



**Universidad Autónoma del Estado de
México**

Facultad de Química

**“Obtención de nanopartículas de plata
por ablación laser soportadas en hilo
de sutura de seda”**

TESIS

Para obtener el título de:

INGENIERO QUÍMICO

Presenta:

MARÍA GUADALUPE DÍAZ OVANDO



Director de tesis: Dr. Oscar Fernando Olea Mejía

Director adjunto: Dr. Raúl Alberto Morales Luckie



Toluca, México, 14 de enero de 2013

P. I. Q. MARÍA GUADALUPE DÍAZ OVANDO
FACULTAD DE QUÍMICA, UAEM.
P R E S E N T E

La Dirección de la Facultad de Química de la UAEM, comunica a Usted que el Jurado de su Evaluación Profesional, en la modalidad **TESIS**, estará formado por:

Dr. VÍCTOR SÁNCHEZ MENDIETA
PRESIDENTE
Dr. VÍCTOR VARELA GUERRERO
PRIMER VOCAL
Dr. RAÚL ALBERTO MORALES LUCKIE
SEGUNDO VOCAL
Dra. DORA ALICIA SOLÍS CASADOS
TERCER VOCAL
Dr. OSCAR FERNANDO OLEA MEJÍA
SECRETARIO
Dra. ROSA MARÍA GÓMEZ ESPINOSA
SUPLENTE
Dra. SUSANA HERNÁNDEZ LÓPEZ
SUPLENTE

Sin más por el momento le envío un respetuoso saludo.

ATENTAMENTE
PATRIA, CIENCIA Y TRABAJO
"2013, 50 Aniversario Luctuoso del Poeta Heriberto Enrique"

M. en A. P. GUADALUPE OFELIA SANTAMARÍA GONZÁLEZ E. M.
DIRECTORA



c.c.p. Expediente
c.c.p. Archivo.



Contenido

CAPÍTULO I: MARCO TEÓRICO	- 5 -
1.1. Nanotecnología	- 6 -
1.1.1.Nanopartículas	- 6 -
1.1.2.Técnicas de obtención de nanopartículas	- 7 -
1.1.4.Nanopartículas metálicas	- 10 -
1.2. Ablación laser	- 11 -
1.2.1.Ventajas de la ablación láser.....	- 13 -
1.2.2.Desventajas.....	- 14 -
1.2.3.Aplicaciones de la ablación láser	- 14 -
1.2.4.Ablación laser en líquidos.....	- 15 -
1.3. Hilo de sutura	- 17 -
1.3.1.Clasificación.....	- 18 -
1.3.2.Hilo de seda	- 20 -
1.4. Técnicas de caracterización	- 22 -
1.4.1.Microscopia electrónica de barrido	- 22 -
1.4.1.1. Funcionamiento del microscopio.....	- 25 -
1.4.2.Microscopia electrónica de transmisión	- 28 -
CAPITULO II: DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	- 35 -
2.1. Materiales	- 36 -
2.2. Obtención de nanopartículas de plata	- 36 -
2.3. Caracterización de nanopartículas de plata	- 38 -

2.4. Caracterización del hilo de sutura de seda.	- 39 -
2.5. Soporte de nanopartículas de plata en hilo de sutura de seda.....	- 41 -
CAPITULO III: RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS	- 43 -
3.1 Obtención de nanopartículas de plata en agua como disolvente	- 44 -
3.1.1 Efectos del tiempo de ablación en la síntesis de nanopartículas de plata.	- 44 -
3.1.2 Efectos de la frecuencia del láser en la síntesis de nanopartículas de plata	- 49 -
3.2 Obtención de nanopartículas de plata en etanol puro como disolvente.....	- 53 -
3.2.1 Efectos del tiempo de ablación en la síntesis de nanopartículas de plata	- 53 -
3.2.2 Efectos de la frecuencia del láser en la síntesis de nanopartículas de plata	- 57 -
3.3 Efectos del disolvente en la síntesis de nanopartículas de plata	- 61 -
3.4 Hilo de sutura de seda con nanopartículas de plata soportadas.	- 62 -
CAPITULO IV CONCLUSIONES	- 66 -
Referencias	- 69 -

CAPÍTULO I:

MARCO TEÓRICO

1.1. Nanotecnología

La nanotecnología es el estudio, diseño, creación, síntesis, manipulación y aplicación de materiales, aparatos y sistemas funcionales a través del control de la materia a nano escala, y la explotación de fenómenos y propiedades de la materia a nano escala.ⁱ

Los primeros nanotecnólogos, fueron artesanos que hace más de 1000 años ya trabajaban el vidrio y el decorado de la cerámica. Por ejemplo las nanopartículas metálicas usadas en vitrales y pinturas, les confieren sus intensas y coloridas tonalidades, las nanopartículas de oro están presentes en los vidrios de color rojo y las nanopartículas de plata en los amarillos.ⁱⁱ

El desarrollo de esta disciplina se produce oficialmente a partir de las propuestas de Richard Feynman, el premio Nobel de física de 1963, quién dijo una conferencia, en 1959 en la que mencionó la posibilidad de almacenar los 24 tomos de la Enciclopedia Británica en la cabeza de un alfiler, de crear micromáquinas capaces de viajar a través del cuerpo humano, de manipular, átomo por átomo, la síntesis de materiales de nueva creación, y algunas otras ideas que en aquel tiempo eran difíciles de concebir.ⁱⁱⁱ

1.1.1. Nanopartículas

Una nanopartícula, es una partícula que tiene un tamaño en el rango de 1 a 100 nm., y sus propiedades tanto físicas como químicas son diferentes a las que presenta el material en la escala macroscópica.

Hoy en día existe una intensa investigación en el campo de las nanopartículas por los químicos, los físicos y científicos de los materiales está motivada por la búsqueda de nuevos materiales, principalmente por la cuestión molecular donde las propiedades electrónicas evolucionan con el aumento de tamaño en esta región intermedia entre la física molecular y de estado sólido.

1.1.2. Técnicas de obtención de nanopartículas

Dependiendo del rango de tamaños, la forma y composición química de las nanopartículas, han sido utilizadas diferentes técnicas para producirlas, entre estas técnicas están las químicas y físicas o bien una combinación de ambas, donde se busca obtener nanopartículas con monodispersidad en el tamaño así como forma definida.^{iv}

Las técnicas más utilizadas para la obtención de nanopartículas son las mencionadas de manera breve a continuación:

a) En microemulsión: en este proceso el tamaño de las nanopartículas puede ser controlado y variado entre 1-50 nm, pudiendo además obtener diferentes composiciones, por ejemplo: platino (Pt), Paladio (Pd), Iridio (Ir), Rodio (Rh), Oro (Au), Plata (Ag), Cobre (Cu), así como nanopartículas binarias (Pt/Pd, Pt/Ru, Pt/Ir, Pt/Rh) y otras como SiO₂, CdS, ZnS, ZrO₂, CaCO₃, BaCO₃, CdSe, TiO₂, etc.

b) En sistemas coloidales: con esta técnica el tamaño de las nanopartículas puede ser controlado y variado entre 5-50 nm. Este método tiene como principal ventaja que permite controlar la forma de las partículas (cúbicas, tetraédricas,

esféricas, octaédricas truncada, etc.), lo que dará lugar a diferentes propiedades.

c) Síntesis de nanofilamentos: Se preparan mediante el crecimiento preferencial de nanopartículas que actúan como núcleos de crecimiento en presencia de agentes coloidales y agentes reductores muy débiles. Con esta metodología, es posible controlar la longitud de los nanofilamentos entre 20 nm y una micra, aproximadamente. Además, controlando el tamaño de los nanofilamentos, se pueden obtener diferentes colores.

d) En fase acuosa: mediante este método, el tamaño de partícula es muy superior al obtenido con otros sistemas (situado en torno a los 50-500 nm en función del tipo de agente reductor utilizado).^v

1.1.3. Clasificación de nanopartículas según sus propiedades

a) Semiconductoras. Las partículas semiconductoras se fabrican a partir de la combinación de un **precursor metálico** con elementos pertenecientes a la familia del oxígeno. En general, como en el caso de los semiconductores comunes, las nanopartículas se forman de la mezcla de los elementos de la tabla periódica del grupo III con el grupo V, por ejemplo: fosfuro y arseniuro de indio; o de la composición de los grupos IV y VI.

Una propiedad interesante de las nanopartículas semiconductoras es la fotoluminiscencia, capaz de absorber luz (fotones) para después emitirla en una longitud de onda diferente. Esta propiedad se obtiene cuando las nanopartículas son expuestas a la luz ultravioleta. La intensidad y el cambio en

la longitud de onda de la luz irradiada sobre la partícula dan como resultado los espectros de absorción y emisión que constituyen una manifestación directa de los niveles de energía en los cuales los electrones se encuentran atrapados. Entre más pequeñas sean las nanopartículas, se necesitará una energía más alta para que una transición electrónica se lleve a cabo (absorción). El regreso del electrón a su orbital producirá la emisión de un fotón con energía dentro del intervalo de luz visible, por lo que las soluciones irradiadas presentan diferentes colores muy intensos, lo que las hace útiles en el marcaje y detección biológica.^{vi}

b) Metálicas. En el caso de las nanopartículas metálicas su principal característica es que contienen un número determinado de electrones libres confinados en un espacio muy pequeño. Esto les da propiedades como la resonancia plasmónica, que es la propiedad de interactuar específicamente con la luz, la cual se puede ver claramente en el caso del oro, donde soluciones de distintos tamaños de nanopartículas presentan colores que van desde el púrpura hasta el marrón. Este cambio de color es resultado de la oscilación colectiva de los electrones al interactuar con la luz. Esta clase de nanopartículas se tratará más a detalle posteriormente.

c) Otras. Existen otros tipos de nanopartículas con diversos usos como las magnéticas –empleadas en el mejoramiento de imágenes en el diagnóstico médico– y las dieléctricas, las cuales han sido propuestas como modelos para su uso en la computación cuántica, porque pueden ser selectivamente excitadas por medio de pulsos ópticos.

1.1.4. Nanopartículas metálicas

Las soluciones de algunos tipos de nanopartículas metálicas muestran un color muy intenso, que está ausente del material a gran escala como así como de los átomos. Su origen se atribuye a la oscilación colectiva de los electrones de conducción libres inducidos por una la interacción del campo electromagnético. Estas resonancias son también denotadas como plasmones de superficie.

Las nanopartículas de oro y la plata han sido estudiadas con gran detalle, sobre todo por el efecto de la absorción de plasmones en relación con la teoría de Mie en cuanto a las aleaciones de nanopartículas han sido estudiadas principalmente por sus efectos catalíticos. Como el oro tiene actividad catalítica bajo en comparación con platino o paladio, los cambios estructurales y catalíticos han sido examinados por la mezcla de platino o paladio al oro.^{vii}

Las nanopartículas de plata tienen propiedades electrónicas y ópticas, por lo tanto, se han utilizado en una amplia gama de campos, incluyendo catálisis, etiquetado biológico, la fotónica, y Raman de superficie mejorada dispersión (SERS).^{viii}

La absorción de las nanopartículas de plata es aguda y fuerte, una característica que es atribuido a la excitación de oscilaciones colectivas de electrones (llamado superficie plasmones), en respuesta a un campo electromagnético.^{ix}

Las propiedades ópticas de las nanopartículas de plata son dictadas por parámetros geométricos tales como la forma y el tamaño, por lo tanto, es crucial ser capaz de controlar estos parámetros.

1.1.5. Aplicaciones

Las nanopartículas están avanzando con descubrimientos casi diarios en muchos frentes. Giran en torno al perfeccionamiento de materiales existentes y a la innovación de nuevos materiales con usos que van desde la electrónica, la aeronáutica y toda la industria del transporte.

Algunos ejemplos de su aplicación en la actualidad se enlistan a continuación:

- Es el caso de los biosensores, las nanopartículas con base hierro contra tejidos cancerosos, etc.
- Las nanopartículas de zinc están siendo utilizadas para la fabricación de neumáticos de alto rendimiento
- Fibras para la fabricación de telas con propiedades antimanchas o antiarrugas
- Nanopartículas para cosméticos, fármacos y nuevos tratamientos terapéuticos
- Filtros-membranas de agua nanoestructurados; mejora de procesos productivos mediante la introducción de materiales más resistentes o eficientes; diseño de nuevos materiales para usos que van desde la electrónica, la aeronáutica y toda la industria del transporte.

1.2. Ablación láser

La ablación láser es un procedimiento, en donde el sistema consiste en un láser como fuente de excitación y una cámara de vacío donde se realiza la evaporación, buscándose así con este proceso extraer material de la superficie de un sólido mediante la irradiación de la muestras. A continuación esta técnica se explicara con mayor detalle:

La ablación láser es un proceso en el cuál se utilizan distintos tipos de láseres en operación continua o pulsada y con frecuencias desde el infrarrojo hasta el cercano ultravioleta, aunque cabe mencionar que los sistemas pulsados han sido favorecidos debido a la conservación estequiométrica y mayor limpieza.^x

El proceso comienza con la interacción de la radiación, del haz láser pulsado de alta potencia, que se focaliza sobre la superficie de la muestra en una atmósfera de gas inerte a presión controlada; provocando inicialmente la fusión del material y la creación de un volumen finito de la muestra sólida en plasma.

Durante el proceso de ablación la radiación láser es absorbida por los electrones en la capa superficial de la muestra, dependiendo la penetración en la muestra de sus propiedades ópticas y termodinámicas, así como de las características del láser. Los electrones de mayor temperatura abandonan la muestra de inmediato (en el orden de microsegundos) y el resto calientan el volumen irradiado mediante colisiones con átomos de la muestra sólida (en el orden de picosegundos). Como consecuencia, se produce una fusión de la muestra en el foco de la radiación láser y, a intensidades suficientemente altas, una evaporación de la muestra líquida en forma de plasma con electrones, iones, moléculas y aglomerados^{xi} Posteriormente, la radiación puede ser absorbida por el sólido y por el plasma

El proceso de ablación de sólidos es extremadamente complejo; dicho proceso depende de numerosos parámetros que están interrelacionados. En un supuesto ideal, cada pulso láser debería arrancar una cantidad reproducible de muestra y la relación entre la profundidad del cráter y el número de pulsos

debería ser lineal. Sin embargo, en la práctica, la velocidad de ablación real depende del material y de diversos parámetros críticos, tales como: tipo de láser, irradiación, relación diámetro/profundidad del spot y fenómenos de fraccionamiento, los cuales modifican la morfología del spot^{xii}. Una cuantificación de heterogeneidades en superficie, a partir de señales transitorias, es posible siempre que la resolución espacial requerida exceda 2-3 veces el diámetro del impacto láser.

La ablación láser permite obtener soluciones de nanopartículas coloidales en una gran variedad de disolventes. Las nanopartículas se forman durante la condensación de una estela de plasma producida por la ablación láser de una placa de metal grueso sumergido en una solución líquida. Esta técnica se considera como una alternativa. Es una técnica de limpia en comparación con el método de reducción química para obtener nanopartículas.

