

EFECTO SERS DE NPs DE Ag, PRODUCIDAS POR SÍNTESIS VERDE

SERS EFFECT OF Ag NPs, PRODUCED BY GREEN SYNTHESIS

César A. Sánchez-Santiago

Tecnológico Nacional de México, Campus Poza Rica, Departamento de Ingeniería en Nanotecnología, Calle Luis Donaldo Colosio Murrieta s/n, Col. Arroyo del Maíz, 93230. Poza Rica, Veracruz, México.
Email: Aldox1995@gmail.com

ABSTRACT

In this project, turmeric will be obtained in the first place, in addition, a colloidal silver suspension synthesis will be made using turmeric extract (*curcuma longa*), which serves as a reducing and stabilizing agent, in the same way, it was occupied as a nitrate reagent of silver, all these are key ingredients for the preparation of the green synthesis of silver nanoparticles; to make the characterization of the extract used infrared spectroscopy and Raman spectroscopy, are two spectroscopic techniques cause the molecules to vibrate and stretch providing fundamental information of their chemical composition; UV-Vis spectroscopy with the synthesized silver nanoparticles was used, obtaining its absorption spectrum. In the same way, we want to evaluate the potential application of synthesized nanoparticles to produce SERS effect. The SERS (Surface Enhanced Raman Spectroscopy) effect, which consists of increasing the intensity of the Raman bands of analytes whose conventional Raman spectrum is weak or not observed, is thought to have the ability to use the interaction with silver nanoparticles in analytes to increase the intensity in SERS and be able to study the characteristics of these materials.

Keywords: *colloidal suspensions, infrared spectroscopy, nanoparticles, Raman spectroscopy, SERS effect.*

Fecha de aceptación: Mayo 30, 2019.

RESUMEN

En este proyecto en primer término se obtendrá el cúrcuma, además, se realizara una síntesis de suspensión coloidal de plata utilizando extracto de cúrcuma (*curcuma longa*), el cual sirve como agente reductor y estabilizador, de igual forma, se ocupó como reactivo nitrato de plata, todos estos son ingredientes clave para la preparación de la síntesis verde de nanopartículas de plata; para hacer la caracterización del extracto se utilizó espectroscopia infrarroja y espectroscopia Raman, están dos técnicas espectroscópicas ocasionan que las moléculas vibren y se estiren proporcionando información fundamental de su composición química; se empleó espectroscopia UV-Vis con las nanopartículas de plata sintetizadas, obteniendo su espectro de absorción. De igual manera, se desea evaluar la aplicación potencial de las nanopartículas sintetizadas para producir efecto SERS (Surface Enhanced Raman Spectroscopy, por sus siglas en ingles). El efecto SERS, que consiste en el incremento de la intensidad de las bandas Raman de analitos cuyo espectro Raman convencional es débil o no se observa, se piensa que utilizando la interacción con nanopartículas de plata en analitos tienen la capacidad de aumentar la intensidad en SERS y poder estudiar las características de estos materiales.

Palabras clave: *efecto SERS, espectroscopia infrarroja, espectroscopia Raman, nanopartículas, suspensiones coloidales.*

INTRODUCCIÓN

La síntesis de nanopartículas utilizando extractos de plantas se ha convertido en estos días en una técnica viable y amigable con el medio ambiente, reduciendo considerablemente los efectos tóxicos ocasionados por desechos de síntesis químicas. El SERS utiliza superficies de metal rugosas a nanoescala, generalmente de oro (Au) o plata (Ag). La excitación con láser de estas nanoestructuras metálicas rugosas

impulsa de forma resonante las cargas de la superficie creando un campo altamente localizado (plasmónico). Cuando una molécula es absorbida o se encuentra cerca del campo realzado en la superficie, se puede observar una gran mejora en la señal Raman. El SERS está encontrando un uso cada vez mayor en una variedad de aplicaciones que van desde: pruebas de química analítica básica, descubrimiento de medicamentos, detección de trazas de agentes químicos y biológicos, por mencionar algunos.

