiempos. En esta tabla se observa la proliferación de los micro organismos al ser expuestos a la zeolita con plata para distintos lapsos, después de 30 minutos los dos micro organismos (M.O) presentan un descenso de unidades formadoras de colonias (UFC) en el medio, esto al compararlo con el control inicial. Asimismo, es

posible ver que el incremento en tiempo de exposición de la muestra con el M.O presenta la disminución de UFC, viéndose que para la dilución ( $10^{-5}$ ) es mucho menor la cantidad de UFC de salmonella y E-coli presentes en placa, siendo este último M.O. el que logra mejores resultados ya que es apreciable la ausencia total UFC en el conteo en placa a partir de 1 y 2 horas. E-Coli es más sensible a la acción de los iones de plata a menor tiempo de exposición que en el caso de Salmonella.

**Tabla 9. Número de colonias de bacteria a tiempos de contacto con la muestra.**

Bacteria <sup>a</sup>	Zeolita A4 con plata							
	Control (0)				$10^{-5}$			
	0 <sup>b</sup>	0.5	1	2	0	0.5	1	2
Salmonella typhimurium	$1.0 \times 10^5$	$1.0 \times 10^5$	$1.0 \times 10^5$	$1.0 \times 10^5$	242.3	122.6	23	0
Escherichia coli	$1.0 \times 10^5$	$1.0 \times 10^5$	$1.0 \times 10^5$	$1.0 \times 10^5$	60.66	16	0	0

<sup>a</sup> Concentración inicial  $1.0 \times 10^5$  CFU/ml














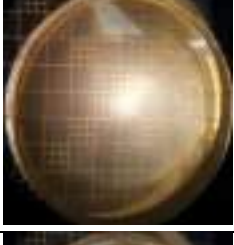




<sup>b</sup> Tiempo de contacto en horas

Este comportamiento inhibitorio de proliferación de los M.O Gram Negativos ante los iones de plata de la zeolita se puede comprender mejor, ya que las paredes celulares de las especies grampositivas contienen de tres a veinte veces más peptidoglicanos que las bacterias gram-negativo, debido a que los peptidoglicanos son negativos probablemente una parte de  $Ag^+$  se vincula en el caldo. Por consiguiente, las bacterias gram-positivas pueden permitir que menos  $Ag^+$  alcancen la membrana plasmática que en el caso de las especies gram negativa. Dado que las bacterias gram-negativas son generalmente menos sensibles a los antibióticos y agentes antibacterianos que las gram-positivas,  $Ag^+$  podría ser el único agente antibacteriano en lo que a esto respecta [94]. Los iones de plata son ampliamente conocidos por inactivar las proteínas enlazadas a la membrana resultando en la falla de la replicación de ADN [95]. Además, se ha reportado dos mecanismos de acción bactericida en la zeolita con plata, uno es la acción del ion por sí mismo al liberarse de la zeolita, y el otro es la reactividad de las especies de oxígeno generadas por la plata en la matriz. El primer mecanismo dice que la bacteria hace contacto con la zeolita con plata tomando su ion plata, el cual inhibe diversas funciones en la célula y consecuentemente la daña, el segundo es la generación de especies reactivas de oxígeno las cuales son producidas posiblemente a través de la inhibición de enzimas respiratorias por el ion y el ataque de la célula a si misma [96].

En la tabla 10 se muestran los resultados correspondientes a la inhibición de la muestra de zeolita con plata con mayor molaridad(10mM) en contacto con microorganismos Salmonella y E coli, en esta tabla se aprecian los distintos tiempos de exposición y las placas petri de cada dilución: directa, segunda  $10^{-3}$ y cuarta  $10^{-5}$ respectivamente.

El contacto del micro organismo con la zeolita con plata ha demostrado su efectividad en la actividad bactericida para salmonella y E coli, en un menor tiempo de contacto en comparación con otros autores, los cuales el tiempo de exposición comprende 24 a 48 horas [97]. Esto representa un avance significativo en la acción bactericida del material, lo que indica que este puede ser utilizado en diversas aplicaciones de esta índole con un buen desempeño.

Tabla 10. Placas petri de los M. O a diferentes tiempos de contacto con la muestra.

Micro organismo	Tiempo	Directa	$10^{-3}$	$10^{-5}$
Salmonella	0			
	1			
	2			
E coli	0			
	1			
	2			

## Capítulo 5: Conclusiones

Se lograron sintetizar nanopartículas y clústers ultrapequeños de plata soportados en zeolita sintética A4, a través del método de intercambio iónico y el de intercambio iónico usando microondas.

Se sintetizaron estructuras planas de apenas unos cuantos átomos de plata, que al observarse en MET tienen similitud con los clusters de plata reportados teóricamente por diversos autores.

La obtención de nanopartículas y clústers ultrapequeños fue de forma sencilla, económica y amigable con el medio ambiente, con un control de variables macroscópicas, como: temperatura y molaridad.

Las nanopartículas y los clústers ultra pequeños de plata exhiben propiedades ópticas, donde el plasmón de superficie está ubicado en distintas longitudes de onda, las bandas de absorción se mostraron más amplias y en varias regiones del espectro UV-VIS como una consecuencia de las diversas formas/tamaños obtenidos de las nanopartículas y clusters ultra pequeños.

Se obtuvieron nanopartículas de plata con formas aproximadamente esféricas, cúbicas y barras, estas cuentan con estructura cristalina cúbica y se encuentran en distribución regular a lo largo de la zeolita A4, el tamaño obtenido de las nanopartículas es de 2 a 6 nm para el método de intercambio iónico y de 2.5 a 3.5 nm para el intercambio iónico usando microondas, se ve que para este último método se obtiene un tamaño menor en las nanopartículas de plata.

Se logró evidenciar la estabilización de dichos clústers ultra pequeños de plata en la zeolita A4, al presentarse la propiedad termocrómica del material, la cual es reversible.

El método de síntesis por microondas representa una ventaja considerable en reducción de tiempo en la síntesis de nanopartículas, así como un mejor control de temperatura en la solución en relación con los métodos convencionales de calentamiento.

Se estudio la capacidad bactericida de las nanopartículas y clusters ultra pequeños de plata, frente a las bacterias E. Coli y Salmonella fue altamente destacada, indicando en algunos casos la eliminación total de colonias de bacterias. E coli logra mejores resultados al presentar la ausencia total de UFC en el conteo en placa, a partir de 1 y 2 horas.

## Referencias

- [1] de Mello Donegá, C. (Ed.). (2014). *Nanoparticles: Workhorses of Nanoscience*. Springer
- [2] S. Eustis, H.Y. Hsu, M.A. El-Sayed, *J. Phys. Chem. B.* (2005), 109,4811
- [3] F. Mafune, J. Kohno, Y. Takeda, T.J. Kondow, *Phys. Chem. B.* (2002), 106,7575
- [4] L. Rodríguez-Sánchez, M.C. Blanco, M.A. López-Quintela, *J. Phys. Chem. B.* (2002), 104, 9683
- [5] Compositional control of AuPt nanoparticles synthesized in ionic liquids by the sputter deposition technique. Shushi Suzuki, Toshimasa Suzuki, Yousuke Tomita, Masanoriirano, Ken-ichi Okazaki, Susumu Kuwabata and Tsukasa Torimoto. *CrystEngComm*, 2012, 14, 4922
- [6] *Biomimetic Synthesis of Nanoparticles: Science, Technology & Applicability*. Prathna T.C. Lazar Mathew, N. Chandrasekaran, Ashok M. Raichur and Amitava Mukherjee, Bio Sciences & Technology, VIT University
- [7] Stampelcoskie, K. G., Scaiano, J. C., Tiwari, V. S., & Anis, H. (2011). Optimal size of silver nanoparticles for surface-enhanced Raman spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115(5), 1403-1409.
- [8] Balan, L., Malval, J. P., Schneider, R., & Burget, D. (2007). Silver nanoparticles: new synthesis, characterization and photophysical properties. *Materials chemistry and physics*, 104(2), 417-421.
- [9] Smitha, S. L., Nissamudeen, K. M., Philip, D., & Gopchandran, K. G. (2008). Studies on surface plasmon resonance and photoluminescence of silver nanoparticles. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 71(1), 186-190.
- [10] Kelly, K. L., Coronado, E., Zhao, L. L., & Schatz, G. C. (2003). The optical properties of metal nanoparticles: the influence of size, shape, and dielectric environment.
- [11] Oliveira, M. M., Ugarte, D., Zanchet, D., & Zarbin, A. J. (2005). Influence of synthetic parameters on the size, structure, and stability of dodecanethiol-stabilized silver nanoparticles. *Journal of colloid and interface science*, 292(2), 429-435
- [12] J. L. Marin, R. Riera and S. A. Santacruz Confinement of exciton in spherical quantum dots *J. Phys. Condens. Matter* 10(1998):



- [13] Slistan-Grijalva, A., Herrera-Urbina, R., Rivas-Silva, J. F., Ávalos-Borja, M., Castellón-Barraza, F. F., & Posada-Amarillas, A. (2005). Classical theoretical characterization of the surface plasmon absorption band for silver spherical nanoparticles suspended in water and ethylene glycol. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 27(1), 104-112.
- [14] Slistan-Grijalva, A., Herrera-Urbina, R., Rivas-Silva, J. F., Avalos-Borja, M., Castillon-Barraza, F. F., & Posada-Amarillas, A. (2005). Assessment of growth of silver nanoparticles synthesized from an ethylene glycol–silver nitrate–polyvinylpyrrolidone solution. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 25(4), 438-448.
- [15] Orozco Terán R.A. y Quevedo López M.A. Tesis profesional UNISON 1996, Mérida Sotelo Lerma, tesis doctoral CICESE (1998),
- [16] Rai, M., Yadav, A., & Gade, A. (2009). Silver nanoparticles as a new generation of antimicrobials. *Biotechnology advances*, 27(1), 76-83.
- [17] Martinez-Nuñez, C. E., Cortez-Valadez, M., Delgado-Beleño, Y., Flores-López, N. S., Román-Zamorano, J. F., Flores-Valenzuela, J., & Flores-Acosta, M. (2017). In situ surface-enhanced Raman spectroscopy effect in zeolite due to Ag 2 Se quantum dots. *Journal of Nanoparticle Research*, 19(2), 31
- [18] Delgado-Beleño, Y., Martinez-Nuñez, C. E., Cortez-Valadez, M., Flores-López, N. S., & Flores-Acosta, M. (2018). Optical properties of silver, silver sulfide and silver selenide nanoparticles and antibacterial applications. *Materials Research Bulletin*, 99, 385-392.
- [19] Elliott, D. J., & Lunsford, J. H. (1979). Kinetics of the methanation reaction over Ru, Ru • Ni, Ru • Cu, and Ni clusters in zeolite Y. *Journal of Catalysis*, 57(1), 11-26
- [20] Mayoral, A., Readman, J. E., & Anderson, P. A. (2013). Aberration-corrected STEM analysis of a cubic Cd array encapsulated in zeolite A. *The Journal of Physical Chemistry C*, 117(46), 24485-24489
- [21] Fournier, R. (2001). Theoretical study of the structure of silver clusters. *The Journal of chemical physics*, 115(5), 2165-2177
- [22] Tian, D., Zhang, H., & Zhao, J. (2007). Structure and structural evolution of (n= 3–22) clusters using a genetic algorithm and density functional theory method. *Solid State Communications*, 144(3), 174-179
- [23] Zhao, H., Nenoff, T. M., Jennings, G., Chupas, P. J., & Chapman, K. W. (2011). Determining quantitative kinetics and the structural mechanism for particle growth in porous templates. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2(21), 2742-2746.