1.2.1. Ventajas de la ablación láser

Algunas de las ventajas más importantes del uso de esta técnica son las siguientes:

- La limpieza del proceso debida, debido a que la fuente de energía se encuentra fuera de la cámara de evaporación además del bajo nivel de incorporación de impurezas debido a la corta duración del proceso
- Brinda la posibilidad de evaporar compuestos de elevada complejidad conservando su estequiometría
- No se usan disolventes. Es un método muy poco contaminante
- Los usuarios de esta técnica no se ven expuestos a productos químicos.
- El costo de operación es más bajo que otras técnicas.

- El proceso es muy poco abrasivo con el sustrato.
- Corta duración del proceso, típicamente, del orden de unos cuantos microsegundos.
- El calor sobre el blanco es mínimo.

1.2.2. Desventajas

- La inversión requerida para la adquisición del equipo es alta
- Se requiere una alta energía por unidad de materia para la producción de partículas
- Es complicado el control de la tasa de crecimiento de las nanopartículas.^{xiii}

1.2.3. Aplicaciones de la ablación láser

Actualmente la ablación laser es utilizada para lograr diversos fines en múltiples campos de aplicación. Algunos ejemplos representativos son:

- **Arte:** Se ha utilizado para el marcaje y mecanizado de superficies (cerámicas, vidrio, metales, polímeros, papel, etc.), siendo el láser una herramienta insustituible por su limpieza, capacidad y precisión; la técnica de ablación láser también está siendo empleada para la limpieza y restauración de patrimonio cultural.
- **Medicina:** El poder concentrar una gran cantidad de energía en una pequeña región en el espacio es de suma importancia para aplicaciones quirúrgicas, ya que, entre otras cosas, permite realizar cortes con gran precisión. Los tipos de sistemas láser que tienen aplicaciones médicas varían de acuerdo a la aplicación en particular. Es

necesario determinar, por ejemplo, de acuerdo al problema a tratar, cual es la longitud de onda más adecuada así como la potencia requerida. Fundamentalmente, estos parámetros y la interacción de la luz con los organismos vivos a tratar determinan la utilidad de un sistema láser para aplicaciones médicas y de análisis clínico.

- **Ciencia de materiales:** También ha sido utilizada para la preparación de películas delgadas, fue a mediados de los sesenta que se reportó por primera vez el depósito de capas delgadas por esta técnica, aunque es hasta la entrada de los ochenta que se produce el resurgimiento de la técnica con el crecimiento de capas semiconductoras, siendo la obtención de superconductores lo que le dio un impulso definitivo.^{xiv} Otra de sus aplicaciones ha sido para recabar información sobre la distribución espacial de la composición elemental en materiales de alta tecnología industrial.

1.2.4. Ablación laser en líquidos

Recientemente, los métodos de plasma asistida, basados en la ablación laser y descargas eléctricas han sido el enfoque de muchos estudios. En este caso las capacidades de la ablación laser y sus resultados en la producción de nanopartículas metálicas y compuestas son muy buenos.

Generalmente la ablación laser es llevada a cabo en atmosferas inertes o vacío, pero la eficiencia de esta técnica en la obtención de nanopartículas, con los parámetros deseados, no es alta por lo que se considera que la ablación laser en líquidos tiene una mayor efectividad además de contar con la ventaja de que se lleva en la atmosfera normal.

En la ablación láser se forma un plasma por encima de la superficie del blanco sólido cuando un rayo láser intenso golpea el blanco. La ablación con láser proporciona una forma sencilla y libre de contaminantes dicho método puede utilizarse para un gran número de materiales.

Las importantes ventajas de la técnica de la ablación láser son:

- Se puede utilizar para metales, semiconductores y aislantes,
- Las condiciones durante la ablación láser puede ser bastante bien controlada
- En el caso de múltiples componentes en la muestra, la estequiometría del material se puede lograr a parecerse estrechamente a la del objetivo.

Típicamente, los experimentos de láser de ablación se llevan a cabo en el gas o el vacío. La técnica permite cambiar el diámetro de las nanopartículas por medio de cambiar la energía de radiación láser, tipo y la presión del gas en el ambiente.

Pero la eficiencia de esta técnica no es muy alta en el resultado de la deposición de material en las paredes de la cámara de vacío. La colección más eficaz de las partículas sintetizadas se puede lograr por ablación por láser en medio líquido. Otra ventaja de este enfoque, los experimentos se realizan a la atmósfera normal.

Cabe señalar que los procesos de ablación por láser en líquidos han sido mucho menos investigados. Pero la viabilidad de utilizar la ablación por láser en transparente líquidos para la síntesis de nanopartículas se ha demostrado recientemente.^{xv}

Alternativamente, la ablación láser de una superficie metálica sumergida en un líquido logra producir nanopartículas del metal. Las nanopartículas se agrupan teniendo así un mayor tamaño esta auto-agregación de las nanopartículas en

suspensión en el líquido debe ser evitado ya que obstaculiza el contacto directo del láser con el blanco.^{xvi}

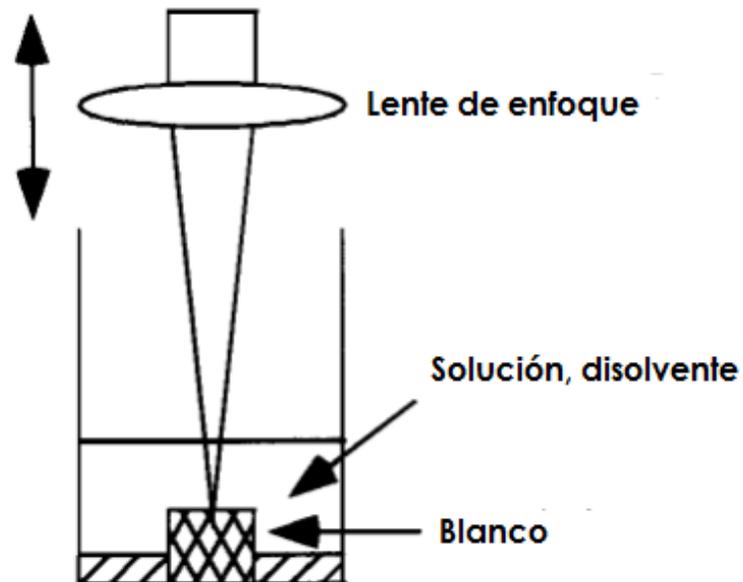


Figura 1 Esquema de ablación láser en líquidos

1.3. Hilo de sutura

El hilo de sutura, es un elemento de aplicación médica que se utiliza para llevar a cabo procesos quirúrgicos.

A lo largo de la historia se han utilizado diferentes materiales como hilo de sutura, hay referencias que describen el uso de los tendones de animales, otros materiales empleados en la historia son la seda, lino, algodón, pelo de caballo, intestino de animales y alambre de metales preciosos en los procedimientos quirúrgicos.

Actualmente, se ha llegado a un grado tal de sofisticación, que se diseñan suturas sintéticas para procedimientos quirúrgicos específicos atendiendo a los requerimientos propios de los mismos.

1.3.1. Clasificación

- **De acuerdo al origen del hilo:**

a) Sintéticos. Los materiales sintéticos están variando conforme pasa el tiempo buscando aproximarse al material de sutura ideal. Empieza a ser habitual que el "principio activo" de las suturas sintéticas lo constituyan proporciones de diferentes compuestos ó variaciones químicas de un compuesto anterior que presenta nuevas características físicas ó distinto período de absorción.

b) Biológicos / naturales. Se hallan en franco desuso con la excepción de la **Seda**.

Al ser naturales estos provienen de diversas fuentes tales como:

- Origen animal, algunos ejemplos son Catgut, Crin De Florencia y Seda
- Origen vegetal, algunos ejemplos son Lino, Algodón
- Origen Mineral, algunos ejemplos son Acero, Plata

- **De acuerdo al número de filamentos presentes en el hilo:**

Las suturas de un solo filamento (Monofilamento) son las más cercanas al modelo de "sutura ideal" esto se debe principalmente a que las suturas multifilamento, presentan riesgo de provocar arrastre de elementos en los pequeños huecos entre las fibras del hilo aun siendo recubiertas de sustancias para evitarlo (coated). Las suturas trenzadas son preferidas por muchos cirujanos por su facilidad de manejo y su anudado cómodo. Por el contrario las suturas monofilamento son más difíciles de manejar pues este tipo de suturas suelen presentar "memoria" lo que las lleva a adoptar la forma que traían en el envase dificultando su manipulación; se trata de

suturas que presentan “plasticidad” esto es ante cierta fuerza de tracción se estiran; por último se debe ser cuidadoso con los cabos del anudado pues pueden quedar puntiagudos y lesionar tejidos adyacentes.

a) Monofilamento:

- Polipropileno.
- Poliamidas.
- Metálicas.
- Polidioxanona.



Figura 2 Materiales de sutura monofilamento

b) Multifilamento:

- Torcidos: Catgut, Lino, Acero.
- Trenzados: Seda y Poliésteres.
- Recubiertos: Poliglactin 910 y Acido Poliglicolico.

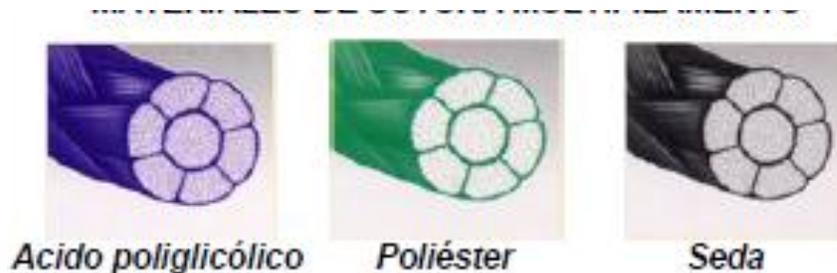


Figura 3 Materiales de sutura multifilamento

1.3.2. Hilo de seda

La seda es una fibra natural formada por proteínas. La seda cruda es un filamento continuo hilado por la larva del gusano de seda para hacer su capullo. En su estado natural tiene color crema o naranja, y cada filamento de seda es procesado para remover las ceras naturales y la goma exudada por el gusano al hacer el capullo.

Los filamentos de seda pueden tocarse o trenzarse y esto proporciona la mejor calidad de manejo. Después del trenzado, los hilos se tiñen, limpian y estiran, y enseguida se impregnan y recubren con una mezcla de ceras o silicón. La seda quirúrgica generalmente se tiñe de negro, es fuerte y se deja manipular bien pero induce una fuerte reacción tisular. Por su alta capilaridad favorece la infección ya que pueden presentarse abscesos en los senos entre los hilos de la sutura (multifilamento). Pierde su fuerza de tensión cuando es expuesta a la humedad y debe usarse seca. Pierde su fuerza tensil en un año y pese a que se considera no absorbible no puede detectarse en el tejido a los dos años por lo que en realidad se absorbe muy lentamente.

Nombres comerciales: Silk® y Seda Perma-hand® ,Silkam®, Mersilk®, Softsilk®, Virgin Silk®, Silkam®



Figura 4 Esquema de estructura del hilo de seda

Como sutura multifilamento presenta capilaridad lo que implica cierto riesgo de contaminación, presenta bordes de corte blandos. Es una sutura barata y fácil de conseguir aunque algunos la empiecen a considerar "arcaica". Se recomienda aplicar antisépticos antes de usarlo sobre la piel y retirarla lo más pronto posible.^{xix}

Algunas marcas vienen recubiertas de ceras ó silicona para disminuir el "efecto cizalla" al pasar por tejidos delicados.

1.3.2.1. Propiedades físicas del hilo de seda

La seda es una de las fibras naturales más fuertes, pero pierde hasta el 20% de su fuerza cuando está húmeda. Tiene una buena capacidad de recuperarse de la humedad, de alrededor de un 11%. Su elasticidad va desde moderada a pobre: si se estira más allá de un cierto límite de fuerza, tarda un tiempo en recuperar su forma previa. Además es un tejido que es sensible a la luz solar, pudiéndose debilitar su estructura si se expone mucho al Sol. También es especialmente vulnerable a la acción de los insectos, como las polillas si está sucia.^{xx}

1.3.2.2. Propiedades químicas

La fibroína de la seda está compuesta por la unión de los aminoácidos Glicina, Alanina y Serina en la estructura GLY-SER-GLY-ALA-GLY y forma Beta-láminas. El entrelazamiento de las cadenas de hidrógeno se forma mientras la cara de las cadenas se encuentra por encima y por debajo del plano de la cadena de hidrógeno.

La alta proporción de glicina, que es uno de los aminoácidos de molécula más reducida, permite un empaquetado firme gracias al cual las fibras se hacen fuertes y resistentes al

estiramiento. La resistencia a la tensión es debida a los enlaces covalentes peptídicos. Dado que la proteína toma la forma de una Beta-lámina, cuando el tejido se estira la fuerza se transmite a estos fuertes lazos y de esta manera la fibra no se rompe.

1.4. Técnicas de caracterización

A través de las técnicas de caracterización de materiales es posible lograr establecer de las especificaciones de un material determinado a partir del estudio de sus propiedades físicas, químicas, estructurales, etc.

Las técnicas de caracterización de materiales tal como la microscopia electrónica de barrido (SEM, según sus siglas en ingles), microscopia óptica, la microscopia electrónica de transmisión (TEM, según sus siglas en ingles) y las microscopia de fuerzas atómicas (AFM, según sus siglas en inglés) son instrumentos valioso ampliamente disponibles para el análisis de estructuras y las composición de materiales naturales o sintéticas en muchas disciplinas.^{xxi}

Una vez conocidas las características del material puede establecerse la naturaleza del mismo, así como sus posibles aplicaciones

1.4.1. Microscopia electrónica de barrido

El microscopio electrónico de barrido (SEM, según sus siglas en inglés) es un instrumento que permite la observación y caracterización superficial de materiales inorgánicos y orgánicos, se puede obtener información morfológica del material analizado. A partir de él se producen distintos tipos de señales que se generan desde la muestra y se utilizan para examinar algunas de sus características.

Con él se pueden realizar estudios de los aspectos morfológicos de zonas microscópicas de los distintos materiales con los que trabajan los investigadores de la comunidad científica y las empresas privadas, además del procesamiento y análisis de las imágenes obtenidas. ^{xxii}

Aún en el mejor instrumento óptico, la resolución está limitada a la longitud de onda de la luz que se utilice, que en este caso es la luz violeta, cuya longitud de onda es de aproximadamente 400 nanómetros; por lo tanto, los detalles más pequeños que pueden resolverse, deberán estar separados no menos de esta longitud.

Una salida inmediata a esta limitante de resolución, es aprovechar el comportamiento ondulatorio de los electrones acelerados por alguna diferencia de potencial. Sea el caso, por ejemplo, de electrones acelerados en un campo de 100,000 volts que presentan comportamiento ondulatorio con una longitud de onda de 0.0037 nm, lo que en principio permitiría tener un aparato que resolviera detalles del mismo orden, lo cual es más de lo que se necesita para resolver detalles atómicos, puesto que los átomos en un sólido están separados en un orden de 0.2 nm.

En el microscopio electrónico de barrido es necesario acelerar los electrones en un campo eléctrico, para aprovechar de esta manera su comportamiento ondulatorio, lo cual se lleva a cabo en la columna del microscopio, donde se aceleran por una diferencia de potencial. Los electrones acelerados por un voltaje pequeño son utilizados para muestras muy sensibles, como podrían ser las muestras biológicas sin preparación adicional, o muestras muy aislantes.