EFEECTO SERS

La espectroscopia Raman mejorada en la superficie o la dispersión Raman mejorada en la superficie es una técnica sensible a la superficie que mejora la dispersión Raman por moléculas adsorbidas en superficies metálicas rugosas o por nanoestructuras como los nanotubos de sílice plasmónico-magnética[1]. El factor de mejora puede ser tanto como 10^{10} a 10^{11} , que significa que la técnica puede detectar moléculas individuales. En la Figura 1, se muestra el Espectro Raman de 2-mercaptoetanol líquido (abajo) y el espectro SERS de monocapa de 2-mercaptoetanol formado en plata rugosa (arriba). Los espectros se escalan y se desplazan para mayor claridad. Se ve una diferencia en las reglas de selección: algunas bandas aparecen solo en el espectro Raman de fase masiva o solo en el espectro SERS [1-2].

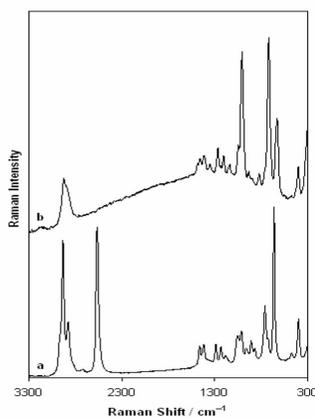


Figura 1. Espectro Raman de Mercaptoetanol, a) formado con plata rugosa, b) en forma líquida.

METODOLOGÍA

Para sintetizar las nanopartículas de plata a partir del extracto de cúrcuma, se realizó el siguiente procedimiento. Para obtener extracto de cúrcuma se disolvieron 5.6 gramos de polvo de cúrcuma comercial de origen indio en 50 ml de agua destilada. La solución se sometió a ebullición con agitación magnética durante 15 minutos [3]. Posteriormente se disolvieron 0.212 gramos de nitrato de plata (AgNO_3) en 50 ml de agua destilada para preparar una solución al 0.025M, la solución se mantuvo en agitación magnética por 12 horas.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La espectroscopia ultravioleta-visible es una técnica que utiliza radiación electromagnética (luz) de las regiones visible, ultravioleta cercana (UV) e infrarroja cercano (NIR) del espectro electromagnético, es decir, longitudes de onda entre 200 y 1100 nm. La radiación absorbida por las moléculas en esta región del espectro provoca transiciones electrónicas que son las que se observan. La espectroscopia UV-visible se utiliza para identificar grupos funcionales de moléculas. Se utiliza de manera general en la determinación cuantitativa de los componentes de soluciones de iones de metales de transición y compuestos orgánicos altamente conjugados.

Las nanopartículas sintetizadas a partir de extracto de cúrcuma fueron sometidas al análisis UV-Vis. En

la Figura 2 se muestra un máximo de absorción en 425 nm, esta banda corresponde a la absorción del plasmón de superficie de nanopartículas de plata con un tamaño de partícula de alrededor de los 40 nm [4].

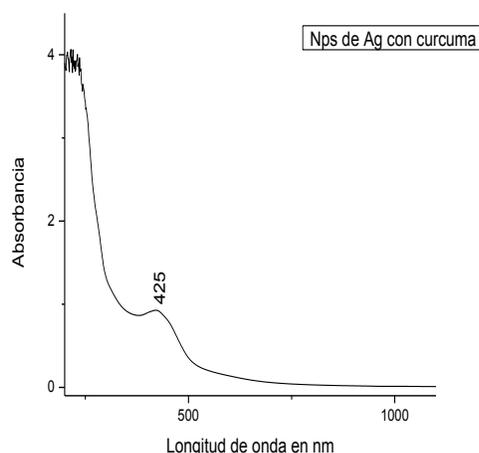


Figura 2. Espectro UV-Vis de la dispersión coloidal de las Nps de Ag con extracto de cúrcuma, en el intervalo de 200 a 1100 nm.