- [24] Zeng, S., Ding, S., Li, S., Wang, R., & Zhang, Z. (2014). Controlled growth of gold nanoparticles in zeolite L via ion-exchange reactions and thermal reduction processes. *Inorganic Chemistry Communications*, 47, 63-66
- [25] [https://www.ecured.cu/Microscopio\\_electr%C3%B3nico#Historia](https://www.ecured.cu/Microscopio_electr%C3%B3nico#Historia)
- [26] Williams, D. B., & Carter, C. B. (1996). The transmission electron microscope. In *Transmission electron microscopy* (pp. 3-17). Springer Us.
- [27] [http://authors.library.caltech.edu/5456/1/hrst.mit.edu/hrs/materials/public/ElectronMicroscope/EM\\_HistOverview.htm](http://authors.library.caltech.edu/5456/1/hrst.mit.edu/hrs/materials/public/ElectronMicroscope/EM_HistOverview.htm)
- [28] Hawkes, P. W. (Ed.). (2013). *The beginnings of electron microscopy* (Vol. 16). Academic Press.
- [29] <http://es.viva-read.com/article/la-historia-de-espectrofotometra>
- [30] Brongersma, M. L., & Kik, P. G. (2007). *Surface plasmon nanophotonics*. Springer.
- [31] Rivera, V. A. G., Silva, O. B., Ledemi, Y., Messaddeq, Y., & Marega Jr, E. (2014). *Collective Plasmon-Modes in Gain Media: Quantum Emitters and Plasmonic Nanostructures*. Springer.
- [32] Köhl, G. H. (1999). Modification of zeolites. In *Catalysis and Zeolites* (pp. 81-197). Springer Berlin Heidelberg.
- [33] Ghobarkar, H., Schäfer, O., & Guth, U. (1999). Zeolites—from kitchen to space. *Progress in Solid State Chemistry*, 27(2), 29-73.
- [34] Mizuno, N., & Misono, M. (1998). Heterogeneous catalysis. *Chemical Reviews*, 98(1), 199-218.
- [35] Niwa, M., Katada, N., & Okumura, K. (2010). Characterization and design of zeolite catalysts: solid acidity, shape selectivity and loading properties (Vol. 141). Springer Science & Business Media.
- [36] <http://www.lenntech.es/periodica/elementos/ag.htm#Nombre#ixzz3wlmkkHY>
- [37] Diaz-HR, R., Esquivel-Sirvent, R., & Noguez, C. (2016). Plasmonic Response of Nested Nanoparticles with Arbitrary Geometry. *The Journal of Physical Chemistry C*, 120(4), 2349-2354.

- [38] González, A. L., Noguez, C., Beránek, J., & Barnard, A. S. (2014). Size, shape, stability, and color of plasmonic silver nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry C*, 118(17), 9128-9136.
- [39] Gonzalez, A. L., & Noguez, C. (2007). Influence of morphology on the optical properties of metal nanoparticles. *Journal of computational and theoretical nanoscience*, 4(2), 231-238.
- [40] Flores-López, N. S., Castro-Rosas, J., Ramírez-Bon, R., Mendoza-Córdova, A., Larios-Rodríguez, E., & Flores-Acosta, M. (2012). Synthesis and properties of crystalline silver nanoparticles supported in natural zeolite chabazite. *Journal of Molecular Structure*, 1028, 110-115.
- [41] Flores-López, N. S., Cortez-Valadez, M., Moreno-Ibarra, G. M., Larios-Rodríguez, E., Torres-Flores, E. I., Delgado-Beleño, Y., ... & Ramirez-Bon, R. (2016). Silver nanoparticles and silver ions stabilized in NaCl nanocrystals. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 84, 482-488.
- [42] Mayoral, A., Carey, T., Anderson, P. A., Lubk, A., & Diaz, I. (2011). Atomic Resolution Analysis of Silver Ion-Exchanged Zeolite A. *Angewandte Chemie International Edition*, 50(47), 11230-11233
- [43] D. W. Breck, *Zeolite Molecular Sieves. Structure, Chemistry and Use*, A Wiley-Interscience Publication, John Wiley & Sons: New York, 1974.
- [44] *Atlas of Zeolite Structure Types*, 5th revised edition, (Ch. Baerlocher, W. M. Meier and D. H. Olson, Eds.), 2000.
- [45] Petranovskii, V. P., Gurin, V. S., Bogdanchikova, N. E., Phatanasri, S., & Praserttham, P. (2002, June). Effect of zeolite type upon properties of copper nanoparticles and the clusters produced within them. In *International Symposium on Optical Science and Technology* (pp. 233-239). International Society for Optics and Photonics.
- [46] Britto-Hurtado, R., Cortez-Valadez, M., Alvarez, R. A., Horta-Fraijo, P., Bocarando-Chacon, J. G., Gámez-Corrales, R., ... & Flores-Acosta, M. (2015). Green synthesis and radial breathing modes in Ti nanoparticles. *Nano*, 10(05), 1550069.
- [47] Cortez-Valadez, M., Bocarando-Chacon, J. G., Hernández-Martínez, A. R., Hurtado, R. B., Alvarez, R. A., Roman-Zamorano, J. F., ... & Flores-Acosta, M. (2014). Optical properties and radial breathing modes present in Cu amorphous quantum dots obtained by green synthesis. *Nanoscience and Nanotechnology Letters*, 6(7), 580-583.

- [48] Hurtado, R. B., Cortez-Valadez, M., Ramírez-Rodríguez, L. P., Larios-Rodríguez, E., Alvarez, R. A., Rocha-Rocha, O., ... & Flores-Acosta, M. (2016). Instant synthesis of gold nanoparticles at room temperature and SERS applications. *Physics Letters A*, 380(34), 2658-2663.
- [49] Alvarez, R. A., Cortez-Valadez, M., Bueno, L. O. N., Hurtado, R. B., Rocha-Rocha, O., Delgado-Beleño, Y., ... & Flores-Acosta, M. (2016). Vibrational properties of gold nanoparticles obtained by green synthesis. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 84, 191-195.
- [50] Ruiz-Serrano D, Flores-Acosta M, Conde-Barajas E, Ramírez-Rosales D, Yáñez-Limón, J. M Ramírez-Bon R. Study by XPS of different conditioning processes to improve the cation exchange in clinoptilolita. *Journal of Molecular Structure*. 980(2010) 149-155
- [51] H. Ghobarkar, O. SCAF and U. Guth. Zeolitas-from Kitchen to Space. *Prog. Solid. St. Chem*. Vol.27 (1999) pp.29-73
- [52] Piñero, S., Camero, S., & Blanco, S. (2017, January). Silver nanoparticles: Influence of the temperature synthesis on the particles' morphology. In *Journal of Physics: Conference Series* (Vol. 786, No. 1, p. 012020). IOP Publishing
- [53] <http://mty.cimav.edu.mx/xray>
- [54] <http://lma.unizar.es/es/servicios-tarifas/area-de-dual-beam-sem-xps-y-xrd/xps-aes-kratos-axis-ultradld-x-ray-photoelectron-spectrometer/>
- [55] <http://www.labte.es/index.php/es/2013-11-03-19-54-23/tecnicas-spectroscopicas/ensayos-mediante-uv-vis>
- [56] Vaamonde, A. J. V., de Damborenea, J. J., & González, J. J. D. (Eds.). (2001). *Ciencia e ingeniería de la superficie de los materiales metálicos* (Vol. 31). Editorial CSIC-CSIC
- [57] <http://mty.cimav.edu.mx/sem/>
- [58] Cullity, B. D., & Weymouth, J. W. (1957). *Elements of X-ray Diffraction*. *American Journal of Physics*, 25(6), 394-395.
- [59] Judit E. Sponer, Zdenek Zobalík, Jerzy Leszcynski and Blanka Wichterlova Effect Of Metal Coordination on the Charge Distribution over the Cation Binding Sites of Zeolites. A Combined Experimental and Theoretical Study *J.Phys. Chem. B* 2001,105,8285-8290.

- [60] Popovych, N., Kyriienko, P., Soloviev, S., Baran, R., Millot, Y., & Dzwigaj, S. (2016). Identification of the silver state in the framework of Ag-containing zeolite by XRD, FTIR, photoluminescence,  $^{109}\text{Ag}$  NMR, EPR, DR UV-vis, TEM and XPS investigations. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 18(42), 29458-29465
- [61] Paul Kubelka Franz Munk An Article on Optics of Paint Layers August, 1931. Revised March 12, 2004.
- [62] L.B. Gulina, G. Korotcenkov, B.K. Cho, S.H. Han, V.P. Tolstoy, *J. Mater. Sci.* 46 (2011) 4555.
- [63] González, A. L., Noguez, C., Beránek, J., & Barnard, A. S. (2014). Size, shape, stability, and color of plasmonic silver nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry C*, 118(17), 9128-9136.
- [64] Mock, J. J., Barbic, M., Smith, D. R., Schultz, D. A., & Schultz, S. (2002). Shape effects in plasmon resonance of individual colloidal silver nanoparticles. *The Journal of Chemical Physics*, 116(15), 6755-6759.
- [65] Ramírez Rodríguez Luis Patricio, Tesis Doctoral UNISON 2014. Estudio de propiedades ópticas de nanoestructuras metálicas con distintas geometrías mediante simulaciones numéricas.
- [66] Noguez, C. (2007). Surface plasmons on metal nanoparticles: the influence of shape and physical environment. *The Journal of Physical Chemistry C*, 111(10), 3806-3819.
- [67] Slistan-Grijalva, A., Herrera-Urbina, R., Rivas-Silva, J. F., Ávalos-Borja, M., Castellón-Barraza, F. F., & Posada-Amarillas, A. (2005). Classical theoretical characterization of the surface plasmon absorption band for silver spherical nanoparticles suspended in water and ethylene glycol. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 27(1), 104-112.

- [68] Mock, J. J., Barbic, M., Smith, D. R., Schultz, D. A., & Schultz, S. (2002). Shape effects in plasmon resonance of individual colloidal silver nanoparticles. *The Journal of Chemical Physics*, 116(15), 6755-6759.
- [69] Vasireddy, R., Paul, R., & Mitra, A. K. (2012). Green synthesis of silver nanoparticles and the study of optical properties. *Nanomaterials and Nanotechnology*, 2, 8.
- [70] Delgado Beleño Yoleivys, Tesis de Maestría. UNISON 2015. Propiedades ópticas, estructurales y vibracionales de diferentes especies de plata.
- [71] Zhao, H., Nenoff, T. M., Jennings, G., Chupas, P. J., & Chapman, K. W. (2011). Determining quantitative kinetics and the structural mechanism for particle growth in porous templates. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2(21), 2742-2746.
- [72] Zeng, S., Ding, S., Li, S., Wang, R., & Zhang, Z. (2014). Controlled growth of gold nanoparticles in zeolite L via ion-exchange reactions and thermal reduction processes. *Inorganic Chemistry Communications*, 47, 63-66.
- [73] Fournier, R. (2001). Theoretical study of the structure of silver clusters. *The Journal of chemical physics*, 115(5), 2165-2177
- [74] Tian, D., Zhang, H., & Zhao, J. (2007). Structure and structural evolution of (n= 3–22) clusters using a genetic algorithm and density functional theory method. *Solid State Communications*, 144(3), 174-179
- [75] B. Jha, D.N. Singh, Basics of zeolites, in: *Fly Ash Zeolites*, Springer Singapore, 2016, pp. 5–31.
- [76] Y. Kim, K. Seff, Structure of a very small piece of silver metal. The octahedral silver (Ag<sub>6</sub>) molecule. Two crystal structures of partially decomposed vacuum-dehydrated fully silver (1p) ion-exchanged zeolite A, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (21) (1977) 7055–7057.

- [77] J. Weitkamp, L. Puppe, *Catalysis and Zeolites: Fundamentals and Applications*, Springer Science & Business Media, 2013.
- [78] Galina E. Pavlovskaya, Charlene F. Horton-Garcia, Cecil Dybowski, David R. Corbin, Thomas Meersmann, *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 1584–1589.
- [79] T. Sun, K. Seff, Silver clusters and chemistry in zeolites, *Chem. Rev.* 94 (4) (1994) 857–870.
- [80] Chen, M., Dyer, J. E., Li, K., & Dixon, D. A. (2013). Prediction of structures and atomization energies of small silver clusters, (Ag)<sub>n</sub>, n < 100. *The Journal of Physical Chemistry A*, 117(34), 8298-8313
- [81] Pereiro, M., Baldomir, D., & Arias, J. E. (2007). Unexpected magnetism of small silver clusters. *Physical Review A*, 75(6), 063204.
- [82] Gurin, V. S., Bogdanchikova, & Petranovskii, V. P. (2001). Self-assembling of silver and copper small clusters within the zeolite cavities: prediction of geometry. *Materials Science and Engineering: C*, 18(1), 37-44
- [83] Tian, D., Zhang, H., & Zhao, J. (2007). Structure and structural evolution of Ag<sub>n</sub> (n = 3–22) clusters using a genetic algorithm and density functional theory method. *Solid State Communications*, 144(3-4), 174-179.
- [84] Weis, P., Bierweiler, T., Gilb, S., & Kappes, M. M. (2002). Structures of small silver cluster cations (Ag<sub>n</sub><sup>+</sup>, n < 12): ion mobility measurements versus density functional and MP2 calculations. *Chemical physics letters*, 355(3), 355-364.
- [85] Rekha, T. N., & Rajkumar, B. J. (2014). Density functional theory study on silver clusters using dimers, trimers, and tetramers as building units. *Canadian Journal of Physics*, 93(3), 318-325.
- [86] Wang, Y., & Gong, X. G. (2005). First-principles study of neutral and charged silver clusters. *The European Physical Journal D-Atomic, Molecular, Optical and Plasma Physics*, 34(1-3), 19-22.