Los altos voltajes se utilizan para muestras metálicas, ya que éstas en general no sufren daños como las biológicas, y de esta

manera se aprovecha la menor longitud de onda para tener una mejor resolución. Los electrones acelerados salen del cañón, y son enfocados por las lentes condensadora y objetiva, cuya función es reducir la imagen del filamento, de manera que incida en la muestra un haz de electrones lo más pequeño posible. Con las bobinas deflectoras se barre este fino haz de electrones sobre la muestra, punto por punto y línea por línea. Las imágenes que se obtienen con los electrones secundarios se asocian a la formación de imágenes en un televisor.

Las principales ventajas del SEM son la alta resolución ($\sim 100 \text{ \AA}$), la gran profundidad de campo que le da apariencia tridimensional a las imágenes y la sencilla preparación de las muestras.

El microscopio electrónico de barrido puede estar equipado con diversos detectores, entre los que se pueden mencionar: un detector de electrones secundarios para obtener imágenes de alta resolución SEI (Secondary Electron Image), un detector de electrones retrodispersados 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 e imágenes de distribución de elementos en superficies pulidas y no pulidas.^{xxiii}

Si se compara con un microscopio óptico, en el SEM la luz se sustituye por un haz de electrones, las lentes por electroimanes y las muestras se hacen conductoras metalizando su superficie.

1.4.1.1. Funcionamiento del microscopio.

Obtener una imagen de “baja magnificación” y con apariencia tridimensional es muy sencillo con el SEM, pero para poder tener toda la información que brinda esta técnica es necesario entender su funcionamiento y los efectos que tiene en la imagen cada variable. Una de las variables que tiene mayor control en la calidad de las imágenes es el haz de electrones.

Entonces uno de los componentes más importantes del SEM sin duda es la columna de electrones y la estación de control.^{xxiv}

La columna de control tiene una fuente de electrones así como de dos o más lentes los cuales influyen la trayectoria de los electrones enfocándolos; en la columna hay un vacío de 10^{-4} Pa el cual es alcanzado por medio de bombas de vacío; la estación de control consiste en un tubo catódico el cual muestra la pantalla, los botones y el teclado que controlan el haz de electrones.^{xxv} La fuente de la columna genera electrones con una energía en el rango de 0.1-30 keV. El tamaño del spot de un filamento de tungsteno es muy grande para producir una clara imagen a menos que los lentes sean utilizados para enfocar mucho más el haz de electrones y tener un pequeño spot en la muestra; los electrones surgen del último lente para entrar en la muestra e interactuar con ella, generando así señales las cuales son usadas para crear la imagen.^{xxvi}

La imagen escaneada es formada punto por punto, ya que el sistema de deflexión provoca que el haz de electrones se mueva por una serie de puntos muy juntos a lo largo de una línea después a lo largo de otra línea la cuál esta debajo de la primera y así sucesivamente hasta generar un “raster” sobre el

material. Simultáneamente el mismo escáner genera un “raster” similar en la pantalla.

Dos pares de resistencias deflectoras electromagnéticas son usadas para arrastrar el haz de electrones a través del material. El primer par de resistencias deflacta el haz fuera del eje óptico del microscopio el segundo par se encarga de regresar el haz al eje, al punto central del escáner.^{xxvii} La magnificación de la imagen es una razón entre la longitud del “raster” generada en la pantalla y la generada en la muestra del material.

El contraste en una imagen surge cuando las señales, generadas por la interacción que hay entre el haz de electrones y la muestra, son colectadas.

Son muchas las señales que se generan y algunas de estas pueden ser representadas en una imagen. Las señales más comunes son las provocadas por los electrones secundarios y los electrones retrodispersados, ambas señales son recolectadas cuando hay un voltaje positivo aplicado al colector de la pantalla en frente del detector, en cambio cuando el voltaje es negativo en el colector de la pantalla la señal es solamente de electrones retrodispersados debido a que con la baja energía de los electrones secundarios éstos son repelidos. Las señales tanto de electrones secundarios como retrodispersados, son señales que pueden ser colectadas y amplificadas, para ser utilizadas en la formación de una imagen en el SEM.^{xxviii}

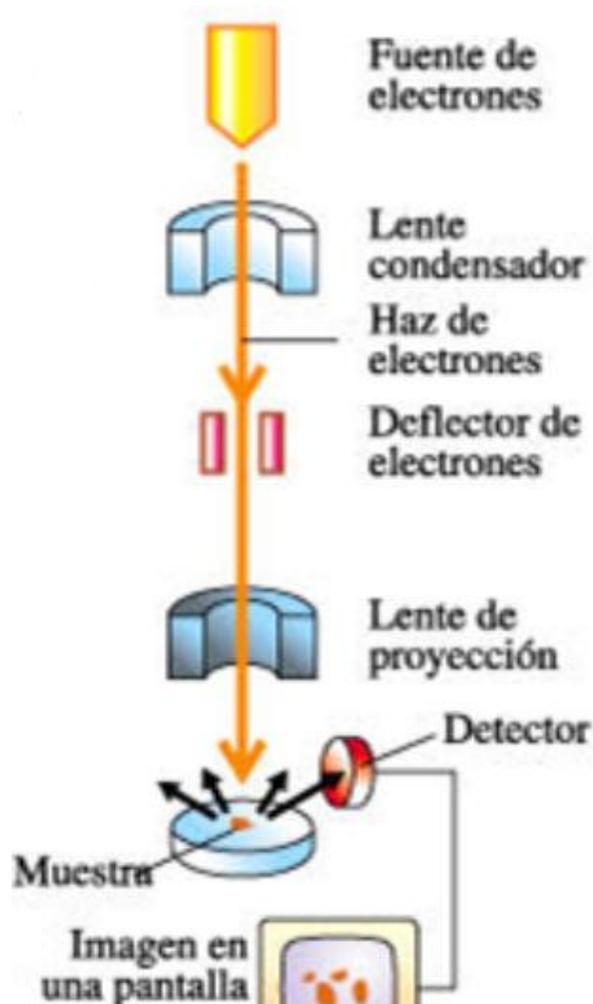


Figura 1 Esquema de funcionamiento de SEM

1.4.1.2. Modos de obtener imágenes en el SEM

Las imágenes pueden mejorar mucho entre mas información se tenga de la muestra y así poder entender su comportamiento bajo las condiciones que se encuentra. Así como lo que afecta su nitidez y las características de la visibilidad de las micrografías, todo esto depende de cuatro parámetros:

- **Tamaño de la zona de escaneo de los electrones (spot size) d_p :** Es el diámetro del haz de electrones que llega a la superficie de la muestra

- **Cantidad de corriente en la zona de escaneo i_p :** Es la corriente (energía) que incide en la muestra y genera varias señales para la imagen.
- **Ángulo de convergencia α_p :** Es el medio ángulo del cono que forman los electrones al convergir en la muestra. Este ángulo es utilizado cuando se trata de especificar donde converge el haz de electrones
- **Voltaje del haz de electrones V_0 (kV):** Es la aceleración de electrones desde el filamento.

Estos parámetros afectan la imagen en cuanto a la resolución, la el modo de alta y baja energía, el enfoque.

A. Modo de alta energía

Para tener una mejor visibilidad y calidad en las imágenes es necesario tener una gran cantidad de energía. Una gran energía también es necesaria para realizar exitosamente hacer un microanálisis de rayos- X, debido a que de todos los electrones emitidos solo una parte es utilizada en este análisis.

B. Modo de baja energía

Cuando hay un bajo voltaje, la interacción del haz de electrones con la muestra es reducida a regiones que están muy cerca a la superficie, esto sirve cuando una muestra tiene muchos detalles a estudiar en la superficie.^{xxix}

1.4.2. Microscopia electrónica de transmisión

Un microscopio electrónico de transmisión (TEM, según sus siglas en inglés) es un microscopio que utiliza un haz de electrones para visualizar un objeto, lo característico de este microscopio

es el uso de una muestra ultrafina y que la imagen se obtenga de los electrones que atraviesan la muestra.

El microscopio electrónico de transmisión emite un haz de electrones dirigido hacia el objeto que se desea aumentar. Una parte de los electrones rebotan o son absorbidos por el objeto y otros lo atraviesan formando una imagen aumentada de la muestra.

Proporciona información sobre su morfología, estructura cristalina y defectos, así como las fases cristalinas, la composición y microestructura magnética, esto mediante una combinación de imágenes ópticas de electrones y la difracción de estos. La compensación de esta amplia gama de información estructural y de alta resolución es el desafío de producir muestras muy delgadas para la transmisión de electrones.

Es una técnica cuyo fundamento es la óptica electrónica, consta de un haz de electrones de densidad de corriente uniforme que atraviesa una muestra o espécimen y la proyecta mediante una sombra de detalles finos en una pantalla fosforescente con propiedades de emisión de luz.

El haz tiene una energía dentro del rango de 100 a 200 KeV y los electrones inciden como paquetes de ondas sobre los átomos de esta muestra, parte de estos electrones rebotan o son absorbidos por el objeto y otros lo atraviesan formando la imagen aumentada de este.

Cada punto leído de la muestra corresponde a un pixel en un monitor de televisión, cuando mayor sea el número de electrones contados por el dispositivo mayor será el brillo del

pixel en la pantalla. A medida que el haz de electrones barre la muestra se presenta toda la imagen de la misma en el monitor.

1.4.2.1. Antecedentes

El microscopio electrónico de transmisión fue el primer tipo de microscopio electrónico desarrollado entre 1931 y 1933 en Alemania por el físico Ernst Ruska y el ingeniero eléctrico Max Knoll.

El primer microscopio electrónico de transmisión comercial fue el metropolitano Vickers EM1, pero este no fue un muy buen trabajo ni de regular producción, en realidad ya comercialmente fue iniciado por Siemens y Halske en Alemania en 1939^{xxx}

Con el impulso de éste se llegó al territorio celular desconocido hasta el nivel del nanómetro, pero por el escaso poder de penetración del haz de electrones se hizo necesario el desarrollo de técnicas que dejaran las muestras a examinar de extraordinaria finura (una millonésima de centímetro) y que su examen se realizara bajo intenso vacío. Además de la construcción de instrumentos necesarios para reducir las muestras a cortes ultra finos.

1.4.2.2. Componentes

El sistema óptico-electrónico del microscopio electrónico de transmisión está constituido por las siguientes partes:

- El **cañón de electrones**, es la fuente emisora del haz de electrones. Se encuentra ubicado en la parte superior de la columna. Está constituido por un filamento (cátodo), un cilindro con una apertura central, llamado cilindro de

Wehnelt que rodea al filamento y tiene un potencial ligeramente más negativo que éste. El ánodo se encuentra por debajo del cilindro de Wehnelt.

- El **filamento** es calentado por el pasaje de corriente (alrededor de 2800 K). Los electrones emitidos termoiónicamente por el cátodo son acelerados hacia el ánodo, pasan por la apertura circular central de éste y un haz de alta energía es emitido hacia la columna del microscopio.
- El **sistema de lentes** está formado por lentes condensadoras, objetivo, intermedia y proyectora. Las lentes condensadoras, en los microscopios más modernos son dos; la primera, proyecta la imagen punto de entrecruzamiento demagnificada (spot size), mientras que la segunda controla su diámetro y el ángulo de convergencia en que incide sobre la muestra, limita al haz que incide sobre la muestra.
 - La *lente objetivo* forma la primera imagen, localizada debajo del espécimen. Es considerada el componente más importante del microscopio electrónico. Cualquier defecto en ésta, será magnificado y transmitido al resto del sistema óptico. Por lo tanto, de ella dependen, en gran medida, la resolución final y la corrección de las aberraciones.
 - Las *lentes intermedia* y *proyectora* son las encargadas de amplificar la imagen dada por la lente objetivo y proyectarla sobre la pantalla fluorescente.
- La **pantalla** del microscopio electrónico de transmisión está recubierta por una pintura de tungsteno, que fluoresce cuando es bombardeada por electrones, generando una imagen en el rango de las longitudes de onda del visible.

Cada uno de los componentes se encuentran ensamblados dentro de una columna vertical, las condiciones ahí dentro son alto vacío.^{xxxi}



Figura 2. Esquema de funcionamiento de TEM

1.4.2.3. Aplicaciones

El microscopio electrónico de transmisión tiene sus principales usos en la metalurgia y ciencias biológicas, se utiliza para caracterizar la microestructura de los materiales con una resolución espacial muy alta.

Entre las aplicaciones del TEM para el estudio de materiales no-biológicos y biológicos podemos nombrar:

- Determinación de estructura cristalina en minerales, metales, etc.
- Estudio de catalizadores.
- Determinación de impurezas, precipitados, etc.
- Identificación de bordes de grano e interfaces en metales.
- Estudio de fases y zonas cristalinas en polímeros.
- Determinación de tamaño de partícula en catalizadores, minerales, etc.
- Identificación de planos cristalinos.
- Cambios estructurales de materiales sometidos a diferentes tratamientos térmicos.
- Realización de estudios de histoquímica para identificar compuestos específicos.
- Estudios de ultraestructura de tejidos vegetales y animales.
- Reconocimiento de virus.
- Estudios de citoquímica.
- Estudios de estructuras moleculares.

1.4.2.4. **Ventajas**

- Proporciona resultados muy precisos de amplia resolución y magnificación ya que son mucho mayores que las de un microscopio convencional.
- Se puede ampliar la imagen hasta 100, 000 veces, permitiendo ver cuestiones de hasta de bajo de 0.5 nm
- Se obtiene un patrón de difracción de un área específica tan pequeñas como 100 nanómetros de diámetro. ^{xxxii}

1.4.2.5. Desventajas

Los elevados costos de los equipos y la debida adecuación de una infraestructura para el buen funcionamiento hacen que esta técnica, se convierten en acceso de investigadores privilegiados, los costos de reactivos también dan un factor decisivo para la elección de esta técnica.

La técnica de preparación de las muestras es un tanto compleja ya que cumple con protocolos establecidos, pero son vulnerables y variados al tipo de investigación que se realice, contando más con la experiencia del investigador.

La complejidad de los equipos, lo hacen susceptibles a la descalibración. Nuevamente encontrar las condiciones óptimas requiere de un proceso tedioso y prolongado.

Las imágenes obtenidas son monocromáticas y en 2D, cuando en realidad las muestra está en 3D

En algunos casos, un tratamiento posterior mediante análisis de imágenes con un software especializado.

Las muestras necesariamente deben ser planas, prácticamente, se podría decir que deben ser transparentes para los electrones.^{xxxiii}

CAPITULO II:

DESARROLLO

EXPERIMENTAL

2.1. Materiales

Para la obtención de las nanopartículas de plata se hizo uso de una placa de plata pura (99.99 %) de 2.5 cm de diámetro marca J.K. Lesker.

En cuanto a la solución de nanopartículas de plata, se utilizaron dos solventes los cuales fueron seleccionados de acuerdo a una de las características del proyecto, que no dañaran al ambiente, dichos disolventes son Etanol puro, grado reactivo de la marca Sigma Aldrich y Agua destilada.

Para el soporte de las nanopartículas de plata se utilizó hilo de sutura de seda, de la marca Mersilk (Seda trenzada) Ethicon.



Figura 3 Hilo de seda para sutura comercial

2.2. Obtención de nanopartículas de plata

Las nanopartículas de plata fueron obtenidas por el método físico de ablación láser en líquidos.