La espectroscopia infrarroja es el estudio de la interacción de la luz infrarroja con la materia. Cubre una gama de técnicas, en su mayoría basadas en espectroscopia de absorción. Al igual que con todas las técnicas espectroscópicas, se puede utilizar para identificar y estudiar sustancias químicas. Las muestras pueden ser sólidas, líquidas o gaseosas. La medida fundamental obtenida en espectroscopia infrarroja es un espectro infrarrojo, el cual es una gráfica de la intensidad infrarroja en función de la longitud de onda (o número de onda) de la luz. El espectrofotómetro más usado en la actualidad

es con transformada de Fourier (FTIR). La espectroscopia infrarroja es sensible a la presencia de grupos funcionales químicos en una muestra, lo cual permite identificarlos a través de vibraciones moleculares. El extracto de cúrcuma muestra varios tipos de vibraciones moleculares debido a los fitoquímicos que pueden estar presentes, tales como: carbohidratos, flavonoides, glucósidos, fenólicos compuestos, proteínas y aminoácidos, saponinas, taninos y terpenoides. En las Figuras 3 y 4 se muestran los espectros infrarrojos del extracto de cúrcuma y de las nanopartículas de plata, respectivamente. En las Tablas 1 y 2 se muestran los datos obtenidos en función de la longitud de onda para el extracto de cúrcuma y las nanopartículas de plata, respectivamente.

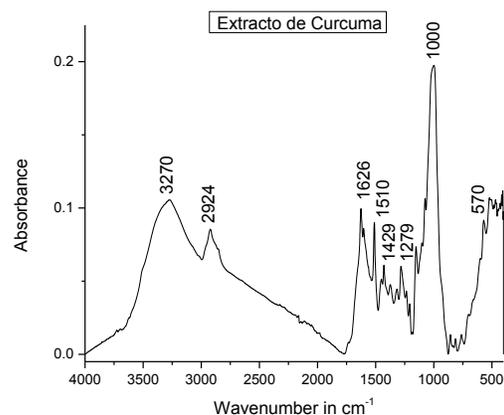


Figura 3. Espectro infrarrojo del extracto de cúrcuma.

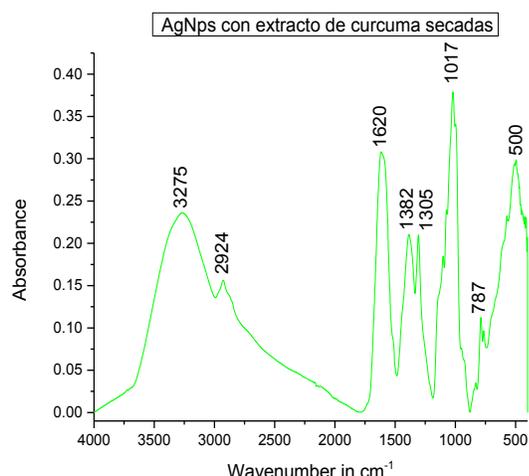


Figura 4. Espectro infrarrojo de nanopartículas de plata sintetizadas con extracto de cúrcuma.

Tabla 1. Interpretación del espectro infrarrojo para el extracto de cúrcuma.

Número de onda (cm ⁻¹)	Tipo de vibración
3500-3200	Estiramiento del O-H
1629	Deformación del enlace O-H
2924	v(C-H)
1510	Mezcla de vibraciones
1429	δ(CH ₃)
1279	δ(C-O-C)
1000	v(C-H)
570	Deformación angular fuera del plano de aromático.
3500-3200	Estiramiento del O-H

Tabla 2. Interpretación del espectro de infrarrojo de la solución coloidal de cúrcuma [5].

Número de onda (cm ⁻¹)	Tipo de vibración
3500-3200	Estiramiento del O-H
1620	Deformación angular del enlace HOH
2924	v(C-H)

1382	Vibración del -NO ₃
1305	v(C-O)
1279	δ(C-O-C)
1017	v(C-H)
787	v(C-H)
500	Ag

La espectroscopia Raman (llamada así, por el físico C.V. Raman) es una técnica espectroscópica usada en química y física de la materia condensada para estudiar modos de baja frecuencia como los vibratorios, rotatorios, y otros. Se basa en los fenómenos de dispersión inelástica, o dispersión Raman, de la luz monocromática, generalmente de un láser en el rango de luz visible, el infrarrojo cercano, o el rango ultravioleta cercano. La luz láser interactúa con otras fuentes en el sistema, provocando que la energía de los fotones del láser experimente un desplazamiento hacia arriba o hacia abajo.