- [87] Esken, D., Turner, S., Lebedev, O. I., Van Tendeloo, G., & Fischer, R. A. (2010). Au@ZIFs: stabilization and encapsulation of cavity-size matching gold clusters inside functionalized zeolite imidazolate frameworks, ZIFs. *Chemistry of Materials*, 22(23), 6393-6401.
- [88] Severance, M., & Dutta, P. K. (2014). Evolution of silver nanoparticles within an aqueous dispersion of nanosized Zeolite Y: mechanism and applications. *The Journal of Physical Chemistry C*, 118(49), 28580-28591
- [89] Devina Pillay, Gyeong S. Hwang, *Theochem* 771 (2006) 129–133
- [90] V. Bonacic-Koutecky, L. cespiva, P. Fantucci and J. Koutecky, *J. Chem. Phys.* 98, 7981 (1993)
- [91] Michael D. Morse *Chem. Rev.*, 1986, 86 (6), 1049–1109
- [92] B. Simard, P. A. Hackett, A. M. James, and P. R. R. Langridge-Smith, *Chem. Phys. Lett.* 186, 415 (1991)]
- [93] Bonačić-Koutecky, V., Veyret, V., & Mitrić, R. (2001). Ab initio study of the absorption spectra of Ag<sub>n</sub> (n= 5–8) clusters. *The Journal of Chemical Physics*, 115(22), 10450-10460.
- [94] Kawahara, K., Tsuruda, K., Morishita, M., & Uchida, M. (2000). Antibacterial effect of silver-zeolite on oral bacteria under anaerobic conditions. *Dental materials*, 16(6), 452-455.
- [95] Feng, Q. L., Wu, J., Chen, G. Q., Cui, F. Z., Kim, T. N., & Kim, J. O. (2000). A mechanistic study of the antibacterial effect of silver ions on *Escherichia coli* and *Staphylococcus aureus*. *Journal of biomedical materials research*, 52(4), 662-668.



- [96] Matsumura, Y., Yoshikata, K., Kunisaki, S. I., & Tsuchido, T. (2003). Mode of bactericidal action of silver zeolite and its comparison with that of silver nitrate. *Applied and environmental microbiology*, 69(7), 4278-4281.
- [97] Flores-López, N. S., Castro-Rosas, J., Ramírez-Bon, R., Mendoza-Córdova, A., Larios-Rodríguez, E., & Flores-Acosta, M. (2012). Synthesis and properties of crystalline silver nanoparticles supported in natural zeolite chabazite. *Journal of Molecular Structure*, 1028, 110-115

## **Apéndice**

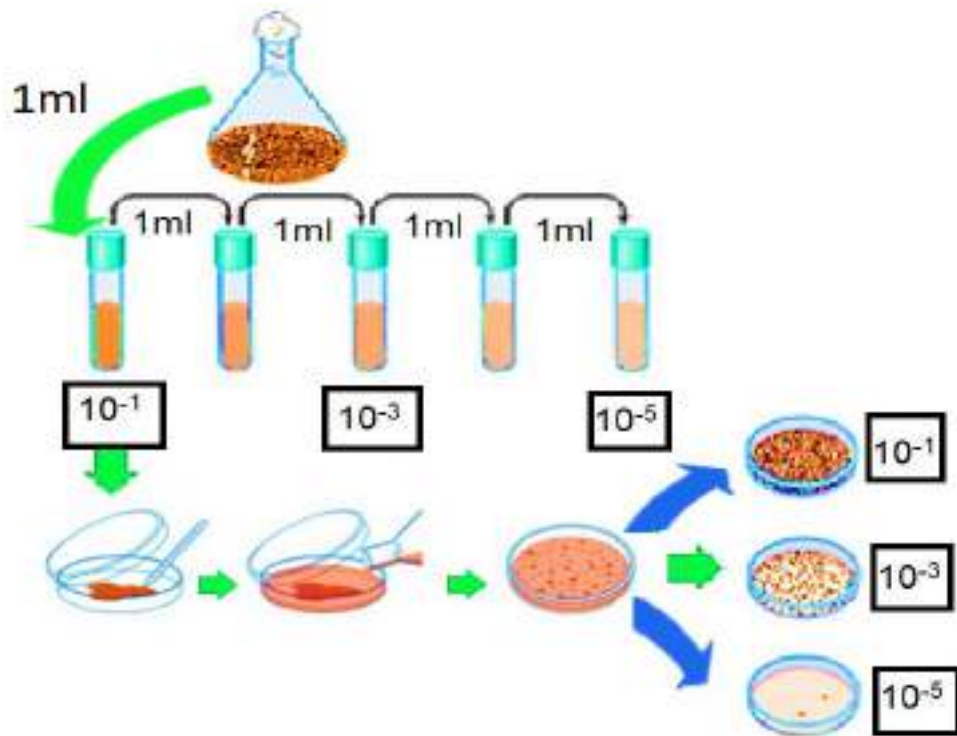
### **Pruebas antibacteriales**

Una gran cantidad de estudios han reportado que el tamaño, así como la forma de las estructuras y nanopartículas de plata están relacionadas con las propiedades ópticas que estas poseen, es decir, se ha visto que el plasmón de superficie de la plata ha cambiado su posición en relación con estas dos características; sin embargo, estas particularidades en la forma y tamaño de las nanopartículas repercuten en la eficiencia bactericida de la plata. Se ha demostrado que la reactividad de la plata es favorecida por la alta densidad de facetas de átomos, así como la interacción directa de las facetas con la superficie bacteriana [A].

La prueba bactericida empleada para determinar si las nanopartículas de plata alojadas en zeolita A4 cuenta con esta propiedad fue el método de dilución en caldo, esta prueba se llevó a cabo en las instalaciones de la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo (UAEH), perteneciente al área académica de química, en el laboratorio de microbiología de alimentos.

#### **Método de dilución en caldo**

Se obtiene el inóculo en solución salina isotónica (SSI) al 0.85%, el inóculo para el método de dilución se puede preparar permitiendo el crecimiento del microorganismo hasta la turbidez 0,5 de la escala de McFarland el cual indica una concentración de  $10^8$  UFC/ml. A partir de esta solución estandarizada se añaden 100  $\mu$ L a un tubo de 10 mL de SSI con 0.1g de la muestra (zeolita alojando plata), considerándose ésta la solución madre de la cual se toma un mililitro y se añade a 9ml SSI estéril de la cual se hacen las diluciones seriadas con un mililitro hacia el siguiente tubo y así sucesivamente, para cada uno de los distintos tiempos de contacto, como se ilustra en la figura 5. El procedimiento se lleva a cabo por triplicado para cada micro organismo y la muestra. Finalizado el tiempo de incubación se realiza el recuento en placa, mediante un cuenta colonias.



**Esquema del proceso de dilución en caldo**

[A] Pal, S., Tak, Y. K., & Song, J. M. (2007). Does the antibacterial activity of silver nanoparticles depend on the shape of the nanoparticle? A study of the gram-negative bacterium *Escherichia coli*. *Applied and environmental microbiology*, 73(6), 1712-1720.



Contents lists available at ScienceDirect

## Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/physce](http://www.elsevier.com/locate/physce)

## Ultra-small Ag clusters in zeolite A4: Antibacterial and thermochromic applications



P. Horta-Fraijo<sup>a</sup>, M. Cortez-Valadez<sup>b,\*</sup>, N.S. Flores-Lopez<sup>a</sup>, R. Britto Hurtado<sup>a</sup>,  
R.A. Vargas-Ortiz<sup>c</sup>, A. Perez-Rodriguez<sup>a</sup>, M. Flores-Acosta<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Departamento de Investigación en Física, Universidad de Sonora, Apdo. Postal 142, Hermosillo, Sonora, 83190, Mexico

<sup>b</sup> CONACYT-Departamento de Investigación en Física, Universidad de Sonora, Apdo. Postal 142, Hermosillo, Sonora, 83190, Mexico

<sup>c</sup> Universidad Autónoma de Sinaloa, Facultad de Ingeniería Mochis, Ciudad Universitaria, C.P. 81223, Los Mochis, Sinaloa, Mexico

### ARTICLE INFO

#### Keywords:

Ultra-small Ag clusters  
Ag-layer structures  
Raman bands in Ag clusters  
Ag clusters thermochromic properties  
Ag clusters bactericide properties

### ABSTRACT

The physical and chemical properties of metal clusters depend on their atomic structure, therefore, it is important to determine the lowest-energy structures of the clusters in order to understand and utilize their properties. In this work, we use the Density Functional Theory (DFT) at the generalized gradient approximation level Becke's three-parameter and the gradient corrected functional of Lee, Yang and Puar (B3LYP) in combination with the basis set LANL2DZ (the effective core potentials and associated double-zeta valence) to determine some of the structural, electronic and vibrational properties of the planar silver clusters ( $Ag_n$  clusters  $n = 2-24$ ). Additionally, the study reports the experimental synthesis of small silver clusters in synthetic zeolite A4. The synthesis was possible using the ion exchange method with some precursors like silver nitrate ( $AgNO_3$ ) and synthetic zeolite A4. The silver clusters in zeolite powder underwent thermal treatment at 450 °C to release the remaining water or humidity on it. The morphology of the particles was determined by Transmission Electron microscopy. The nanomaterials obtained show thermochromic properties. The structural parameters were correlated theoretically and experimentally.

### 1. Introduction

Silver and gold nanoparticles are currently two of the most studied nanostructured nanomaterials. Such studies involve the prediction of the different physical properties of nanoparticles [1–5], novel synthesis methods [6–13], sophisticated functionalizations [14–18] and applications that motivate the scientific community to constantly improve these nanomaterials [19–23]. We consider that some of the most attractive synthesis methods of silver nanoparticles reported recently involve instant green synthesis [24], microwave-assisted ultrafast synthesis [25] and others using Rotating Packed Bed Reactors to develop ultrafast synthesis of functionalized nanoparticles [26]. (see Scheme 1)

The novel, ultrafast and instant synthesis methods facilitate the development of a representative quantity of applications based on silver nanoparticles and their functionalization, and make these applications available to the scientific-technical community. The main quality of some of these applications are based on the morphology of the nanoparticles. On this subject, Hu et al. reported triangular silver nanoparticles with highly sensitive applications to SERS effect (Surface Enhanced Raman

Spectroscopy) [27]; Levy-Polvachenko et al. reported hexagonal-shaped silver nanoparticles that can be used in drug supply, such as dextran molecule, and in treatments against hyperthermia [28].

On the other hand, new studies report the potential application of layer and planar nanoparticles, for instance, Malynych and Chumanov self-assembled arrangements of planar nanostructures with methods such as adsorption, spin-coating and dip-coating, for their application in refractive index sensors, due to the dependency of the absorption band to the spectrum Uv–Vis caused by the near-field interactions with localized surface plasmons [29].

An ultra-small cluster is a nanoparticle that shows a significant size reduction, this is a nanoparticle of less than 2 nm. The structural, electronic, and optical behavior of the nanoparticles with such dimensions can show new properties. In some cases, considering a reduced number of silver atoms may facilitate the conjugation process with another compound, such as Cluster Bombs, obtained by Zheng et al., who incorporated the antimicrobials Ag-clusters and Daptomycin, in order to produce a new hybrid antibacterial material [30]. Additionally, in recent studies Schultz and Lin show that the size reduction on the order of few units of

\* Corresponding author.

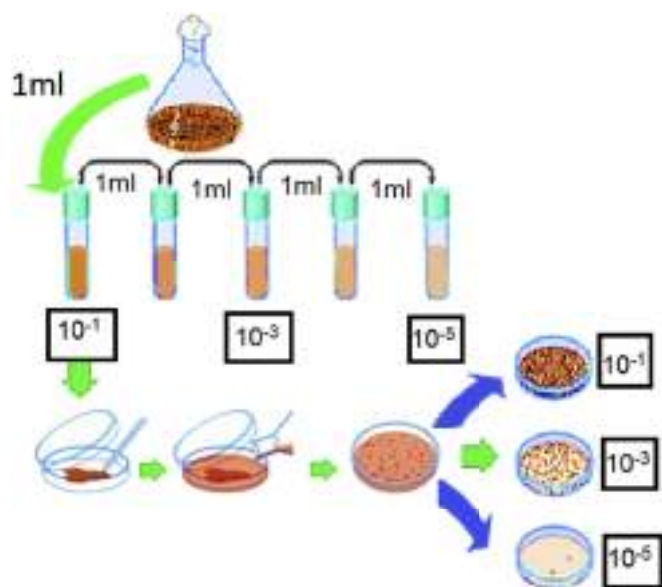
E-mail addresses: [jose.cortez@unison.mx](mailto:jose.cortez@unison.mx), [manuelcortez@live.com](mailto:manuelcortez@live.com) (M. Cortez-Valadez).