El láser que se utilizó para la ablación es marca Continuum, modelo Minilite II.

Para la utilización de esta técnica se manejaron como disolventes al agua y etanol considerando como requisito el que no fueran dañinos para el medio ambiente, es decir obtener las nanopartículas de manera ecológica.

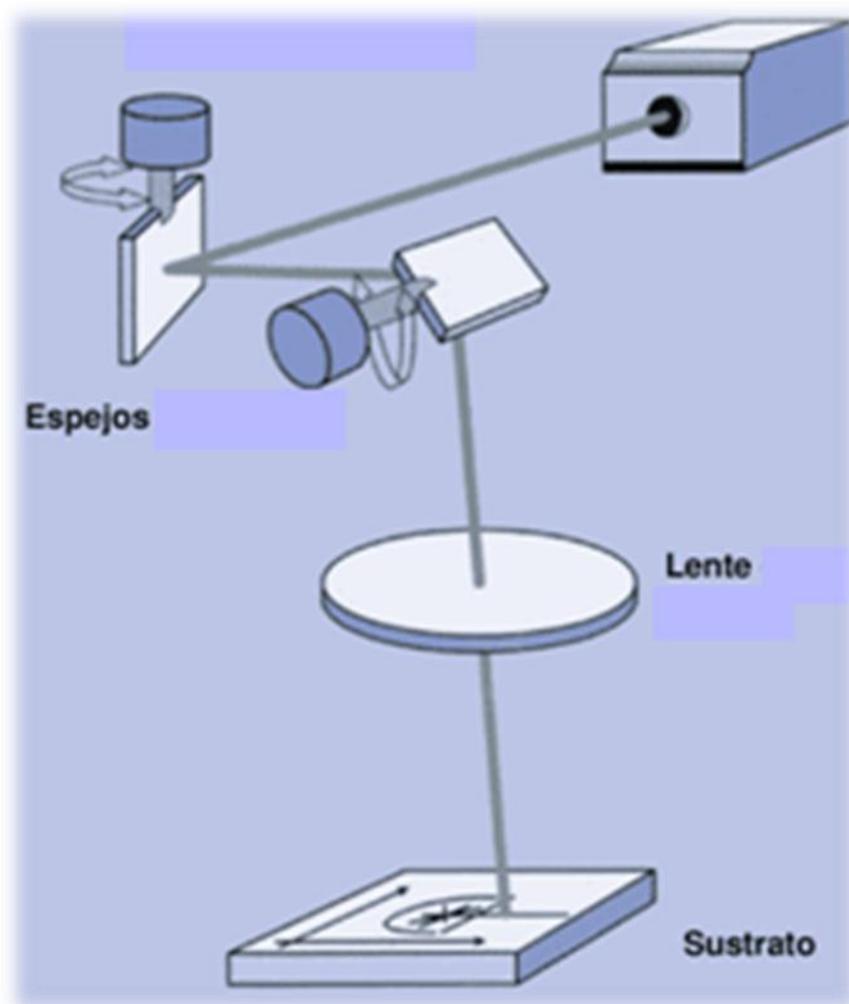


Figura 4 Esquema de funcionamiento de ablación láser

Los parámetros a los que fue operado el láser, para llevar a cabo la ablación láser, la energía del rayo láser fue mantenida en 25 mJ, en cuanto las condiciones de tiempo de ablación se

hizo a diferentes tiempos los cuales fueron: 10, 15 y 20 minutos; en cuanto a la frecuencia del laser, se manejaron 5, 10 y 15 pulsos por segundo, con el fin de encontrar las condiciones adecuadas para la obtención de nanopartículas estables y con homogeneidad en tamaño teniendo como requisito no superar los 50nm.

Por ende se estudiaron los efectos en las características de las nanopartículas de plata de cada una de las siguientes variables: tiempo de ablación, frecuencia de pulso láser y tipo de disolvente.

El arreglo de lentes y espejos utilizados fue siempre buscando la mayor densidad de energía en la superficie del blanco de plata, para la obtención de más material en escala nanométrica.

Una vez hecho el arreglo de lentes y fijados los parámetros de operación seleccionados en cada prueba, se colocaron 10mL del disolvente (agua o etanol) en un vaso de precipitado en donde después se introdujo el blanco de plata, para posteriormente iniciar la ablación láser, y así sintetizar las nanopartículas de plata.

2.3. Caracterización de nanopartículas de plata

Las nanopartículas de plata preparadas bajo las distintas condiciones por medio de ablación láser como se explica en la sección anterior, fueron observadas en el microscopio electrónico de transmisión (TEM, según sus siglas en inglés) marca JEOL modelo JEM-2100, a través de esta técnica de caracterización se distinguió que las nanopartículas eran de forma circular en su mayoría, se logró visualizar la cantidad de

nanopartículas de plata obtenidas, el tamaño y la forma en que estaban distribuidas las nanopartículas de plata.



Figura 5 TEM marca JEOL modelo JEM-2100

2.4. Caracterización del hilo de sutura de seda.

Se recortó un trozo de hilo de sutura de seda, de 0.5 cm de longitud, dicha muestra se preparó para ser observado en el microscopio electrónico de barrido (SEM, según sus siglas en inglés).



Figura 6 SEM marca JEOL modelo JSM-6510LV

Una vez introducido el trozo, de hilo de sutura de seda, al equipo se lograron visualizar los múltiples filamentos que lo componen así como su estructura trenzada, lo cual fue importante conocer ya que es el área en la que posteriormente fueron soportadas las nanopartículas de plata.

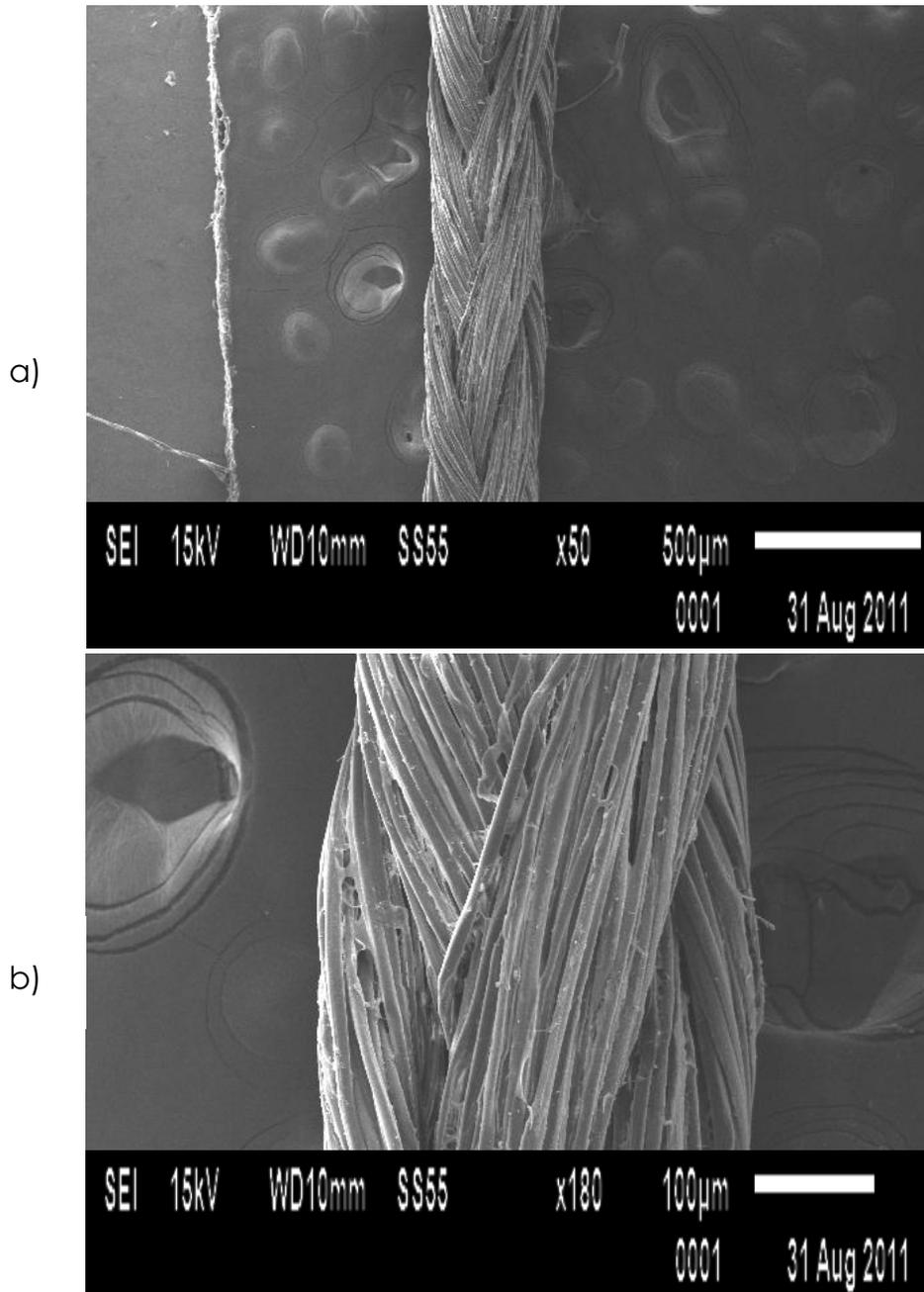


Figura 11 Micrografías de la estructura del hilo de seda a diferentes magnificaciones en el SEM: a) 50x b) 180x

2.5. Soporte de nanopartículas de plata en hilo de sutura de seda.

Una vez obtenida la solución de nanopartículas de plata en cada uno de los disolventes y bajo las distintas condiciones de ablación láser, se seleccionaron las soluciones de nanopartículas de plata más estables, y de tamaño uniforme.

Las condiciones que fueron seleccionadas para la obtención de las nanopartículas de plata, en agua (A) y etanol (E), se muestran en la tabla 1.

ID	Disolvente	Tiempo de ablación [minutos]	Frecuencia del laser [Hz]	Modo de soporte
E1	Etanol	5	10	In Situ
E2	Etanol	5	10	Inmersión
A1	Agua	5	10	In situ
A2	Agua	5	10	Inmersión

Tabla 1 Condiciones seleccionada para el soporte de nanopartículas

Una vez seleccionadas las condiciones se preparó el hilo de sutura, recortando trozos de hilo de sutura de seda, de aproximadamente 2.0 cm de longitud.

Con el fin de hallar una manera en la se adhiriera una gran cantidad de nanopartículas de plata al hilo, se decidió que para el soporte de las nanopartículas de plata en el hilo de sutura, se decidió hacerlo de dos maneras, las cuales están enlistadas a continuación:

A. Inmersión: En esta primer opción para el soporte de las nanopartículas de plata, se sumergió uno de los trozos preparados de hilo de sutura en cada una de las

soluciones preparadas con anterioridad bajo las condiciones seleccionadas (tabla 1) y se aseguró que el hilo quedara empapado de la solución a través de una vigorosa agitación, el hilo permaneció en este estado alrededor de una semana para posteriormente ser caracterizado el hilo con las nanopartículas de plata soportadas.

B. *In situ*: En segundo lugar se buscó soportar las nanopartículas de plata al mismo tiempo que estas eran sintetizadas, es decir durante la ablación laser. Se introdujo el trozo de hilo de sutura preparado en el vaso de precipitado donde se encuentra el disolvente y el blanco de plata para iniciar el proceso de ablación (*como se explica en la sección 2.2*), terminado el tiempo de ablación el hilo se mantenía sumergido en la solución de nanopartículas de plata por una semana para a continuación ser caracterizado el hilo con las nanopartículas de plata soportadas.

CAPITULO III:

RESULTADOS Y

ANÁLISIS DE

RESULTADOS

3.1 Obtención de nanopartículas de plata en agua como disolvente

Una de las variables importantes a considerar en la síntesis de las nanopartículas de plata es el disolvente.

En este apartado se analizarán los resultados obtenidos en las soluciones preparadas con *agua* como disolvente.

Siendo entonces esta la constante, mientras que el tiempo de ablación y frecuencia del láser son variados en cada muestra, observándose así los efectos de las variables en la obtención de las nanopartículas de plata.

3.1.1 Efectos del tiempo de ablación en la síntesis de nanopartículas de plata.

En esta sección se analizará comportamiento de las nanopartículas de plata de acuerdo a los cambios en el tiempo de ablación.

Manteniéndose constante la frecuencia del láser en 15 pulsos por segundo, de este modo se hicieron dos pruebas (con el fin de verificar la repetitividad de la prueba) para cada uno de los siguientes tiempos: 10, 15 y 20 minutos.

Una vez terminada la ablación laser, se observó el tamaño de las nanopartículas de plata obtenidas en cada prueba a través del TEM.

La medición del diámetro de las nanopartículas de plata fue hecha en las micrografías, por medio de un programa llamado Image J^{xxxiv}, que permite el procesamiento digital de imágenes, finalmente se contabilizó el número de nanopartículas obtenidas en cada rango de nm., para visualizar la

polidispersidad de las nanopartículas en cada tiempo de ablación.

Para un **tiempo de ablación de 10 minutos**, se reunieron los datos del diámetro de las nanopartículas de plata y se representaron dichos datos en el *Grafico 1*.

Se logra observar una curva con sesgo hacia la izquierda, el cual tiene un vasto rango desde los 6 nm hasta los 22 nm. de diámetro de las nanopartículas de plata.

Teniendo así en estas condiciones de tiempo una amplia polidispersidad de tamaño en las nanopartículas obtenidas. El tamaño promedio de las nanopartículas de plata es de 14.7 nm.

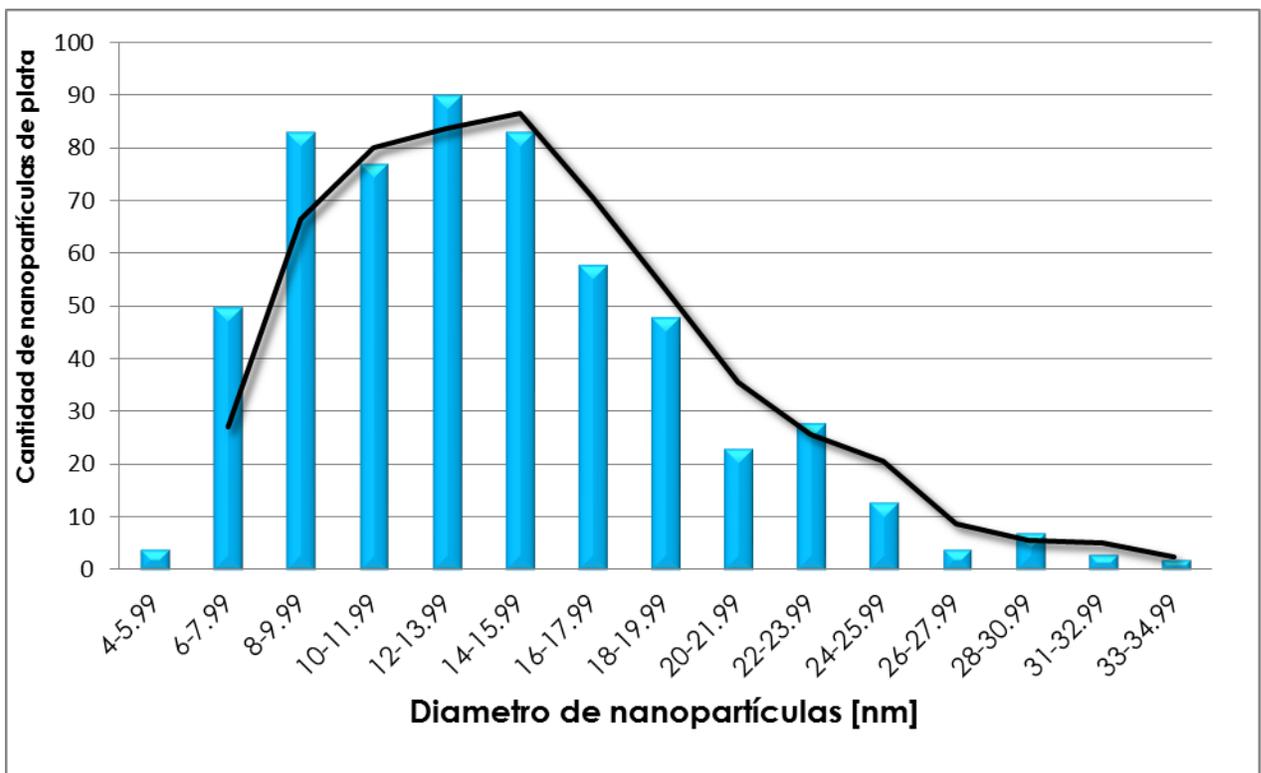


Grafico 1 Distribución del tamaño de las nanopartículas de plata en un tiempo de ablación de 10 min

A continuación se muestran en la figura 12, un par de micrografías de las nanopartículas obtenidas en esta prueba, donde el tiempo de ablación fue de 10 minutos.