El desplazamiento en la energía de la información sobre los modos vibracionales en el sistema. La espectroscopia infrarroja proporciona una información similar, pero complementaria. En la Figura 5 se muestra el espectro Raman para el extracto de cúrcuma.

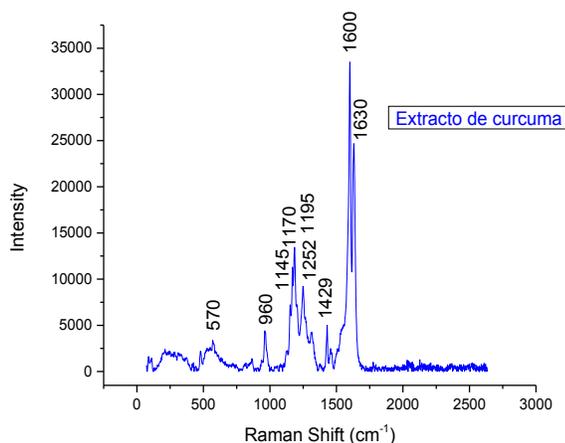


Figura 4. Espectro Raman del extracto de cúrcuma.

En la Tabla 3 se muestran los datos obtenidos en función de la longitud de onda para el extracto de cúrcuma y las nanopartículas de plata, respectivamente.

Tabla 3 Espectro Raman del extracto de cúrcuma [5].

Raman Shift (cm ⁻¹)	Tipo de vibración
1630	Mezcla V(C=O) y V(C=C)
1600	v(C=C) anillo de benceno
1429	δ (CH ₃)
1252	---
1195	δ (C-O-C)
1170	δ(C-O-C)
1145	δ (C-O-C)
960	v(C-O)
570	Fuera de fase def. del benceno.

CONCLUSIONES

En este proyecto se trabajó con la síntesis verde de nanopartículas de plata para producir

efecto SERS. El SERS utiliza superficies de metal rugosas a nanoescala, generalmente hechas de oro (Au) o plata (Ag). La excitación con láser de estas nanoestructuras metálicas rugosas impulsa de forma resonante las cargas de la superficie creando un campo de luz altamente localizado (plasmónico). Cabe mencionar que no se llegó al resultado esperado, pero se realizaron más pruebas con diferentes síntesis de nanopartículas para poder reproducir dicho efecto en futuras investigaciones.

REFERENCIAS

- [1] Nie, S; Emory, SR (1997). "Probing Single Molecules and Single Nanoparticles by Surface-Enhanced Raman Scattering". *Science*. 275 (5303): 1102–6. doi:10.1126/science.275.5303.1102. PMID 9027306.
- [2] Le Ru, Eric C.; Meyer, Matthias; Etchegoin, Pablo G. (2006). "Proof of Single-Molecule Sensitivity in Surface Enhanced Raman Scattering (SERS) by Means of a Two-Analyte Technique". *J. Phys. Chem. B*. 110 (4): 1944–1948. doi:10.1021/jp054732v. PMID 16471765.
- [3] M.N. Nadagouda, N. Iyanna, J. Lalley, C. Han, S. Varma, Synthesis of silver and gold nanoparticles using antioxidants from blackberry, blueberry, pomegranate, and turmeric extracts, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2 (2014) 1717–1723.
- [4] Selvan, D.A., et al., Garlic, green tea and turmeric extracts-mediated green synthesis of silver nanoparticles: Phytochemical, antioxidant and in vitro cytotoxicity studies. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 2018. 180: pp. 243-252.
- [5] Bich, V.T., et al., Structural and spectral properties of curcumin and metal curcumin complex derived from turmeric (*Curcuma longa*), in *Physics and engineering of new materials*. 2009, Springer. pp. 271-27.