<https://doi.org/10.1016/j.physe.2017.10.003>

Received 1 June 2017; Received in revised form 14 August 2017; Accepted 7 October 2017

Available online 28 October 2017

1386-9477/© 2017 Elsevier B.V. All rights reserved.



Scheme 1. Serial dilution method.

silver atoms can enhance considerably the spectrum of the antibacterial activity [31]. Other studies report thermochromic properties in powders

after the synthesis of small metallic clusters of copper and their stabilization in pyrazole [32]. On the other hand, there are reports where the synthetic zeolite has presented coloration changes under heat treatment after carrying out the ionic exchange process with silver. These color changes were associated with the presence of different species of silver clusters and the formation of bond type Ag–Ag. The tonality of the color obtained can depend on the size and charge of the clusters [33]. Because of the new applications of a sub-nanometric material, it is important to analyze the structural, electronic and optical behavior on few units of atoms, as well as to show stabilization mechanisms of these sub-nanometric materials in mediums that are non-aggressive to different organisms.

This study describes the experimental obtaining of small silver clusters stabilized in the matrix of zeolite A4. It also analyzes the antibacterial properties of small silver clusters against the main bacteria in the growth media. Likewise, this study analyzes the thermochromic properties that such structures show when they interact in the cavities of the zeolite. We report the extraction of low energy laminar clusters Ag ( $Ag_n$ , con  $n = 2-24$ ) by DFT (Density Functional Theory) using the pseudo-potential B3LYP (Becke's three-parameter exchange functional and the gradient-corrected functional of Lee, Yang and Puar) in order to predict and correlate the structural parameters.

## 2. Materials and methods

The silver nanoparticles located in the zeolite were prepared in a

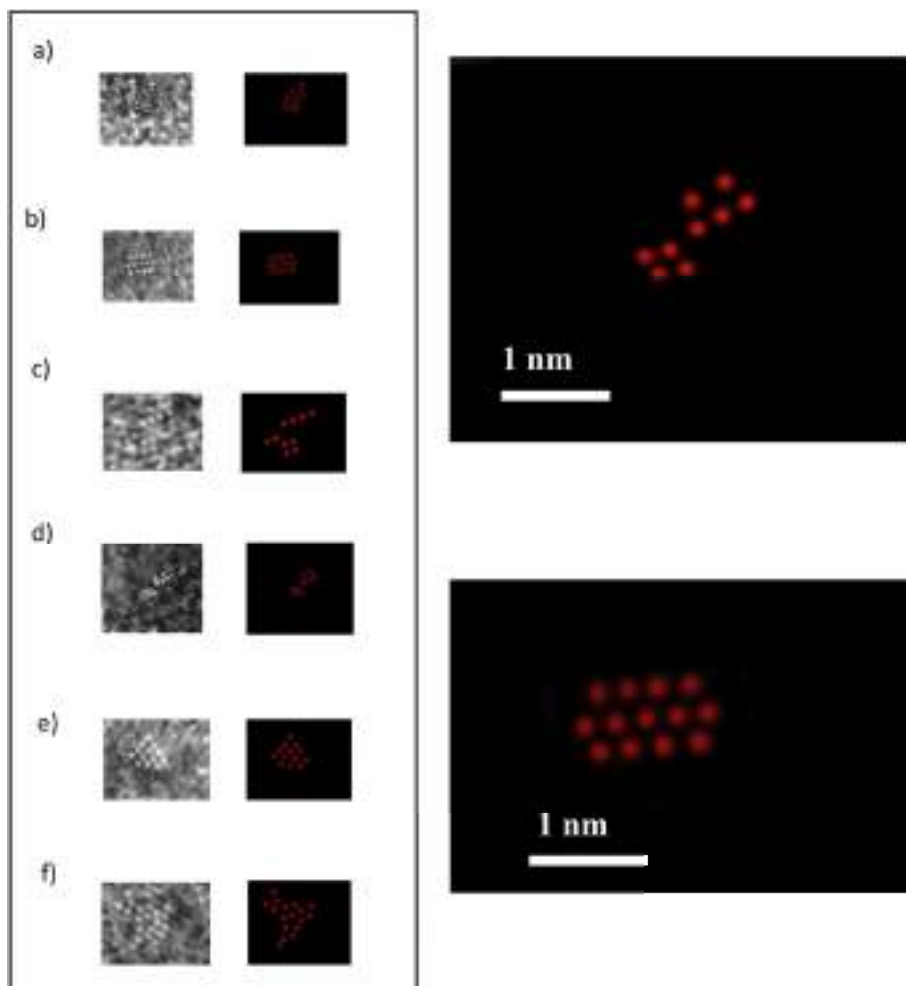


Fig. 1. Small silver clusters stabilized in the zeolite matrix\*. \*The TEM images were red colored and magnified with the software IrfanView to obtain the resolution showed. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

process that comprises three steps. Firstly, the powdered zeolite A4 was hydrated in a (1:5) dilution of deionized water. Secondly, the hydrated zeolite A4 was mixed with a solution of silver 0.1 M in a magnetic stirrer for 15 min at a controlled temperature of 50 °C, in order to promote ionic exchange. Thirdly, after the ion exchange process, the resulting system of zeolite A4 and silver nanoparticles was filtered and thoroughly washed with deionized water. The resulting sample underwent thermal treatment in a process composed of 6 stages, in which the temperature is incremented gradually until reaching 450 °C. The first stage of thermal treatment had a length of 15 min at a temperature of 50 °C. Afterwards the temperature was increased to 100 °C for a period of 15 min. After this the temperature was increased to 150 °C, but this time for 2.5 h. The following increment was to 250 °C, and remained for 2 h and 30 min. Afterwards, the temperature increased to 350 °C for 2 h and 30 min. And lastly, the temperature was increased to 450 °C for 3.5 h. At the end, the temperature was left to decrease gradually until it reached room temperature. The entire process took approximately 12 h, at the end of which we collected the sample.

### 2.1. Antibacterial test

The antibacterial test of the sample of zeolite A4 with silver was tested by the determination of the minimum inhibitory concentration (MIC). The serial dilution method was used to analyze the behavior of the

microorganisms in contact with nanostructured materials (0, 30 min, 1 h and 2 h). To do this, we employed two microorganisms from the American Type Culture Collection (ATCC): *Salmonella typhimurium* (ATCC14028) and *Escherichia coli* (ATCC 25922). Each strain was incubated in trypticase soy broth at 35 °C for 24 h. 0.1 ml of each culture was added separately in a tube with 9 ml of sterile SSI, then it was mixed with 0.1 g of the sample of zeolite and silver, reaching a final concentration of  $10^5$  ufc/ml. In order to perform the serial dilution in sterile SSI, 1 ml of the previous solution was added to 9 ml of sterile SSI, then 1 ml of this resulting solution was placed in a petri dish for the cases: direct, second and third dilution, respectively. The petri dishes with the mixtures spread over the agar were incubated at 35 °C for 24 h, afterwards we performed a plate counting. Both microorganisms were tested and counted three times.

### 2.2. Thermochromic properties

The heat treatment applied on the material has an impact on the appearance of thermochromic effects. An orange hue is obtained after heat treatment at 450° C. With a spatula the powder is mechanically mixed to obtain a grayish hue. Again, heat treatment is applied at 450° C for 3.5 h and an orange hue is obtained. Subsequently the powder is mixed mechanically to confirm the grayish hue obtaining. This represents a reversible mechanical/thermal process. (The heat and mechanical

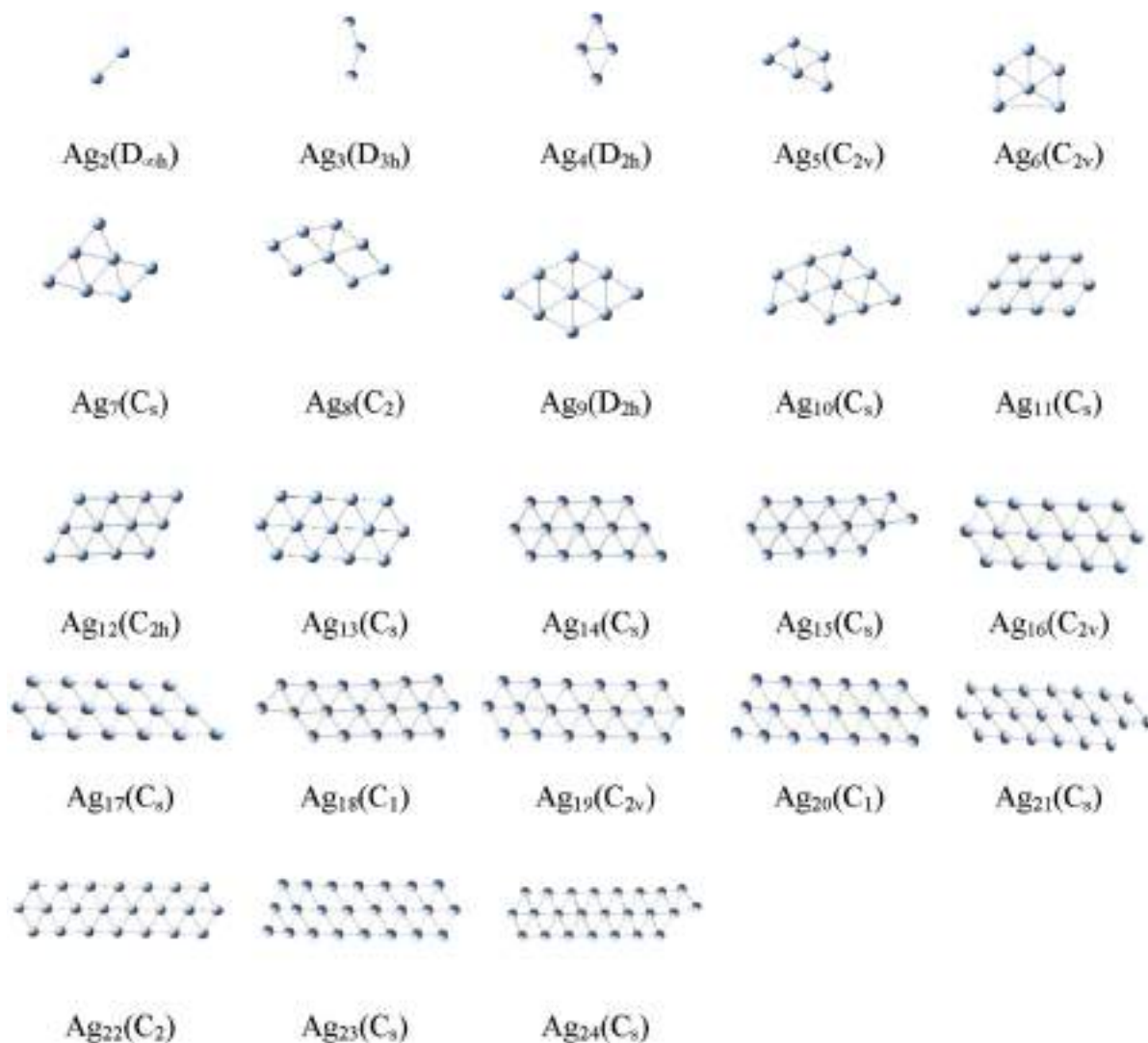


Fig. 2. State of the local energy minimum of cluster  $Ag_n$  at the approximation level B3LYP/LANL2DZ.

treatment of the powders was carried out inside a quartz bucket).

The powder samples were analyzed with transmission electron microscopy (TEM) to determine their morphologic and structural properties. The sample was prepared by mixing the powder in water, which was then placed on a carbon coated copper grid. After the sample dried on the grid, we performed the corresponding measurements. The micrographs were taken with a Microscope JEOL TEM 2010F, with an acceleration voltage of 200 keV. Additionally, the chemical composition of the samples was measured by energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS). The TEM images were magnified with the software IrfanView version 4.42 in order to obtain the resolution showed and to avoid the distortion of the magnification at 2–3X.