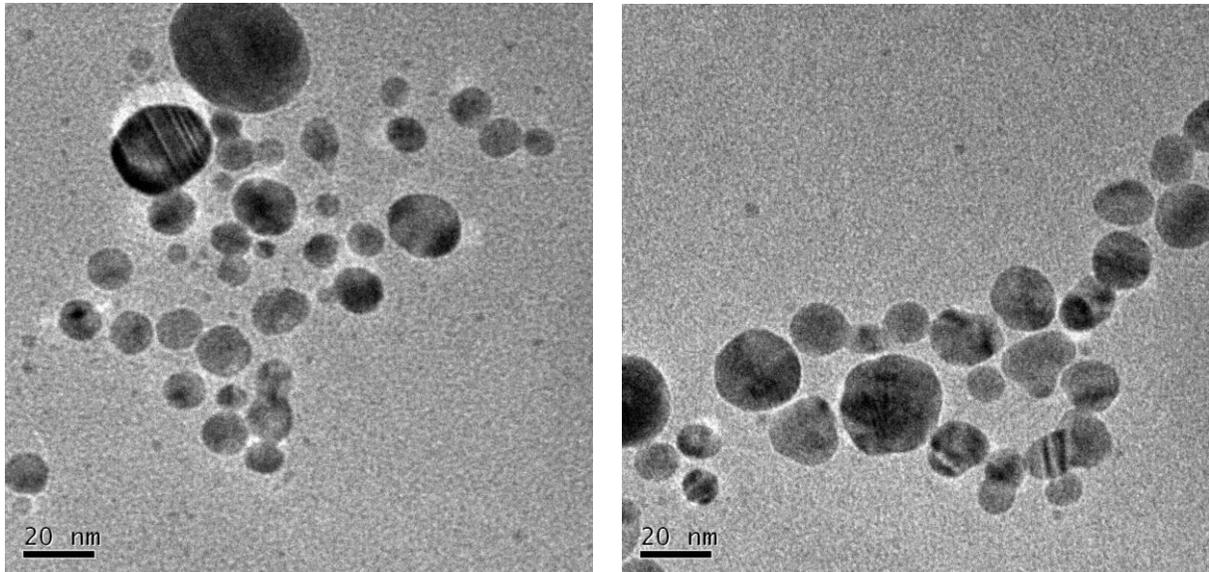


Figura 7 Micrografías de microscopio electrónico de transmisión, de las nanopartículas de plata obtenidas con tiempo de ablación 10 minutos

Para un **tiempo de ablación de 15 minutos**, de igual modo se reunieron los datos del diámetro de las nanopartículas de plata y se representaron dichos datos en el *Grafico 2*.

En el histograma es posible observar una curva con sesgo hacia la izquierda nuevamente sin embargo es menor que en el tiempo de ablación de 10 min. El grueso de tamaños de las nanopartículas va desde 6 nm a 18 nm.

El tamaño promedio de las nanopartículas de plata es de 15.4 nm.

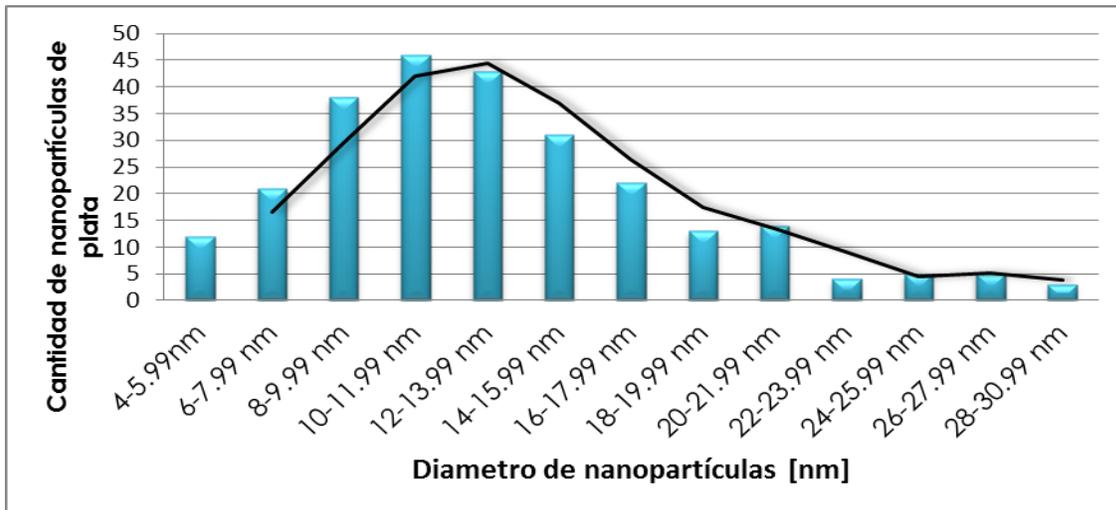


Gráfico 2 Distribución del tamaño de las nanopartículas de plata en un tiempo de ablación de 15 min

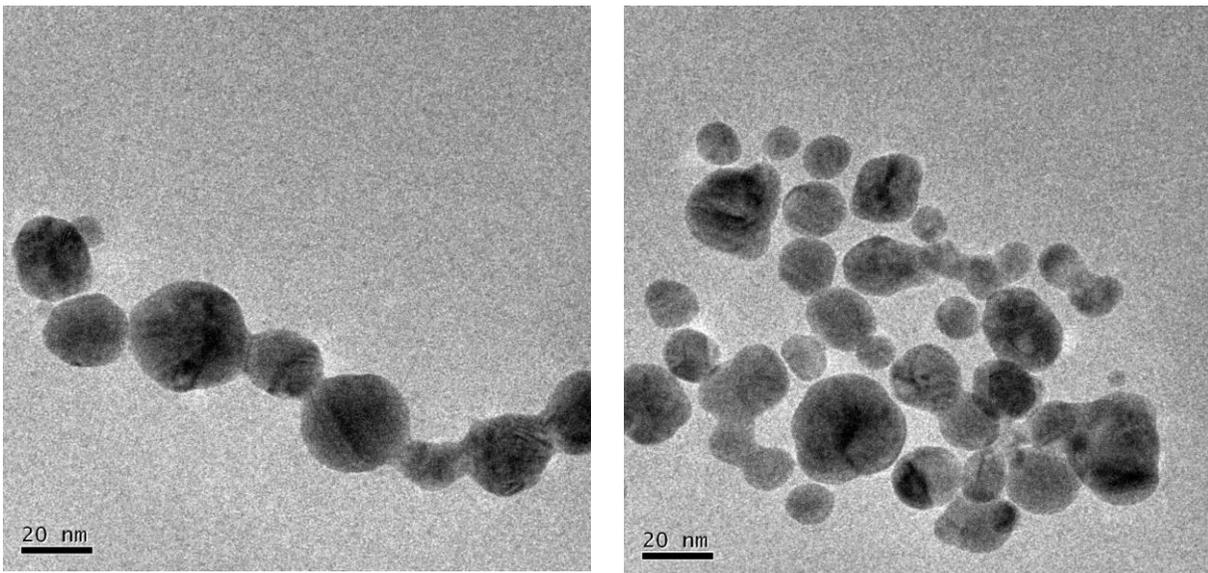


Figura 8 Micrografías de microscopio electrónico de transmisión, de las nanopartículas de plata obtenidas con tiempo de ablación 15 minutos

Para un tiempo de ablación de **20 minutos**, se reunieron los datos del diámetro de las nanopartículas de plata y se representaron dichos datos en el *Gráfico 3*.

Se observa una curva sin comportamiento constante, además de que el rango total de las nanopartículas es mayor a los anteriores tiempos y va desde los 4 nm hasta los 33 nm, lo que representa que en este tiempo de ablación hay mucha más polidispersidad que en las dos pruebas anteriores. El tamaño promedio de las nanopartículas de plata es de 16.71 nm.

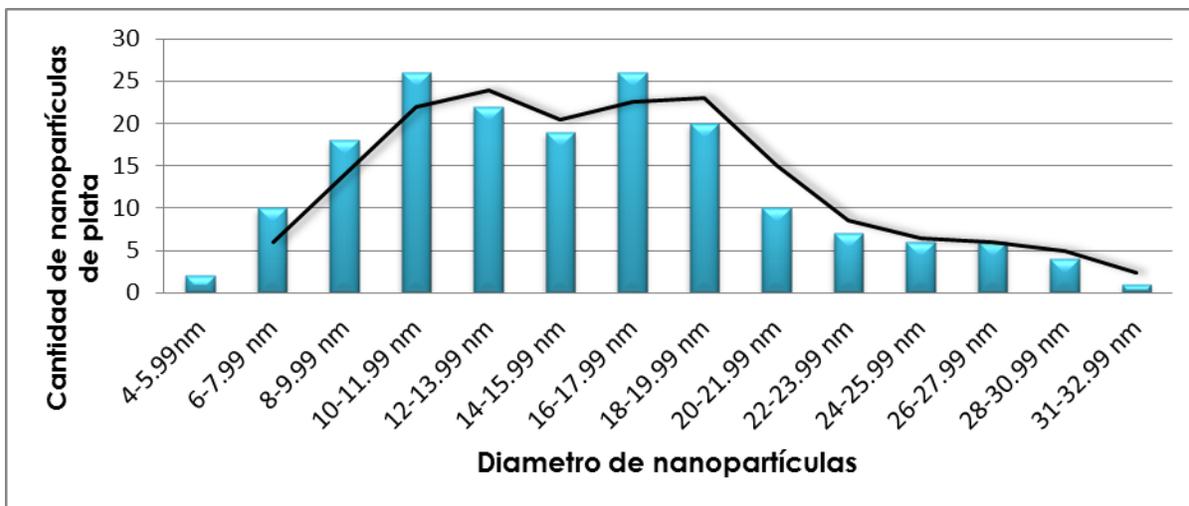


Gráfico 3 Distribución del tamaño de las nanopartículas de plata en un tiempo de ablación de 20 minutos

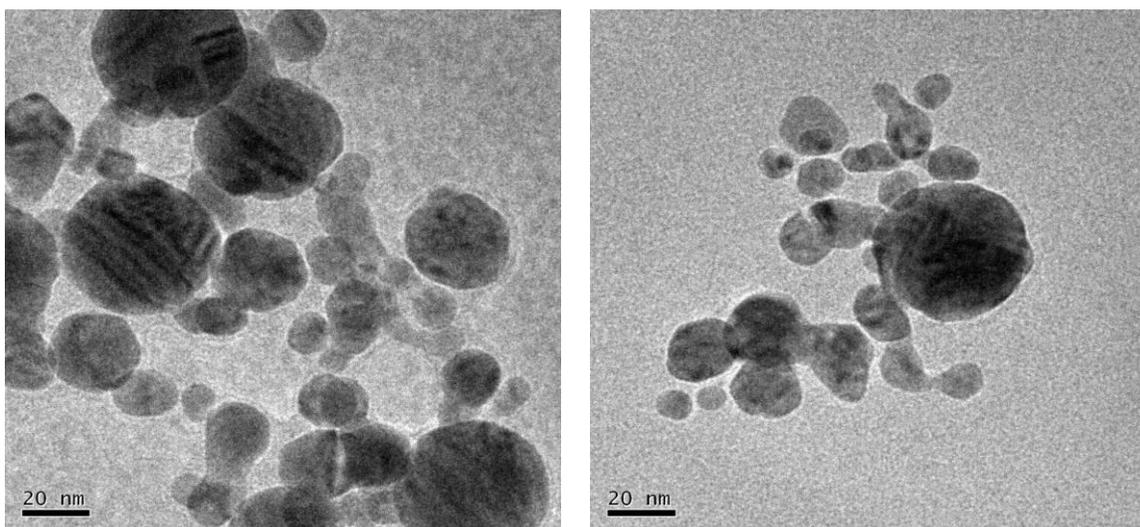


Figura 9 Micrografías de microscopio electrónico de transmisión, de las nanopartículas obtenidas con tiempo de ablación de 20 minutos

Se logró observar y analizar que el tiempo de ablación si afecta a la polidispersidad del tamaño de las nanopartículas, sin embargo el tamaño promedio de las nanopartículas se ve muy poco afectado y nunca se excede el tamaño objetivo de 50 nm, por ende tanto el tiempo de ablación de 10 minutos como el de 15 minutos podrían ser elegidos, debido a que existe una menor polidispersidad en el diámetro de las nanopartículas de plata obtenidas.

3.1.2 Efectos de la frecuencia del láser en la síntesis de nanopartículas de plata

La cantidad de pulsos por segundo emitidos por el láser, y que ablacionarán el blanco de plata muy probablemente está relacionado con la cantidad de material desprendido lo que quiere decir que a su vez se verá reflejado en el número de nanopartículas de plata obtenidas, por esta razón la frecuencia fue una variable a considerar.

En el estudio de la frecuencia del láser se mantuvo al tiempo de ablación constante en 10 minutos.

En un principio se ablacionó el material con 5 pulsos por segundo, una frecuencia menor a las pruebas anteriores; lo que se observa en el grafico 4 de la distribución del tamaño de nanopartículas de plata, tiene de igual modo un sesgo a la izquierda sólo que en este caso se obtuvieron nanopartículas de hasta solo 2 nm.

El grueso de la curva es de 4 a 12 nm. El tamaño promedio de las nanopartículas de plata es de 10.2 nm.