The vibrational properties of the powder samples were analyzed by Raman spectroscopy with a Micro Raman X'plora model BX41TF OLYMPUS HORIBA Jobin IVON, with an argon laser and 20–25 mW at 532 nm, scanned between 100 and 1400  $\text{cm}^{-1}$ .

### 3. Theory and calculations

Small planar structures were designed in order to predict the vibrational and structural behavior of layer structures, or to correlate the effects in the surface of diverse nanostructures. To do this, we employed the density functional theory (DFT) at the approximation level B3LYP in combination with the effective core potentials and associated double-zeta valence (LANL2DZ). We considered the cases  $\text{Ag}_n$  where  $n = 2–24$ , in each case the atoms were added individually to the initial structure  $\text{Ag}_2$  repeatedly until obtaining  $\text{Ag}_{24}$ . The vibrational spectroscopy guaranteed the presence of a local minimum in each case due to the presence of positive values in the wavenumbers predicted in each cluster  $\text{Ag}_n$ . Additionally, we analyzed the stability parameters of the clusters such as fragmentation energy, bond energy, second difference of energy, and energy difference between highest occupied molecular orbitals (HOMO) and lowest unoccupied molecular orbitals (LUMO). All the calculations were performed with the software Gaussian 09.

### 4. Results and discussion

The formation of nanoparticles in zeolites is still debated, particularly whether their formation initiates inside or outside of the cavity [34–37]. We suppose, that if the nanostructures are bigger than the cavities these should modify the structure of the cavity; in some cases, this is reflected in the interplanar distances of the atoms that compose the crystal structure of the zeolite. Additionally, various authors report the identification of the extense variety of natural and synthetic zeolites with Raman spectroscopy [38–40]. The relation Si/Al and the number of rings that conform each cavity are related with the position of the Raman bands. The characteristic Raman band of zeolite A4 is located at 490  $\text{cm}^{-1}$ , after the synthesis of the cluster Ag, the activity of the main Raman band of the zeolite decreases and the band expands, this is associated with a structural modification in the cavities (Supplemental Information). We presume that the early stage of growth of the nanoparticles may begin at the interior of the cavities of A4, as observed in the structural and vibrational changes found during DRX and Raman spectroscopy, respectively.

Small structures of different morphologies were found in the matrix of the zeolite. Fig. 1 shows structures with sizes that oscillate between 1 and 2 nm approximately. These dimensions are somewhat superior than the size of the cavities of zeolite A4. In these images, we suppose silver clusters of 4–17 atoms. The structural behavior of the clusters is similar to that reported by other authors with predictive methods such as DFT at diverse approximation levels [41–43].

Such clusters were found in isolated regions, where the matrix of zeolite A4 offers a stable medium for their coexistence. In certain cases, two species of clusters conformed by less than 5 atoms coexist in the same region. We suppose, that the formation of small clusters represents an early growth stage of bigger nanoparticles. DFT at the approximation

level B3LYP allowed the extraction of planar structures of  $\text{Ag}_n$ ,  $n = 2–24$ . For these structures we analyzed the dependent stability parameters of the local minimum energy obtained for each cluster. The structures were grown with a controlled width of 3 atoms maximum. Most of the theoretical studies in the literature report the structural behavior of silver clusters in three dimensions. The calculations presented in this study are limited to silver planar structures (2 dimensions), as shown in Fig. 2.

The structure of silver dimers has been studied with various theories. Pillay and Hwang reported values that oscillate between 2.49 and 2.58 Å for the bond length of dimer  $\text{Ag}_2$  [44]. Additionally, Bonacic-Koutecky et al. obtained a theoretical bond length of 2.62 Å [45]. Morse reports an experimental value of 2.48 Å for dimer  $\text{Ag}_2$  [46]. The theoretical value obtained for the dimer reported in this study is 2.74 Å. The interatomic distance of the silver dimer in Fig. 1 shows the value of 2.8 Å. We presume that the matrix might influence the structural properties of the clusters and slightly modify the values in the bond lengths.

On the other hand, the interactions of cluster  $\text{Ag}_3$  with anionic, cationic and neutral glycine show an angular structure for  $\text{Ag}_3$  [47], similar to the one obtained in this study. Pereiro et al. report minimum energy planar structures of silver for clusters  $\text{Ag}_4$  and  $\text{Ag}_5$  [42].



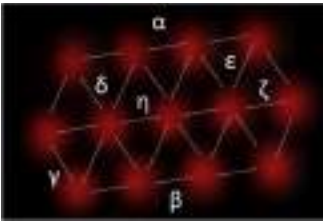
In order to correlate the structural properties between the clusters obtained in this study, we selected clusters  $\text{Ag}_2$ ,  $\text{Ag}_4$ ,  $\text{Ag}_5$  and  $\text{Ag}_{13}$  from Fig. 1, in order to compare the interatomic distances with the clusters  $\text{Ag}_2$ ,  $\text{Ag}_4$ ,  $\text{Ag}_5$  and  $\text{Ag}_{13}$  from Fig. 2 obtained by DFT at the approximation level B3LYP. The comparative data is shown in Table 1.

In the experimental structure of the rhombohedral  $\text{Ag}_4$  we obtained a bond length of 3.06 and 2.87 Å for the selected parameters  $\alpha$  and  $\beta$ , respectively. By comparing the same parameters in the structure obtained with DFT we obtained the value of 2.81 Å for  $\alpha$  and  $\beta$ . Additionally, we obtained a value in the experimental average bond length ( $r$ ) of 3.12 Å and a theoretical of 2.78. For the representation of  $\text{Ag}_{13}$  seven parameters of the bond length were selected. These were correlated with those obtained theoretically for the cluster  $\text{Ag}_{13}$ , as shown in Table 1. For this structure we observe an experimental average bond length of  $r = 2.86$  Å which corresponds, with a good approximation, to the value obtained theoretically from 2.69 Å. The parameters that stand out are:  $\beta$ ,  $\delta$ ,  $\gamma$  and  $\eta$  their values have an error inferior to 1.5%.

Other studies report the theoretical analysis of “propene” absorption by planar structures of silver clusters, of up to 5 atoms. Chretien et al. determined the sites that allow a strong union between clusters Ag and the “propene” molecule, by analyzing the LUMOs with a lower energy of the isolated clusters [41]. Subsequently, Chiu et al. reported planar clusters of Ag on the surface of lead, with the generalized gradient correction approximation of Perdew, Byrke, and Ernzerhof (PBE), they analyzed the density of states (DOS) and the behavior of the GAP for the clusters Ag [48].

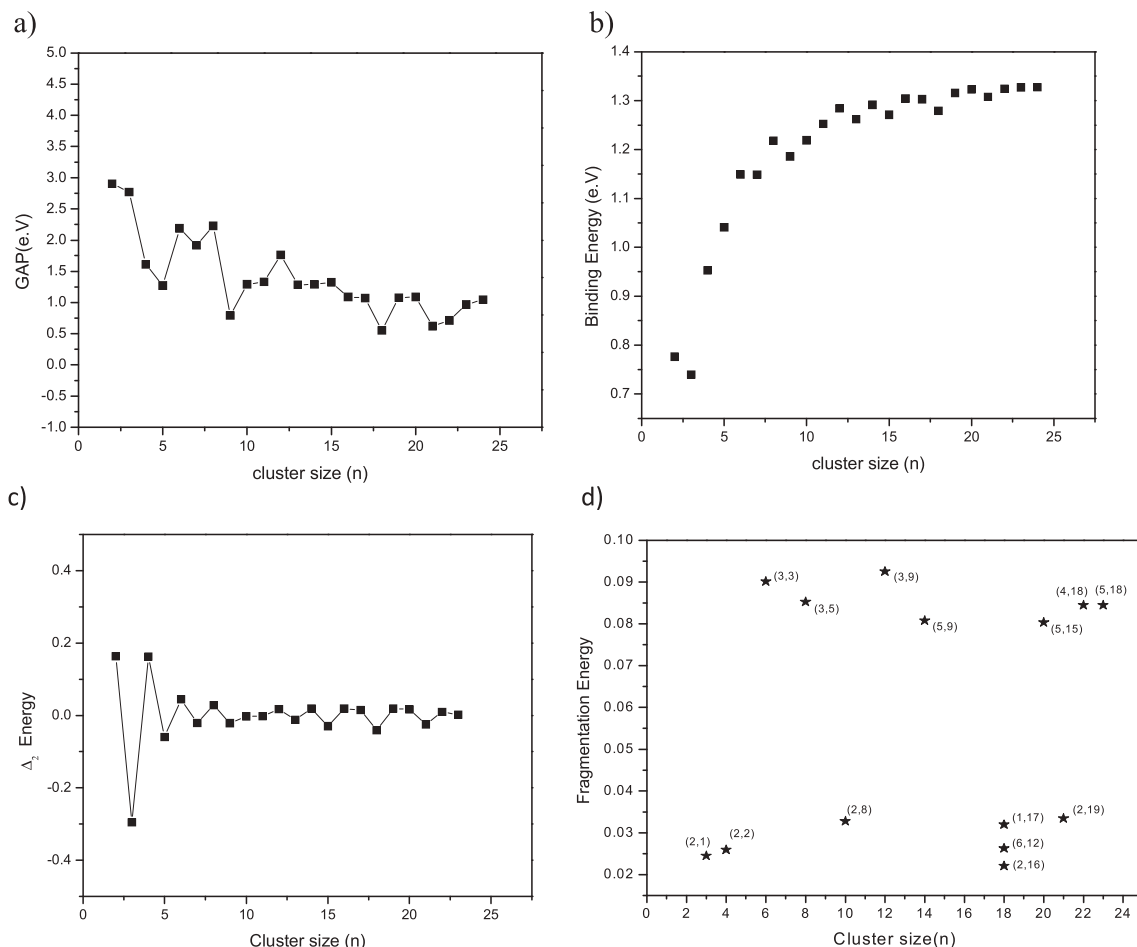
In this study we begin with the local energy minimum obtained for each structure, in order to determine the parameters of structural stability. Overall, these parameters offer information about the most stable structures of the calculated  $\text{Ag}_n$  ( $n = 2–24$ ). The energy difference between orbitals HOMO and LUMO of the analyzed clusters shows a tendency to zero when the size of the clusters increases, thus agreeing with the value of bulk silver. Such tendency was reported by other authors at different theory levels. Fig. 3a shows the values obtained in this study [49,50]. The binding energy per-atom is calculated as the energy difference of the ground base of the silver atom (multiplied by the number of atoms in the cluster) and the local energy minimum of each cluster. The difference is divided by the number of atoms considered to obtain the bond energy per atom (BE). The expression is shown in equation (1). The values obtained in this work underestimate the experimental values of 1.66 and 1.69 eV reported by Morse [46] and Schulze [51], respectively. This could be due to the approximation level B3LYP underestimate the energy levels of the local energy minimum states [52]. Even though a tendency to such values is observed as the number of atoms in the cluster increases. Fig. 3b shows the values for BE of the studied cases.

**Table 1**  
Comparison of the structural parameters of clusters Ag obtained by theoretical and experimental methods.

Cluster	Parameter	Experimental value	Theoretic value	Experimental Structure	Other Authors
Ag <sub>2</sub>	α	2.80	2.74		2.62 [46] 2.71 [41] 2.85 [47]
Ag <sub>4</sub>	α	3.06	2.81		
	β	2.87	2.81		
	γ	4.5	4.95		
Ag <sub>5</sub>	α	2.44	2.59		2.69 [46]
	β	2.52	2.62		
	γ	2.59	2.48		
	δ	3.03	2.61		
Ag <sub>13</sub>	α	2.64	2.75		2.72 [41] 2.62 [41]
	β	2.72	2.75		
	γ	2.77	2.62		
	δ	2.63	2.64		
	ε	2.87	2.65		
	ζ	2.92	2.68		
	η	2.80	2.76		

$$BE = \frac{n(E(Ag)) - E(Ag_n)}{n} \quad (1)$$

Another stability parameter is the second energy difference ( $\Delta_2E$ ), here the maxima in the graph are named “Magic number clusters”. Each



**Fig. 3.** Stability parameters: a) HOMO-LUMO, b) Binding energy per atom, c) Second difference of energy, and d) The most representational fragmentation channels for the studied cases.