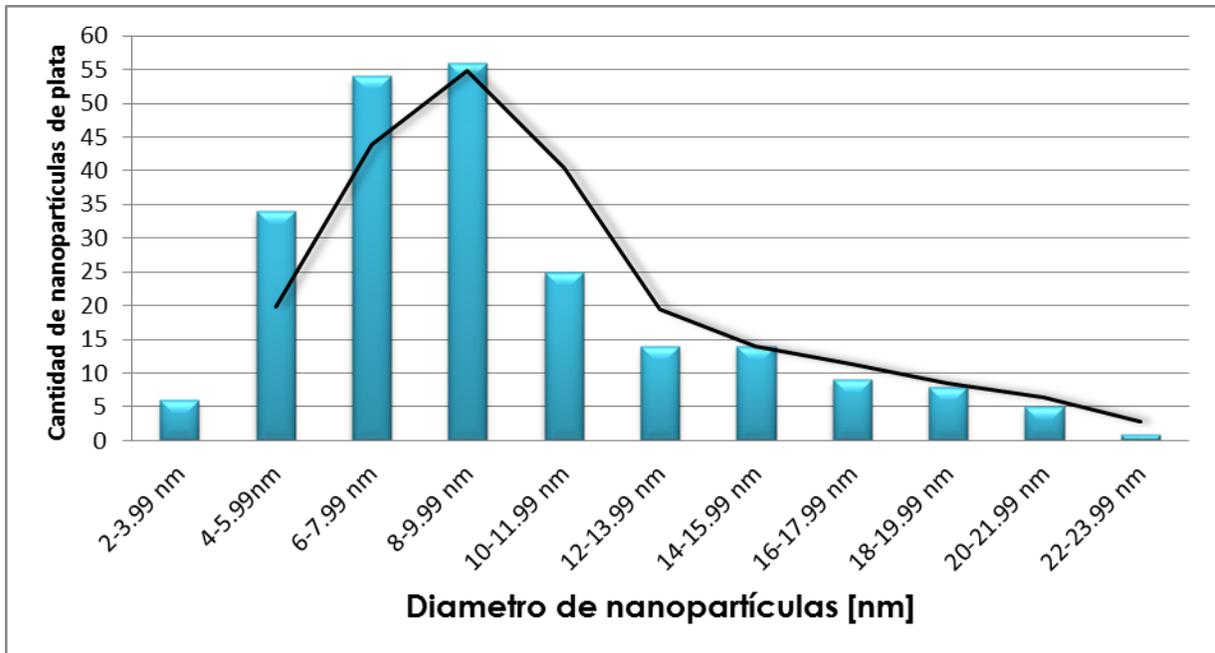


Grafico 4 Distribución del tamaño de las nanopartículas de plata con una frecuencia de 5 pulsos por segundo

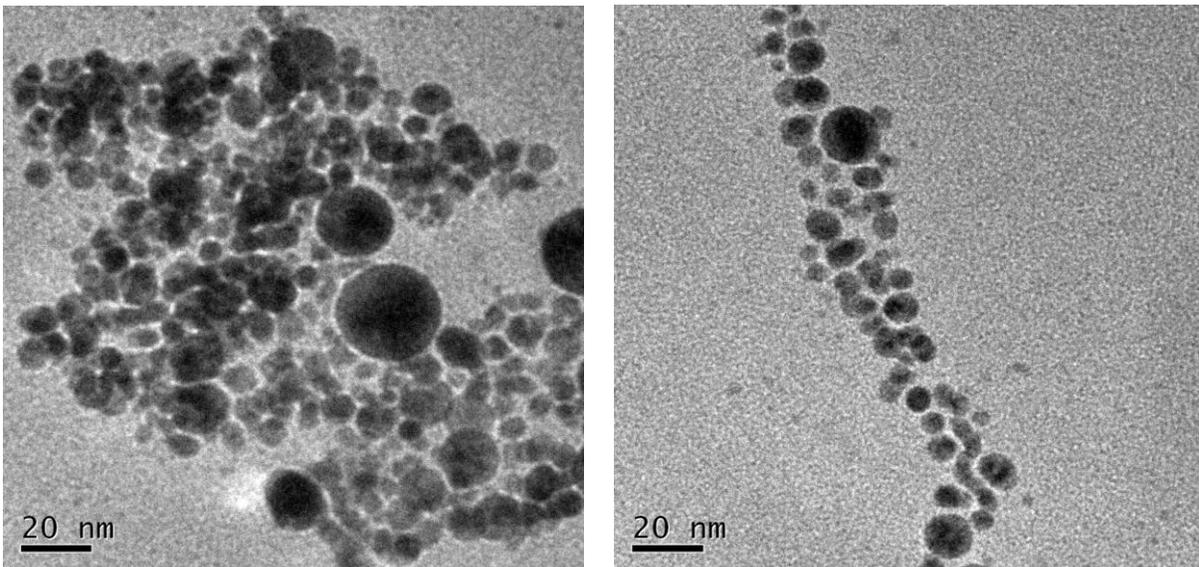


Figura 10 Micrografías de microscopio electrónico de transmisión, de las nanopartículas de plata obtenidas con 5 pulsos por segundo

En una segunda prueba el material fue ablacionado por 10 pulsos por segundo; lo que se observa en el grafico 5 de la distribución del tamaño de las nanopartículas de plata, es que nuevamente hay un sesgo a la izquierda pero más pronunciado, y con un rango de tamaños menor a la prueba

anterior, de sólo 2 a 10 nm, y el tamaño promedio de las nanopartículas de plata es de 8.9 nm.

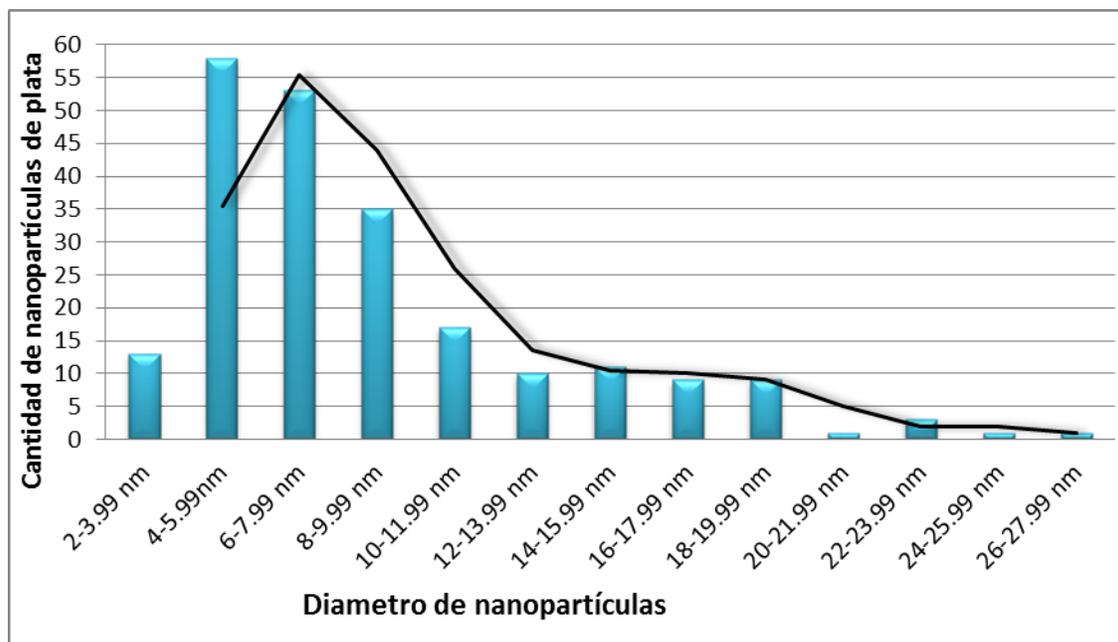


Grafico 5 Distribución del tamaño de las nanopartículas con una frecuencia de 10 pulsos por segundo

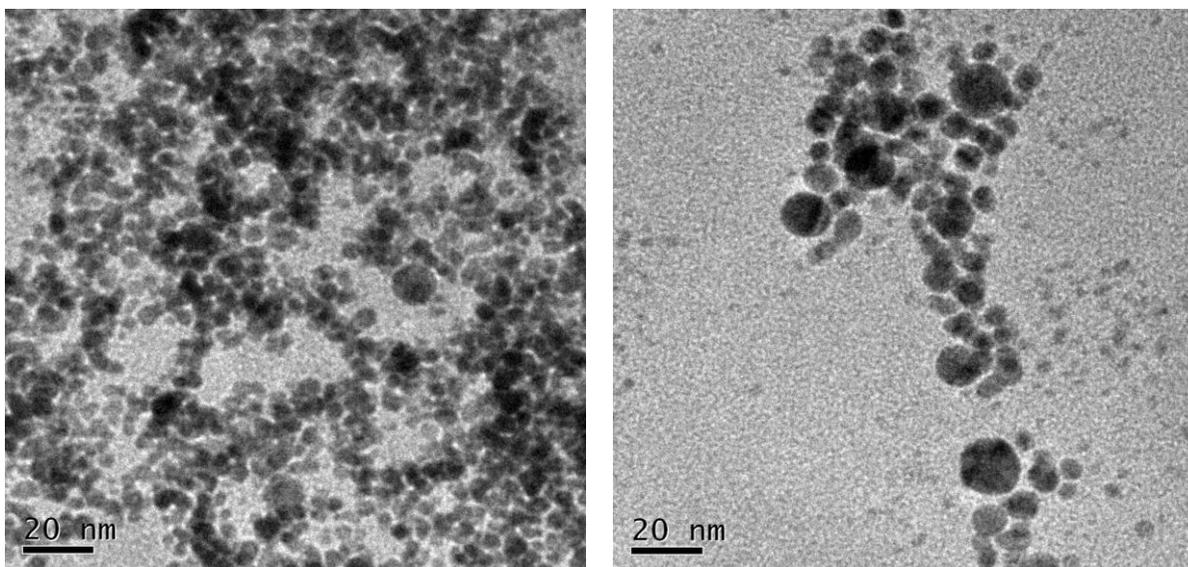


Figura 11 Micrografías de microscopio electrónico de transmisión, de las nanopartículas de plata obtenidas con 10 pulsos por segundo

La última variación en la frecuencia del láser fue de 15 pulsos por segundo. La curva del tamaño de las nanopartículas obtenidas con una frecuencia de 15 pulsos (Grafico 6), es más

parecida a un comportamiento estándar, siendo estadísticamente el mejor comportamiento sin embargo el rango en el que se obtuvo la mayoría de las nanopartículas de plata es amplio desde 8 a 20 nm, lo que representa una mayor polidispersidad.

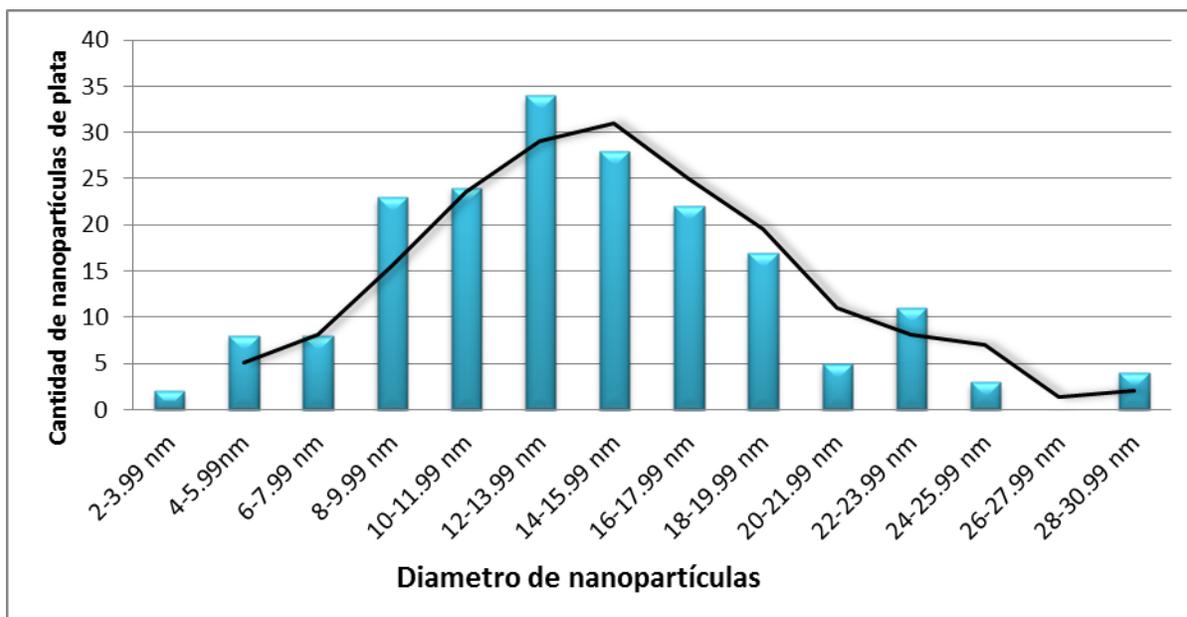


Grafico 6 Distribución del tamaño de las nanopartículas con una frecuencia de 15 pulsos por segundo

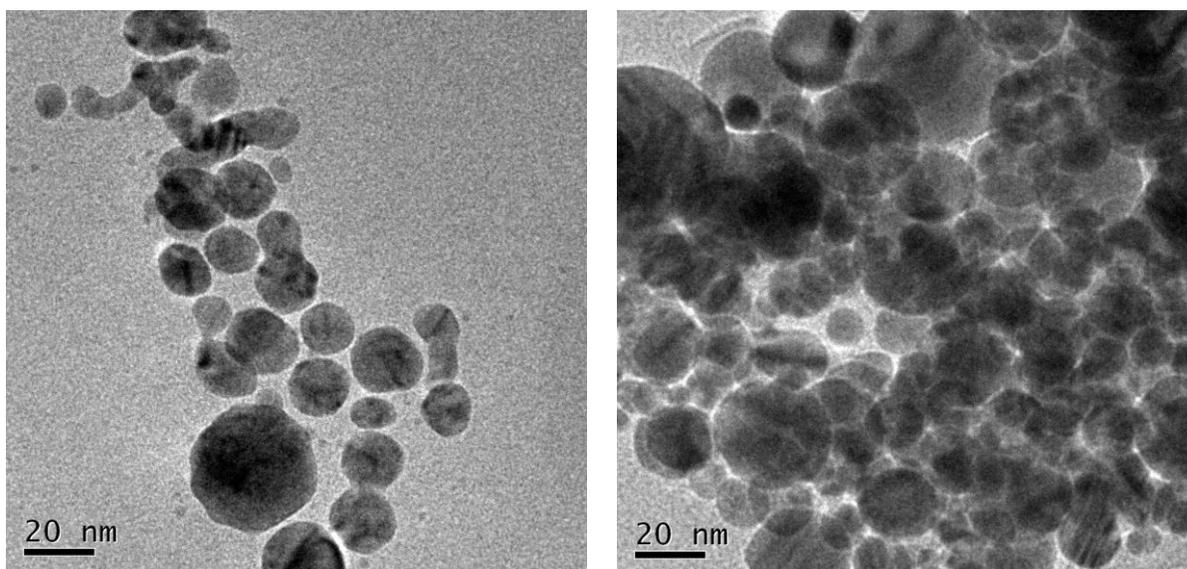


Figura 12 Micrografías de microscopio electrónico de transmisión, de las nanopartículas de plata obtenidas con 15 pulsos por segundo

Como se puede ver en la figura 17, hay un gran número de nanopartículas de plata obtenidas, lo que de cierto modo puede resolver lo descrito al inicio, es decir que entre mayor sea el número de pulso ablacionando el blanco más material será desprendido.

Sin embargo al igual que el análisis del tiempo de ablación, el tamaño de las nanopartículas no se ve afectado de una forma representativa, no parece haber una gran influencia de la frecuencia en el tamaño de las nanopartículas de plata, sólo se observó una relación inversamente proporcional entre el tamaño de las nanopartículas y el número de pulsos.

3.2 Obtención de nanopartículas de plata en etanol puro como disolvente

El etanol es el la otra opción elegida para ser usado como disolvente, debido a que como ya se había mencionado que al igual que el agua no daña al medio ambiente.

Entonces en toda esta sección de resultados se utilizó etanol como disolvente, siendo la constante mientras se analizaron los mismos parámetros experimentales que en la sección anterior, tiempo de ablación y frecuencia del láser.

3.2.1 Efectos del tiempo de ablación en la síntesis de nanopartículas de plata

Para observar la influencia del tiempo de ablación, la frecuencia del láser se mantuvo constante en 15 pulsos por segundo.

En un tiempo de ablación de **10 minutos**, después de la recopilación de datos y representación en el grafico 7, se logra

observar una curva sin comportamiento constante y se puede ver que la curva cuenta con dos puntos máximos, además de una gran polidispersidad en el tamaño de las nanopartículas de plata. Cabe mencionar que la forma de las partículas de plata obtenidas no fue esférica como en el caso del agua. El tamaño promedio de las nanopartículas de plata es 14.8 nm.

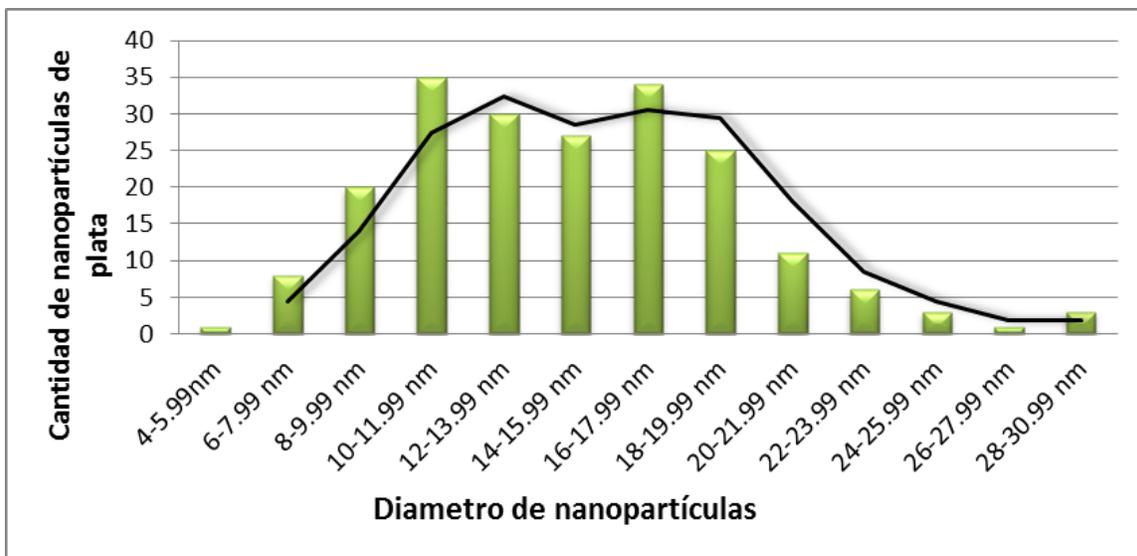


Grafico 7 Distribución del tamaño de las nanopartículas de plata en un tiempo de ablación de 10 min

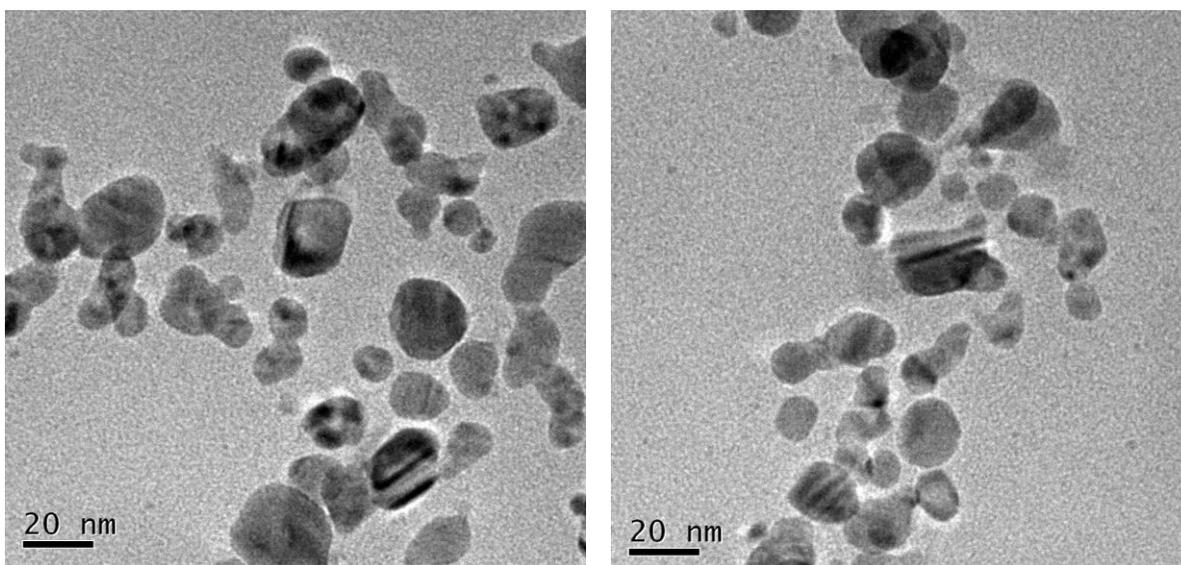


Figura 13 Micrografías de microscopio electrónico de transmisión, de las nanopartículas de plata obtenidas con tiempo de ablación de 10 min

Para un tiempo de ablación de **15 minutos**, se logra observar en el Grafico 8 una curva muy similar a la anterior, es decir sin un comportamiento predecible, pero incluso con una mucho mayor polidispersidad ya que las nanopartículas obtenidas están en el rango de 2 a 65 nm, llegando así incluso a superar el tamaño objetivo de 50 nm. El tamaño promedio de las nanopartículas de plata es 23.7 nm.

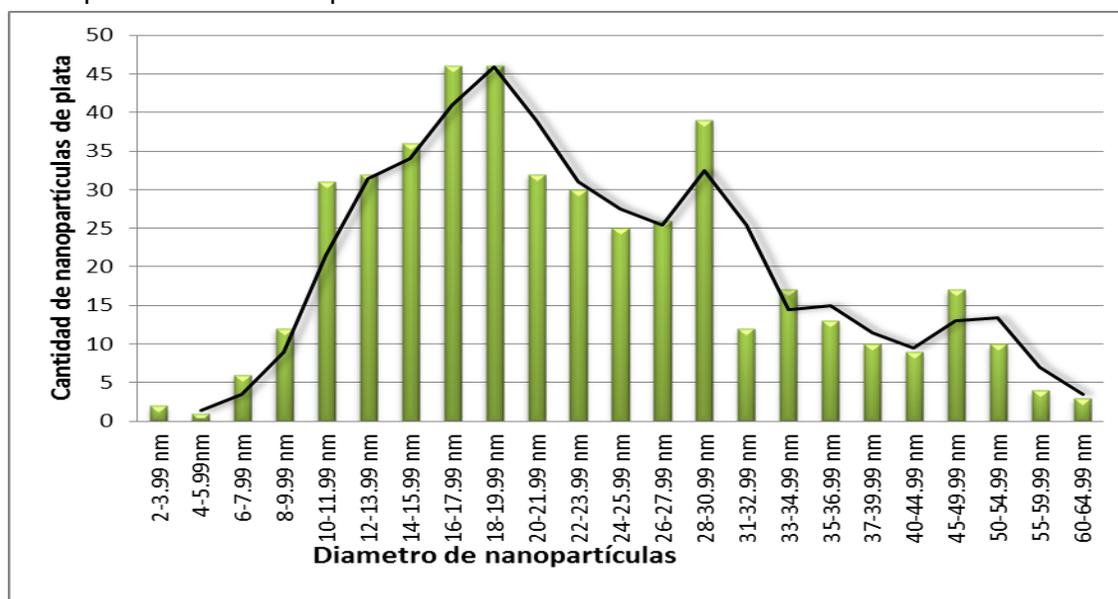


Grafico 8 Distribución del tamaño de las nanopartículas en un tiempo de ablación de 15 min

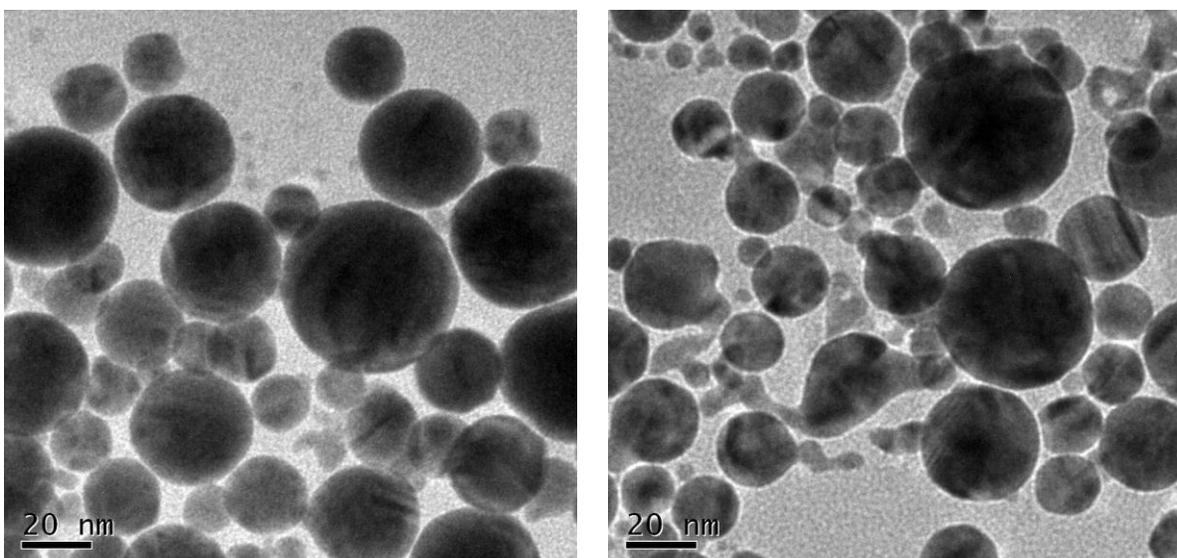


Figura 14 Micrografías de microscopio electrónico de transmisión, de las nanopartículas de plata obtenidas con tiempo de ablación de 15 min

En el tiempo de ablación de **20 minutos** se obtuvieron los datos de las nanopartículas de plata, representados en el Grafico 9 se puede observar una curva con un ligero sesgo a la izquierda, en donde el grueso de las nanopartículas tiene como tamaño desde los 8 a 22 nm. El tamaño promedio de las nanopartículas de plata es de 15.5 nm.

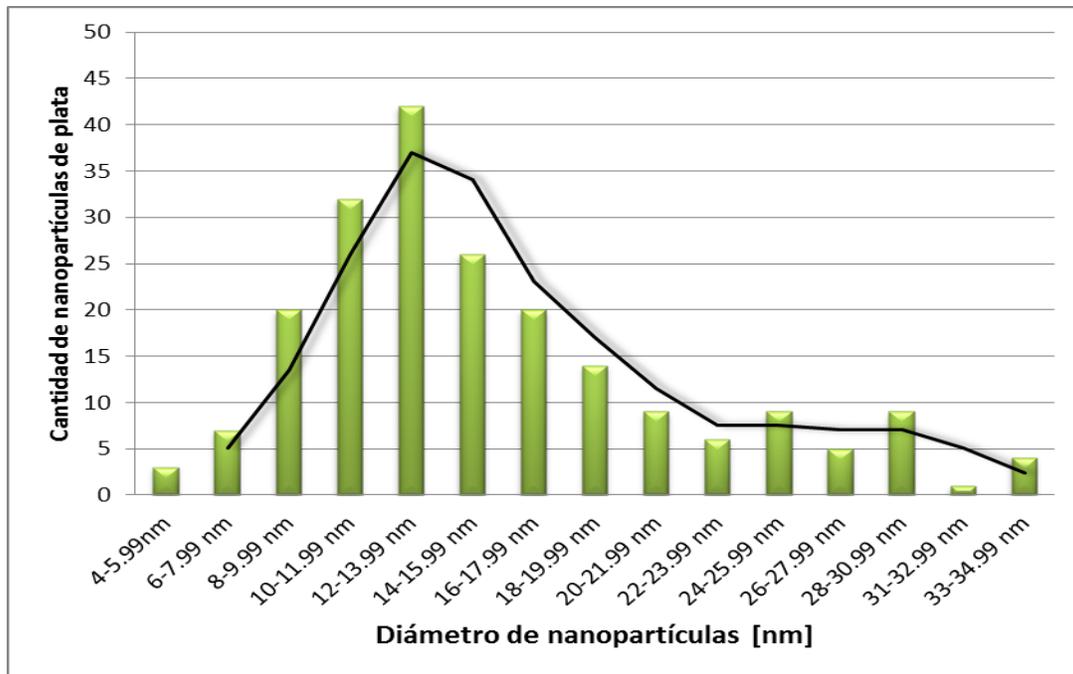


Grafico 9 Distribución del tamaño de las nanopartículas en un tiempo de ablación de 20 minutos

Nuevamente, la forma de las nanopartículas de plata no es del todo esférica e incluso se pudo observar que las partículas tienden a formar cadenas adhiriéndose entre sí. En la figura 20, se logra observar dicho comportamiento.

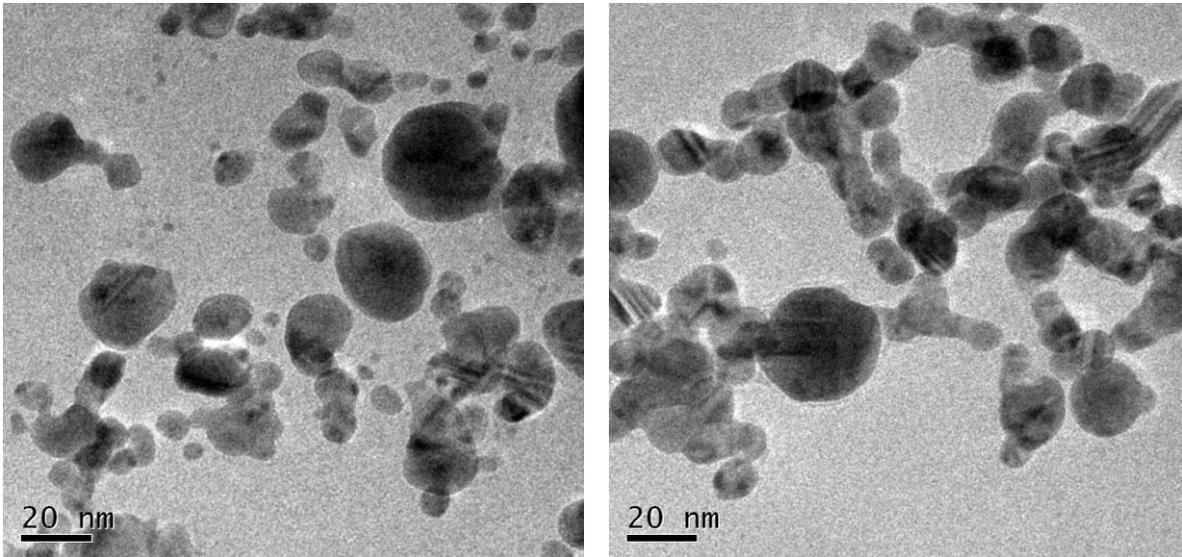


Figura 15 Micrografías de microscopio electrónico de transmisión, de las nanopartículas de plata obtenidas con tiempo de ablación de 20 minutos

El tiempo de ablación de nueva cuenta no mostró afecciones de manera general en el tamaño, a excepción del tiempo de 15 minutos donde el comportamiento de la curva es muy irregular y superó el tamaño límite de 50 nm, por lo que inmediatamente se descartó dicho tiempo como parte de las condiciones adecuadas.