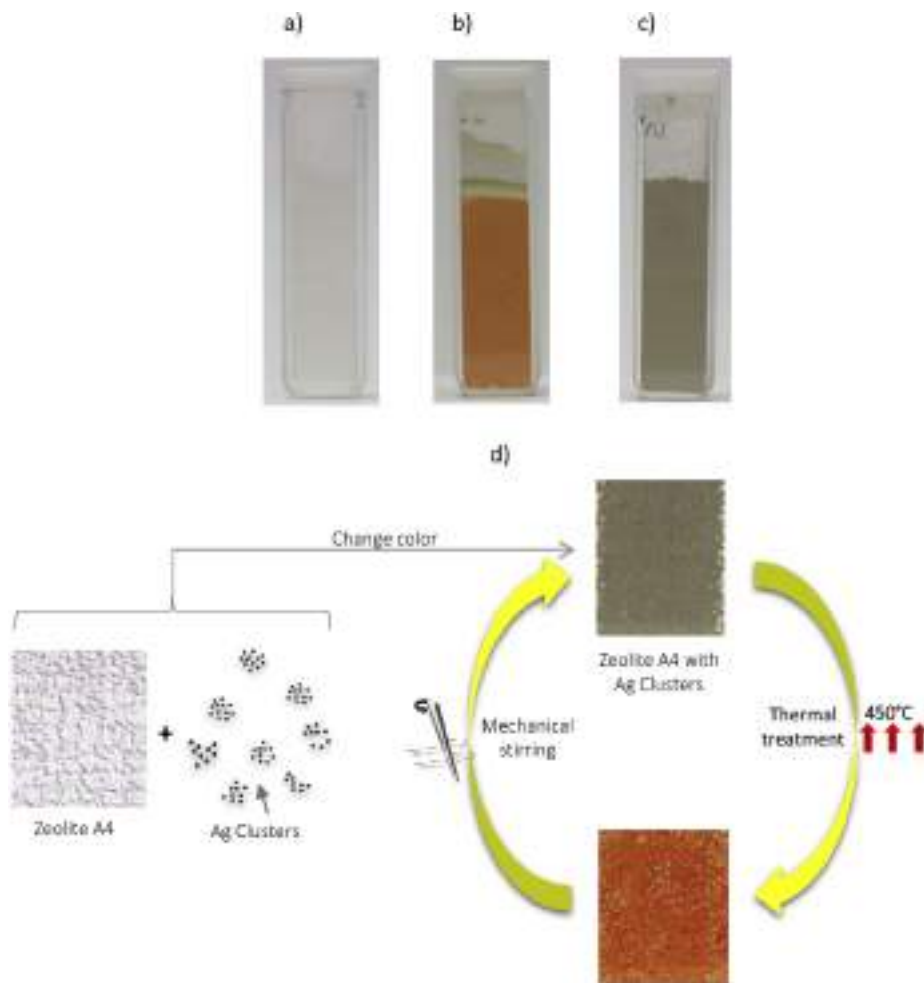


Fig. 4. Thermochromic properties of zeolite A4 with Ag cluster: a) Natural zeolite A4, b) Zeolite A4 with incorporated clusters Ag, with thermal treatment at 450 °C, and c) Previous sample after mechanical agitation (b) and d) Schematic diagram of the thermo-chromic properties (change color) in zeolite A4 with Ag clusters. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

maximum shows information of greater stability between adjacent clusters, the expression of these parameters is shown in equation (2).

$$\Delta_2 E = E(Ag_{n+1}) + E(Ag_{n-1}) - 2E(Ag_n) \tag{2}$$

The maximum in planar structures do not tend to be as defined after the first cases, at least for other pseudopotentials of generalized gradients of DFT [48]. For this reason, we observe a tendency to zero as the number of atoms increases in the graph in Fig. 3c. However, clusters Ag<sub>4</sub>, Ag<sub>14</sub> and Ag<sub>22</sub> show better stability than the rest of the cases. From all the clusters obtained experimentally Ag<sub>4</sub> is one that could be identified in TEM imaging in the studied regions of the sample.

Fragmentation energy (E<sub>f</sub>) is a parameter that relates the quantity of relative energy needed in order to fragment a cluster Ag<sub>n</sub> into two products commonly called fragmentation channels. This parameter

implicitly shows the cases with higher and lower stability, as it identifies the clusters that need lower energy to be fragmented (more unstable clusters) and those that require higher energy for fragmentation (more stable clusters). This is one of the most important stability parameters, even though the study of all the cases may be relatively difficult. The expression for this parameter is shown in equation (3). For clarity purposes the main maxima and main minima are shown with the general values obtained for E<sub>f</sub> in Fig. 3d.

$$E_f = E(Ag)_m + E(Ag)_{n-m} - E(Ag)_n, \text{ con } m < n \tag{3}$$

As the values of E<sub>f</sub> are analyzed, a global maximum is obtained for cluster Ag<sub>12</sub>, this indicates that the energy value for fragmentation is the maximum for the considered cases. Therefore, this cluster shows the highest stability. Similarly, but with less energy required for






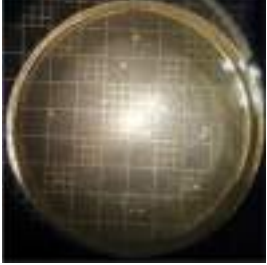

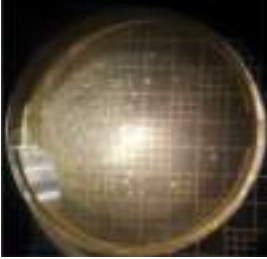
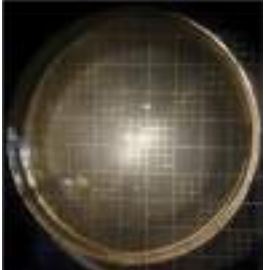





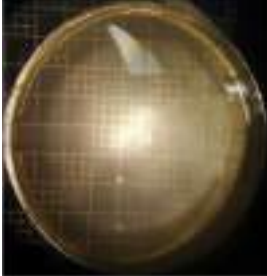
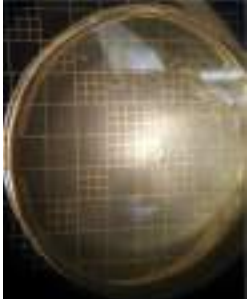

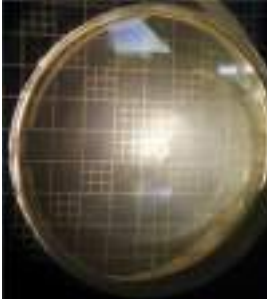
Table 2  
Number of bacterial colonies in the mixture zeolite+Ag with a saline solution at different periods of time of contact with the microorganisms, after an incubation of 24 h.

Bacteria <sup>a</sup>	Silver Zeolite A4							
	Control (0)				10 <sup>-5</sup>			
	0 <sup>b</sup>	0.5	1	2	0	0.5	1	2
<i>Salmonella typhimurium</i>	1.0 × 10 <sup>5</sup>	1.0 × 10 <sup>5</sup>	1.0 × 10 <sup>5</sup>	1.0 × 10 <sup>5</sup>	242.3	122.6	23	0
<i>Escherichia coli</i>	1.0 × 10 <sup>5</sup>	1.0 × 10 <sup>5</sup>	1.0 × 10 <sup>5</sup>	1.0 × 10 <sup>5</sup>	60.66	16	0	0

<sup>a</sup> Initial concentration 1.0 × 10<sup>5</sup> CFU/ml.

<sup>b</sup> Time of exposure in h.

**Table 3**  
Petri dishes for microorganisms at different times of contact with the samples, once incubated.

Microorganism	Time	Direct	$10^{-3}$	$10^{-5}$	
salmonella	0				
	1				
	2				
	E coli	0			
		1			
		2			

fragmentation, we find the cases Ag<sub>6</sub> and Ag<sub>8</sub>, with considerable stability, to be fragmented in Ag<sub>3</sub>–Ag<sub>3</sub> and Ag<sub>3</sub>–Ag<sub>5</sub>, respectively. Conversely, the cases Ag<sub>3</sub>, Ag<sub>10</sub> and Ag<sub>21</sub> show a minimum energy for fragmentation, which indicates its low relative stability.

The theoretical extraction of small layer structures facilitates the experimental correlation of the adsorption behavior of different molecules above the plates or sheets, and can be generalized until an inter-particle superficial study of two or more components, favoring the study of structural parameters and the vibrational and optical behavior.

Other evidence that synthetic zeolite A4 shows cavities that favor the stabilization of clusters is the detection of thermochromic properties in the material. These cavities identify small ionic clusters and coordinated molecules such as: H<sub>2</sub>O, OH, etc. [53–55]. Such coordinated molecules may favor oxidation processes of various ions. This process may be visible to the naked eye, as the tonality of the powders change from white to orange after thermal treatment [56]. Additionally, T. Sun and K. Seff attribute the change of color after ionic exchange with Ag<sup>+</sup> to the formation of silver clusters in the cavities of the zeolite [57]. Thermal treatment caused a change of color from white to orange. After mechanically removing the powders a grayish tonality appeared. Afterwards, we re-applied thermal treatment in order to obtain the orange color, this indicates a reversible mechanical/thermal process. Fig. 4 shows the image of the powders before and after thermal and mechanical treatment, as well as a schematic diagram of the reversible process.

In addition, we considered the antibacterial properties of the resulting material. The antibacterial tests were applied to *E. Coli* and *Salmonella* microorganisms in the zeolite, using silver in the growth medium. This test was performed in serial dilutions, and showed us the proliferation of microorganisms when exposed to silver zeolite during different time lapses. After 30 min the number of Colony-forming units CFU in the medium decreased for both microorganisms (M.O), this was evident when we compared with the initial control. An increase of the exposure time of the sample with the M.O shows the decrease of UFC. The presence of UFC in the dilution (10<sup>-5</sup>) is lower for *Salmonella* and *E. Coli*. *E. Coli* M.O have the best results among them, since we identified a complete absence of UFC in the bacterial count from 1 to 3 h. Table 2 shows the values obtained for the bacterial count in the plaque for each microorganism, *E. Coli* is more sensible to the action of silver species at shorter time lapses of exposition than *Salmonella*. This inhibitory behavior of proliferation of gram negative M.O in silver zeolite species can be better understood, as the cell walls of gram-positive bacteria have from three to twenty times more peptidoglycans than gram-negative bacteria. Peptidoglycans are negative and probably one part of Ag<sup>+</sup> is linked to the broth. Therefore, gram-positive bacteria allow less species of silver to reach the plasma membrane than gram-negative bacteria. Given that gram-negative bacteria are generally less sensitive to antibiotics and antibacterial agents than gram-positive bacteria, silver species might be the only antibacterial agent, as far as this is concerned [58]. Silver ions are well known for their ability to deactivate proteins linked to the membrane, resulting in failure of DNA replication [59]. Furthermore, two mechanisms of antibacterial action in silver zeolite are reported, one is the action of the ion by itself by being released from the zeolite, the other entails the reactivity of the oxygen species generated by the silver in the matrix. The first mechanism shows that the bacteria gets in contact with the silver zeolite taking the silver ion, this inhibits various functions in the cell and, consequently, damages the bacteria. The second is the generation of species reactive to oxygen, which are produced, possibly, through the inhibition of breathing enzymes by the ions, and the self-attack of the cell [60]. The contact of the microorganism with the silver zeolite has been effective in the antibacterial activity against *Salmonella* and *E. Coli*, in less contact time in comparison with other authors, who achieved this after and exposition time from 24 to 48 h [61]. These results represent an important progress in antibacterial action in our material, likewise, it shows us that it can be used in different applications of the same nature, and with good performance.

Table 3 shows the results corresponding to the inhibition of the

sample of the silver zeolite in contact with microorganisms of *Salmonella* and *E. Coli*, this table shows the different times of exposure and the petri dishes of each dilution: direct, second 10<sup>-3</sup> and fourth 10<sup>-5</sup> respectively.

## 5. Conclusions

Synthetic zeolite A4 showed the capacity to stabilize small silver clusters, generating a stable medium for their coexistence. The structural properties of the clusters Ag<sub>2</sub>, Ag<sub>4</sub>, Ag<sub>5</sub> and Ag<sub>13</sub> were predicted in a good approximation for DFT at the theory level B3LYP. The stability parameters indicated that structures Ag<sub>4</sub> and Ag<sub>13</sub> show a relative high stability compared to the analyzed cases. The thermochromic properties of silver clusters in the matrix of the zeolite were identified after applying thermal treatment to the samples. An orange material resulted from the thermal treatment, which after mechanical mixing the powder comes to the original grayish tone, when thermal treatment is applied again the orange goes back to the orange tone. This involves the extraction of a material with thermochromic properties that depend on a mechanical/thermal process. The antibacterial capacity of the clusters against *E. Coli* and *Salmonella* bacteria was highly outstanding, indicating in some cases the total elimination of bacterial colonies in the concentration employed.

The synthesis methods proposed favors the extraction of silver clusters in the matrix of the zeolite. This process can be extended to other metals, thus favoring the study and correlation theoretical-experimental of the structural and optical properties of small clusters. It can also benefit the thermochromic and antibacterial study of diverse metallic clusters and quantum dots in the cavities of the zeolite.

## Acknowledgments

The computational resources for this investigation was facilitated by UNISON/Acarus. Special thanks to supporting given by Laboratory of Transmission Electron Microscopy in the Universidad de Sonora. We appreciate the support given by PRODEP through C.A. UNISON-CA-188 project.

## Appendix A. Supplementary data

Supplementary data related to this article can be found at <https://doi.org/10.1016/j.physe.2017.10.003>.

## References

- [1] K.G. Stamplecoskie, J.C. Scaiano, V.S. Tiwari, H. Anis, Optimal size of silver nanoparticles for surface-enhanced Raman spectroscopy, *J. Phys. Chem. C* 115 (5) (2011) 1403–1409.
- [2] L. Balan, J.P. Malval, R. Schneider, D. Burget, Silver nanoparticles: new synthesis, characterization and photophysical properties, *Mater. Chem. Phys.* 104 (2) (2007) 417–421.
- [3] S.L. Smitha, K.M. Nissamudeen, D. Philip, K.G. Gopchandran, Studies on surface plasmon resonance and photoluminescence of silver nanoparticles, *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 71 (1) (2008) 186–190.
- [4] K.L. Kelly, E. Coronado, L.L. Zhao, G.C. Schatz, *The Optical Properties of Metal Nanoparticles: the Influence of Size, Shape, and Dielectric Environment*, 2003.
- [5] M.M. Oliveira, D. Ugarte, D. Zanchet, A.J. Zarbin, Influence of synthetic parameters on the size, structure, and stability of dodecanethiol-stabilized silver nanoparticles, *J. Colloid Interface Sci.* 292 (2) (2005) 429–435.
- [6] H. Wang, X. Qiao, J. Chen, X. Wang, S. Ding, Mechanisms of PVP in the preparation of silver nanoparticles, *Mater. Chem. Phys.* 94 (2) (2005) 449–453.
- [7] H. Huang, X. Yang, Synthesis of polysaccharide-stabilized gold and silver nanoparticles: a green method, *Carbohydr. Res.* 339 (15) (2004) 2627–2631.
- [8] Q.H. Tran, A.T. Le, Silver nanoparticles: synthesis, properties, toxicology, applications and perspectives, *Adv. Nat. Sci. Nanosci. Nanotechnol.* 4 (3) (2013), 033001.
- [9] N.V. Tarasenko, A.V. Butsen, E.A. Nevar, N.A. Savastenko, Synthesis of nanosized particles during laser ablation of gold in water, *Appl. Surf. Sci.* 252 (13) (2006) 4439–4444.
- [10] M.C. Daniel, D. Astruc, Gold nanoparticles: assembly, supramolecular chemistry, quantum-size-related properties, and applications toward biology, catalysis, and nanotechnology, *Chem. Rev.* 104 (1) (2004) 293–346.
- [11] M.J. Firdhouse, P. Lalitha, Biosynthesis of silver nanoparticles and its applications, *J. Nanotechnol.* 2015 (2015).

- [12] N. Vigneshwaran, R.P. Nachane, R.H. Balasubramanya, P.V. Varadarajan, A novel one-pot 'green' synthesis of stable silver nanoparticles using soluble starch, *Carbohydr. Res.* 341 (12) (2006) 2012–2018.
- [13] F. Mafuné, J.Y. Kohno, Y. Takeda, T. Kondow, H. Sawabe, Formation of gold nanoparticles by laser ablation in aqueous solution of surfactant, *J. Phys. Chem. B* 105 (22) (2001) 5114–5120.
- [14] K.G. Thomas, P.V. Kamat, Chromophore-functionalized gold nanoparticles, *Accounts Chem. Res.* 36 (12) (2003) 888–898.
- [15] D. Raghunandan, B.D. Mahesh, S. Basavaraja, S.D. Balaji, S.Y. Manjunath, A. Venkataraman, Microwave-assisted rapid extracellular synthesis of stable bio-functionalized silver nanoparticles from guava (*Psidium guajava*) leaf extract, *J. Nanoparticle Res.* 13 (5) (2011) 2021–2028.
- [16] X. Chen, S.G. Parker, G. Zou, W. Su, Q. Zhang,  $\beta$ -Cyclodextrin-functionalized silver nanoparticles for the naked eye detection of aromatic isomers, *ACS Nano* 4 (11) (2010) 6387–6394.
- [17] Y. Chen, L. Wu, Y. Chen, N. Bi, X. Zheng, H. Qi, Y. Tian, Determination of mercury (II) by surface-enhanced Raman scattering spectroscopy based on thiol-functionalized silver nanoparticles, *Microchim. Acta* 177 (3–4) (2012) 341–348.
- [18] L.A. Porter, D. Ji, S.L. Westcott, M. Graupe, R.S. Czernuszewicz, N.J. Halas, T.R. Lee, Gold and silver nanoparticles functionalized by the adsorption of dialkyl disulfides, *Langmuir* 14 (26) (1998) 7378–7386.
- [19] G. Lai, J. Wu, H. Ju, F. Yan, Streptavidin-functionalized silver-nanoparticle-enriched carbon nanotube tag for ultrasensitive multiplexed detection of tumor markers, *Adv. Funct. Mater.* 21 (15) (2011) 2938–2943.
- [20] Z.J. Jiang, C.Y. Liu, L.W. Sun, Catalytic properties of silver nanoparticles supported on silica spheres, *J. Phys. Chem. B* 109 (5) (2005) 1730–1735.
- [21] P. Mohanpuria, N.K. Rana, S.K. Yadav, Biosynthesis of nanoparticles: technological concepts and future applications, *J. Nanoparticle Res.* 10 (3) (2008) 507–517.
- [22] H.Y. Lee, H.K. Park, Y.M. Lee, K. Kim, S.B. Park, A practical procedure for producing silver nanocoated fabric and its antibacterial evaluation for biomedical applications, *Chem. Commun.* 28 (2007) 2959–2961.
- [23] S. Ghosh, R. Kaushik, K. Nagalakshmi, S.L. Hoti, G.A. Menezes, B.N. Harish, H.N. Vasani, Antimicrobial activity of highly stable silver nanoparticles embedded in agar-agar matrix as a thin film, *Carbohydr. Res.* 345 (15) (2010) 2220–2227.
- [24] B. Ajitha, Y. Ashok Kumar Reddy, P. Sreedhara Reddy, Y. Suneetha, Hwan-Jin Jeon, Chi Won Ahn, *J. Mol. Liq.* 219 (2016) 474–481.
- [25] Yun Ma, Yuehong Pang, Fei Liu, Hanqi Xu, Xiaofang Shen, *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 153 (2016) 206–211.
- [26] Xing-Wei Han, Xiang-Zhen Meng, Jie Zhang, Jie-Xin Wang, Hai-Feng Huang, Xiao-Fei Zeng, Jian-Feng Chen, *Ind. Eng. Chem. Res.* 55 (2016) 11622–11630.
- [27] Chenglong Hu, Shaoyun Chen, Yuan Wang, Xueqing Liu, Jiyan Liu, Weihong Zhang, Jian Chen, Wenzhi Zhang, *Talanta* 161 (2016) 599–605.
- [28] Nicole Levi-Polyachenko, Reuben Jacob, Cynthia Day, Narayanan Kuthirummal, *Colloids Surfaces B Biointerfaces* 142 (2016) 315–324.
- [29] Serhiy Malynych, George Chumanov, *J. Opt. A Pure Appl. Opt.* 8 (2006) s144–s147.
- [30] Kaiyuan Zheng, Magdiel I. Setyawati, Tze-Peng Lim, David Tai Leong, Jianping Xie, *ACS Nano* 10 (2016) 7934–7942.
- [31] Danielle Schultz, Nancy Lin, *Biophys. J.* 112 (2017) 593a.
- [32] Jing-Xiang Zhang, Jun He, Ye-Gao Yin, Mei-Hong Hu, Dan Li, Xiao-Chun Huang, *Inorg. Chem.* 47 (2008) 3471–3473.
- [33] Sofian M. Kanan, Marsha C. Kanan, Howard H. Patterson, *J. Phys. Chem. B* 105 (2001) 7508–7516.
- [34] H. Zhao, T.M. Nenoff, G. Jennings, P.J. Chupas, K.W. Chapman, Determining quantitative kinetics and the structural mechanism for particle growth in porous templates, *J. Phys. Chem. Lett.* 2 (21) (2011) 2742–2746.
- [35] S. Zeng, S. Ding, S. Li, R. Wang, Z. Zhang, Controlled growth of gold nanoparticles in zeolite L via ion-exchange reactions and thermal reduction processes, *Inorg. Chem. Commun.* 47 (2014) 63–66.
- [36] D. Esken, S. Turner, O.I. Lebedev, G. Van Tendeloo, R.A. Fischer, Au@ ZIFs: stabilization and encapsulation of cavity-size matching gold clusters inside functionalized zeolite imidazolate frameworks, ZIFs, *Chem. Mater.* 22 (23) (2010) 6393–6401.
- [37] M. Severance, P.K. Dutta, Evolution of silver nanoparticles within an aqueous dispersion of nanosized Zeolite Y: mechanism and applications, *J. Phys. Chem. C* 118 (49) (2014) 28580–28591.
- [38] P.P. Knops-Gerrits, D.E. De Vos, E.J. Feijen, P.A. Jacobs, Raman spectroscopy on zeolites, *Microporous Mater.* 8 (1–2) (1997) 3–17.
- [39] Y. Yu, G. Xiong, C. Li, F.S. Xiao, Characterization of aluminosilicate zeolites by UV Raman spectroscopy, *Microporous Mesoporous Mater.* 46 (1) (2001) 23–34.
- [40] L. Ren, C. Li, F. Fan, Q. Guo, D. Liang, Z. Feng, F.S. Xiao, UV-Raman and NMR spectroscopic studies on the crystallization of zeolite A and a new synthetic route, *Chem. A Eur. J.* 17 (22) (2011) 6162–6169.
- [41] Steeve Chrétien, Mark S. Gordon, Horia Metiu, *J. Chem. Phys.* 121 (2004) 9925.
- [42] M. Pereiro, D. Baldomir, J.E. Arias, *Phys. Rev. A* 75 (2007), 063204.
- [43] M. Harb, F. Rabilloud, D. Simon, A. Rydlo, S. Lecoulter, F. Conus, V. Rodrigues, C. Félix, *J. Chem. Phys.* 129 (2008), 194108.
- [44] Devina Pillay, Gyeong S. Hwang, *Theochem* 771 (2006) 129–133.
- [45] V. Bonacic-Koutecky, L. cespiva, P. Fantucci, J. Koutecky, *J. Chem. Phys.* 98 (1993) 7981.
- [46] Michael D. Morse, *Chem. Rev.* 86 (6) (1986) 1049–1109.
- [47] A.H. Pakiari, Z. Jamshidi, *J. Phys. Chem. A* 111 (2007) 4391–4396.
- [48] Ya-Ping Chiu, Ching-Ming Wei, Chia-Seng Chang, *Phys. Rev. B* 78 (2008), 115402.
- [49] R. Fournier, Theoretical study of the structure of silver clusters, *J. Chem. Phys.* 115 (5) (2001) 2165–2177.
- [50] D. Tian, H. Zhang, J. Zhao, Structure and structural evolution of (n = 3–22) clusters using a genetic algorithm and density functional theory method, *Solid State Commun.* 144 (3) (2007) 174–179.
- [51] C. Jackschath, I. Rabin, W. Schulze, *Atoms Mol. Clust.* 22 (1992) 517–520.
- [52] Kevin E. Riley, Bryan T. Op't Holt, Kenneth M. Merz Jr., *J. Chem. Theory Comput.* 3 (2) (2007) 407–433.
- [53] B. Jha, D.N. Singh, Basics of zeolites, in: *Fly Ash Zeolites*, Springer Singapore, 2016, pp. 5–31.
- [54] Y. Kim, K. Seff, Structure of a very small piece of silver metal. The octahedral silver (Ag<sub>6</sub>) molecule. Two crystal structures of partially decomposed vacuum-dehydrated fully silver (1+) ion-exchanged zeolite A, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (21) (1977) 7055–7057.
- [55] J. Weitkamp, L. Puppe, *Catalysis and Zeolites: Fundamentals and Applications*, Springer Science & Business Media, 2013.
- [56] Galina E. Pavlovskaya, Charlene F. Horton-Garcia, Cecil Dybowski, David R. Corbin, Thomas Meersmann, *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 1584–1589.
- [57] T. Sun, K. Seff, Silver clusters and chemistry in zeolites, *Chem. Rev.* 94 (4) (1994) 857–870.
- [58] K. Kawahara, K. Tsuruda, M. Morishita, M. Uchida, Antibacterial effect of silver-zeolite on oral bacteria under anaerobic conditions, *Dent. Mater.* 16 (6) (2000) 452–455.
- [59] Q.L. Feng, J. Wu, G.Q. Chen, F.Z. Cui, T.N. Kim, J.O. Kim, A mechanistic study of the antibacterial effect of silver ions on *Escherichia coli* and *Staphylococcus aureus*, *J. Biomed. Mater.* Res. 52 (4) (2000) 662–668.
- [60] Y. Matsumura, K. Yoshikata, S.I. Kunisaki, T. Tsuchido, Mode of bactericidal action of silver zeolite and its comparison with that of silver nitrate, *Appl. Environ. Microbiol.* 69 (7) (2003) 4278–4281.
- [61] N.S. Flores-López, J. Castro-Rosas, R. Ramírez-Bon, A. Mendoza-Córdova, E. Larios-Rodríguez, M. Flores-Acosta, Synthesis and properties of crystalline silver nanoparticles supported in natural zeolite chabazite, *J. Mol. Struct.* 1028 (2012) 110–115.

## LUMINESCENT PROPERTIES OF ZnO MICROSTRUCTURES GROWN ON Au/Si SUBSTRATE

R. GARCIA-GUTIERREZ, P. HORTA-FRAIJO, A. RAMOS-CARRAZCO\*,  
D. BERMAN-MENDOZA

*Departamento de Investigación en Física de la Universidad de Sonora,  
Hermosillo, Sonora, C.P. 83000, México*

ZnO microstructures have been grown on gold coated silicon substrate at 600°C by chemical vapor deposition. A rough surface showing two different crystal morphologies was observed in the scanning electron microscope. The characteristic crystallographic plane (0002) of the zinc oxide was identified using the XRD pattern. To compare the luminescence properties of the deposit, an air annealing was performed at 100°C, 300°C and 500°C. The trapping levels produced on this oxide were studied by the thermoluminescence after beta radiation. The room-temperature photoluminescence spectra of the samples show two peaks related with the edge band emission and the green band typical of the ZnO. In contrast, the room-temperature cathodoluminescence spectra present a dominant edge band emission.

(Received August 3, 2016; Accepted September 23, 2016)

*Keywords:* Zinc oxide; Luminescence; Chemical vapor deposition; Gold coated silicon

### 1. Introduction

Zinc oxide (ZnO) is a versatile material that has attracted interest because of outstanding electrical, optical, piezoelectric and pyroelectric properties. ZnO semiconductor is widely used in varistors, ultraviolet detectors, emission devices, thin film transistors and surface acoustic wave systems. [1-4]. Recently, the optoelectronic properties of ZnO are considered attractive due to its wide band gap of 3.37 eV, n-type background concentration, exciton binding energy of 60 meV and high transparency of 80% in the visible region [5-6]. Based on the morphological features, the characterization of ZnO has been widely studied for promising technologies as ultraviolet light emitting diodes, laser diodes and sensors [7-9]. Mostly, the microstructures derived of this semiconductor such as tubes, wires, belts, helixes and rods have gained the attention of researchers. The research of the semiconductor based devices is directed towards the control of composition, transparency, conductivity and crystal structure. Recently, the high quality of ZnO has been an important challenge for the manufacture of optoelectronic devices [10-11].

Many techniques can be applied to synthesize zinc oxide such as microwave plasma deposition [12], sputtering [13], hydrothermal synthesis [14] and electrochemical deposition [15-17]. The chemical vapor deposition is convenient for the growth of a wide range of microstructures such as wires, belts and rings [18]. In this work, the growth of ZnO microstructures on Au/Si substrate by chemical vapor deposition (CVD) is reported. By means of scanning electron microscope (SEM), the presence of ZnO microstructures grown on Au/Si substrate was demonstrated. The wurtzite structure of this oxide was identified by X-ray diffraction (XRD). The thermoluminescence (TL) response of the zinc oxide samples was characterized to identify the different trapping levels. The optical emission of the oxide was characterized by means of cathodoluminescence (CL) and photoluminescence (PL).

---

\* Corresponding author: antonio.ramos@unison.mx

CrossMark  
click for updatesCite this: *RSC Adv.*, 2016, 6, 77558

## Enhanced magnetic properties and MRI performance of bi-magnetic core–shell nanoparticles

Fernando Arteaga Cardona,<sup>\*a</sup> Esmeralda Santillán Urquiza,<sup>a</sup> Patricia de la Presa,<sup>bc</sup> Silvia Hidalgo Tobón,<sup>de</sup> Umapada Pal,<sup>f</sup> Patricia Horta Fraijo,<sup>g</sup> Miguel José Yacaman,<sup>g</sup> José Daniel Lozada Ramírez,<sup>a</sup> Robert Ivkov,<sup>h</sup> Aracely Angulo-Molina<sup>i</sup> and Miguel Ángel Méndez-Rojas<sup>\*a</sup>

Two sets of bi-magnetic  $Zn_{0.5}Mn_{0.5}Fe_2O_4@Fe_3O_4$  core–shell nanoparticles were prepared by a seed-mediated modified co-precipitation method. While the first set was obtained by fast addition of the alkaline solution to grow  $Fe_3O_4$  shells over the ferrite seeds, a slow drop-wise addition of stoichiometric  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$  ion solution to the alkaline ferrite seeds solution was adopted to synthesize the second set. Samples were characterized by electron microscopy (STEM, TEM, UHRTEM) and magnetometry measurements. Viability MTT assay of the nanoparticles on L929 murine fibroblasts were performed, indicating that they are biocompatible. The coating of the  $Zn_{0.5}Mn_{0.5}Fe_2O_4$  nanoparticle by a magnetite or maghemite shell minimizes the effect of the magnetic dead layer at the core surface, improving the magnetic properties and offering thus outstanding values for biological application. Relaxometry values  $r_2$  higher than  $300 \text{ mM}^{-1} \text{ s}^{-1}$  at H 1.5 T, and cell viability at concentrations as high as  $0.5 \text{ mg mL}^{-1}$  means these bi-magnetic nanoparticles have a vast potential as MRI contrast agents.

Received 1st June 2016  
Accepted 2nd August 2016

DOI: 10.1039/c6ra14265f

[www.rsc.org/advances](http://www.rsc.org/advances)

## Introduction

MRI is one of the best non-invasive analytical tools available for clinical diagnosis of several health conditions, as it can produce 2D or 3D images of soft tissues without the use of ionizing radiation, enabling widespread applications.<sup>1</sup> MRI contrast agents (CAs) improve sensitivity and diagnosis accuracy. CA materials enhance the detected MR signal by affecting the proton relaxation times of water molecules in their vicinity.<sup>2</sup>

Biocompatible, nanostructured magnetic CAs, with excellent stability, improved relaxometry properties, and controlled properties are attractive for their potential uses in treatment and diagnosis.<sup>3–5</sup> Some nano-CAs have received approval for clinical use, such as Feridex®, Resovist®, Sinerem®, Clariscan® and Lumirem®, with a particle size of 60 to 180 nm range, good biodistribution, and biocompatibility. However, due to different reasons (symptoms such as hypotension, lumber and leg pain, vasodilatation, paresthesia reported with less than 3% of incidence; false positives and safety concerns for some of them) all of them have been withdrawn from markets except Lumirem.<sup>6</sup>

Due to their magnetic properties, iron oxide nanoparticles are potentially useful for therapy, diagnosis, or theranostic applications.<sup>7</sup> Recently, the physics of magnetic heat generation for use in magnetic hyperthermia has been recently discussed in detail.<sup>8,9</sup> Use of iron oxide nanoparticles as drug delivery agents has also been explored.<sup>10</sup> For this purpose, frequently an engineered magnetic nanoparticle (EMN) is loaded with a drug and directed to the target tissue by applying external magnetic field or by fine-tuning the molecular recognition specificity, attaching appropriate molecules on their surfaces.

The MRI contrast (positive,  $T_1$ -weighted, or negative,  $T_2$ -weighted) depends on the magnetic properties of the CAs. Materials that produce darker contrast are preferred, as they will require small quantities of the CAs to produce a better image. Although most of the positive  $T_1$ -weighted CAs are paramagnetic (e.g. gadolinium(III) chelates), superparamagnetic

<sup>a</sup>Departamento de Ciencias Químico-Biológicas, Universidad de las Américas Puebla, 72810 Puebla, Mexico. E-mail: fernando.arteagaca@udlap.mx; miguela.mendez@udlap.mx; Tel: +52 222 4568069; +52 222 2292607

<sup>b</sup>Instituto de Magnetismo Aplicado, UCM-ADIF-CSIC, A6 22,500 Km, 28230 Las Rozas, Spain

<sup>c</sup>Departamento de Física de Materiales, UCM, Ciudad Universitaria, 28040 Madrid, Spain

<sup>d</sup>Departamento de Física, Universidad Autónoma Metropolitana, Avenida San Rafael Atlixco 186 Iztapalapa, Mexico City, Mexico

<sup>e</sup>Departamento de Imagenología, Hospital Infantil de México Federico Gómez, Dr Marquez, Col. Doctores, Mexico City, Mexico

<sup>f</sup>Instituto de Física, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Apdo. Postal J-48, Puebla, Pue. 72570, Mexico

<sup>g</sup>Department of Physics and Astronomy, University of Texas at San Antonio, One UTSA Circle, San Antonio, TX 78249, USA

<sup>h</sup>Department of Radiation Oncology and Molecular Radiation Sciences, Johns Hopkins University School of Medicine, Baltimore, MD 21287, USA

<sup>i</sup>Departamento de Ciencias Químico-Biológicas/DIFUS, Universidad de Sonora, Colonia Centro, 83000, Hermosillo, Sonora, Mexico

## Green Synthesis and Radial Breathing Modes in Ti Nanoparticles

R. Britto-Hurtado\*, M. Cortez-Valadez<sup>\*,¶</sup>, Ramón A. B. Alvarez<sup>\*,†</sup>,  
P. Horta-Fraijo\*, J.-G. Bocarando-Chacon<sup>†</sup>, R. Gámez-Corrales<sup>‡</sup>,  
A. Pérez-Rodríguez\*, F. Martínez-Suárez<sup>§</sup>, F. Rodríguez-Melgarejo<sup>§</sup>,  
H. Arizpe-Chavez\* and M. Flores-Acosta\*

*\*Centro de Investigación en Física  
Universidad de Sonora. Apdo. Postal 5-88  
83190 Hermosillo, Son., México*

*†Universidad Tecnológica de Querétaro  
UTEq. Avenida Pie de la Cuesta # 2501  
C.P. 76148 Querétaro, Qro. México*

*‡Departamento de Física, Universidad de Sonora  
Apdo. Postal # 130, Hermosillo, Sonora 83000, México*

*§Centro de Investigación y Estudios Avanzados del IPN  
Unidad Querétaro. Apdo. Postal 1-798  
76001 Querétaro, Qro. México  
¶manuelcortez@live.com*

Received 20 November 2014

Accepted 2 March 2015

Published 19 May 2015

This work presents the synthesis of metallic nanoparticles of titanium. The extract from the nopal (*Opuntia ficus-indica*) plant was used as the redactor agent. The results of transmission electronic microscopy (TEM) show that nanoparticles have a sphere-like shape with an approximate diameter of 1–4 nm. The presence of Ti in these particles was corroborated by energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS). Optical properties were detected with the presence of absorption bands centered in 295 nm and 355 nm, similar to those reported in the literature. Two Raman bands centered at 359 cm<sup>-1</sup> and 404 cm<sup>-1</sup> were observed after the synthesis of titanium nanoparticles. Afterwards, structural and vibrational parameters of small clusters of Ti (Ti<sub>n</sub>, n = 3–13) were analyzed by the density functional theory (DFT) at the B3LYP level of approximation combined with the basis set LANL2DZ. Radial breathing modes (RBMs) were detected in the vibrational spectrum of each cluster, placed around 298–387 cm<sup>-1</sup>.

*Keywords:* Raman in nanoparticles; Ti nanoparticles; radial breathing modes; Green synthesis; DFT calculations.