A su vez, se logró analizar que aunque el tiempo no afecte en gran medida el tamaño en este caso donde el etanol es el disolvente si afecta en la forma de las nanopartículas desde esféricas hasta irregulares.

3.2.2 Efectos de la frecuencia del láser en la síntesis de nanopartículas de plata

En esta sección se estudiara el efecto de la frecuencia del láser ahora, siendo nuevamente el etanol, el disolvente.

Se tiene como constante además del etanol un tiempo de ablación de 10 minutos en cada prueba.

Primeramente se hizo una prueba en la que se hicieron incidir 15 pulsos por segundo, sobre el blanco de plata.

Una vez recopilados los datos se representaron en el grafico 10, donde observa una curva del tamaño de las nanopartículas con una tendencia estándar, y el grueso de las nanopartículas se encuentra en el rango de 6 a 14 nm. El tamaño promedio de las nanopartículas de plata es de 11.4 nm.

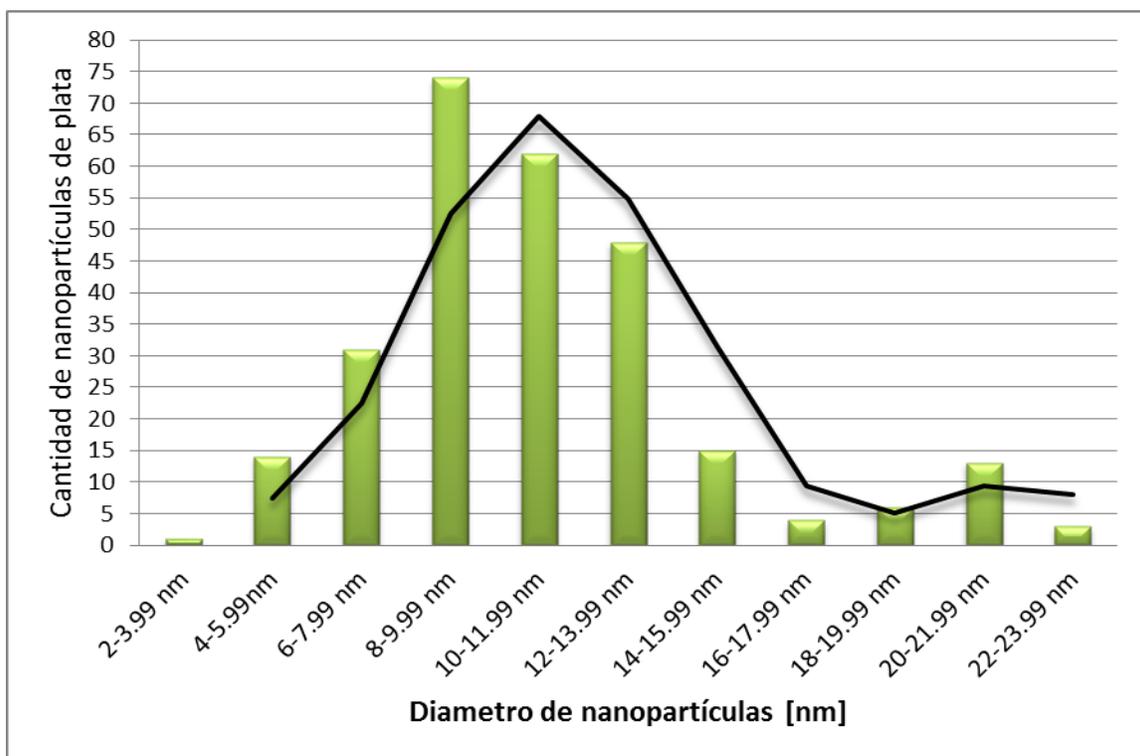


Grafico 10 Distribución del tamaño de las nanopartículas de plata con una frecuencia de 15 pulsos por segundo

En la figura 21, se representan algunas de las nanopartículas de plata obtenidas, con una frecuencia de ablación de 15 pulsos por segundo.

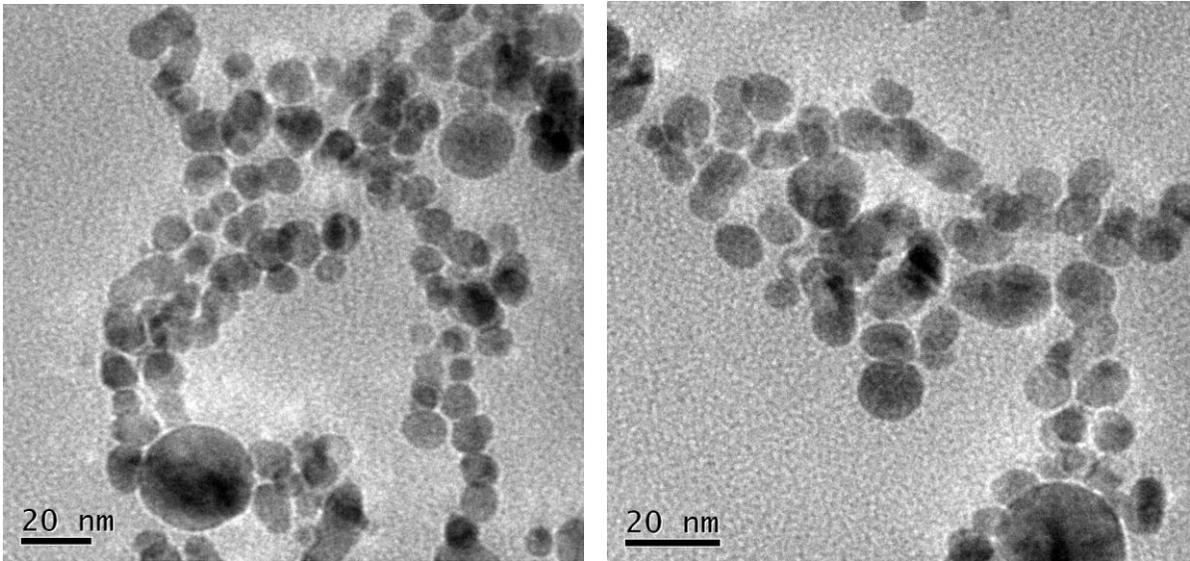


Figura 16 Micrografías de microscopio electrónico de transmisión, de las nanopartículas de plata obtenidas con 15 pulsos por segundo

En la segunda prueba se ablacionó al material con **10 pulsos por segundo**, se recopilaron los datos se representaron en el grafico 11, donde observa una curva del tamaño de las nanopartículas con un sesgo a la izquierda y la mayoría de las nanopartículas están en el rango de 6 a 14 nm. El tamaño promedio de las nanopartículas de plata es de 10.6 nm.

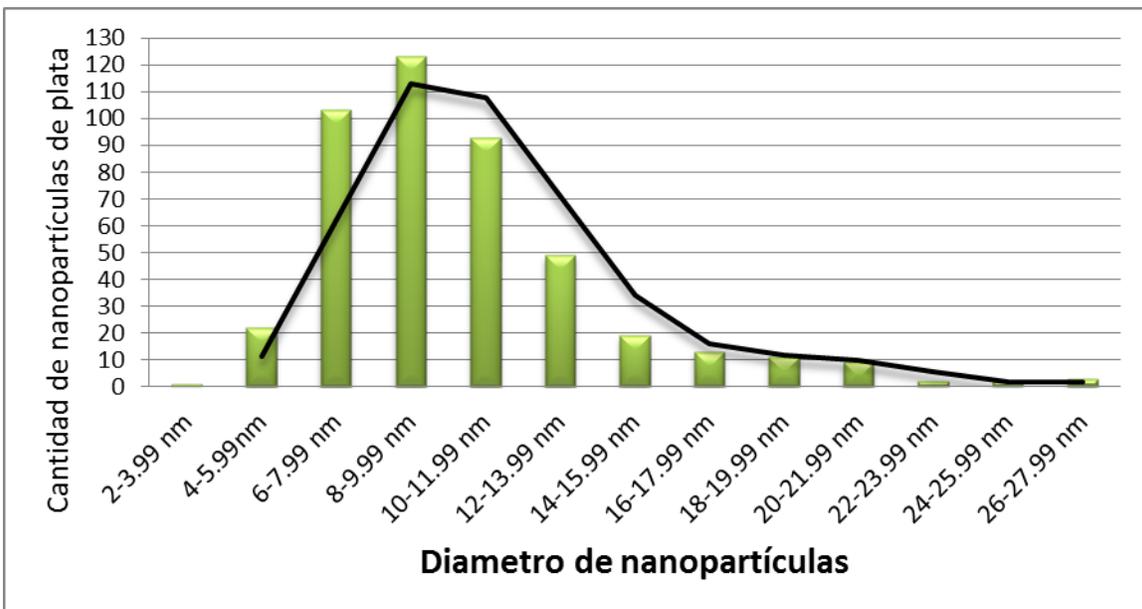


Grafico 11 Distribución del tamaño de las nanopartículas con una frecuencia de 10 pulsos por segundo

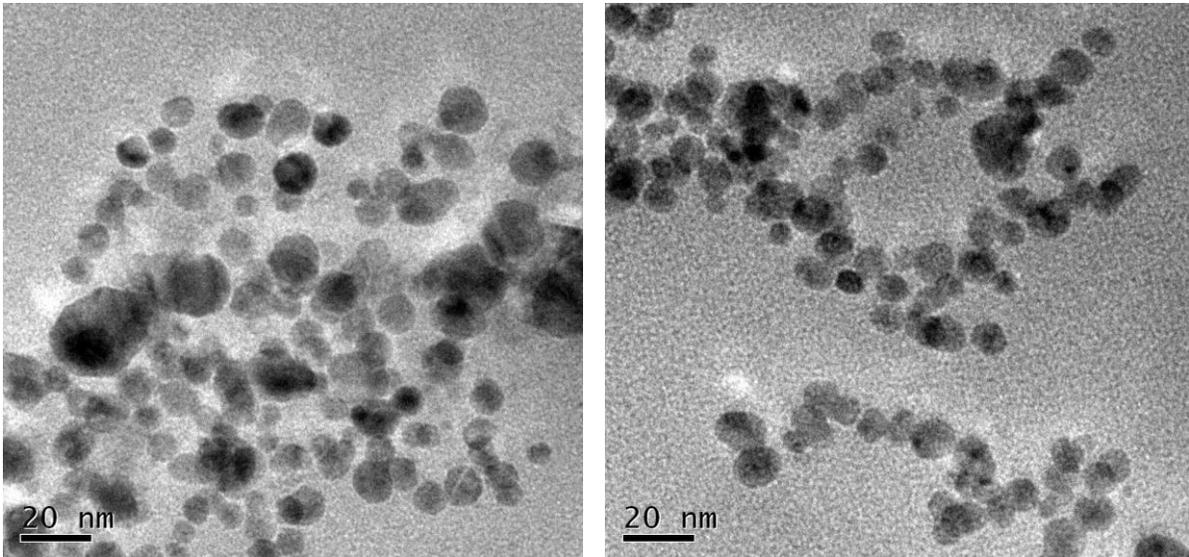


Figura 17 Micrografías de microscopio electrónico de transmisión, de las nanopartículas de plata obtenidas con 10 pulsos por segundo

Se realizó una prueba usando una frecuencia de **5 pulsos por segundo** sobre el blanco, se recopilaron los datos se representaron en el grafico 12, obteniéndose así una curva muy similar a la anterior con un sesgo a la izquierda y el rango de tamaño en el que esta la mayoría es de 6 a 12 nm. . El tamaño promedio de las nanopartículas de plata es de 10.6 nm.

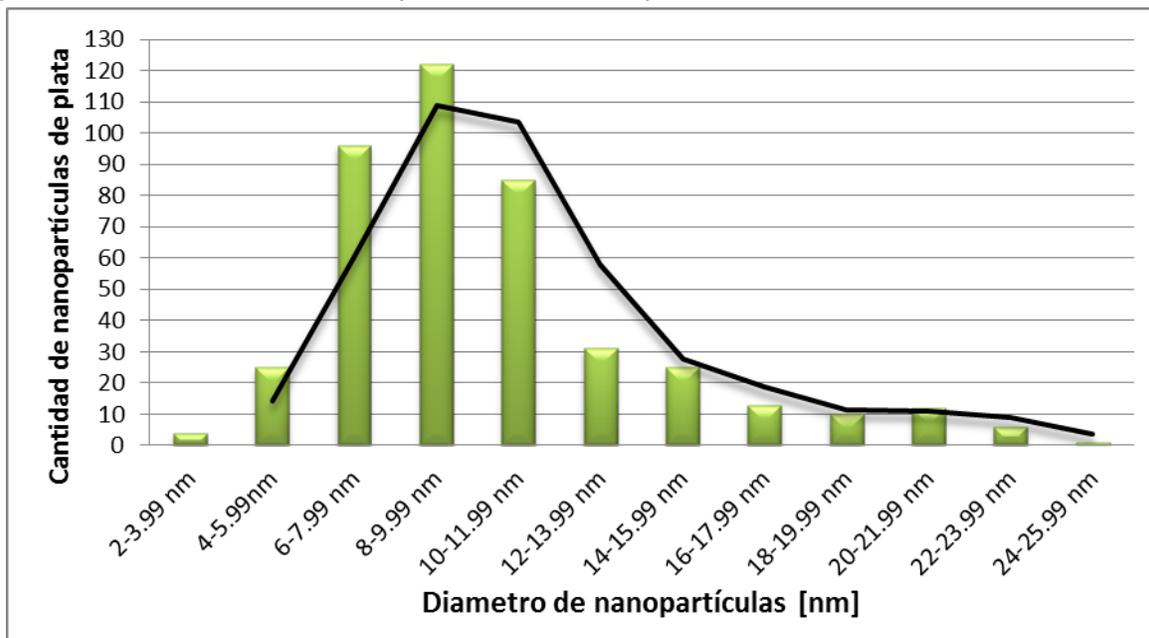


Grafico 12 Distribución del tamaño de las nanopartículas de plata con una frecuencia de 5 pulsos por segundo

En la figura 23, se puede visualizar dos micrografías de las nanopartículas de plata obtenidas bajo la condición de 5 pulsos por segundo, logrando observar el comportamiento en tamaños mostrado en el grafico 12.

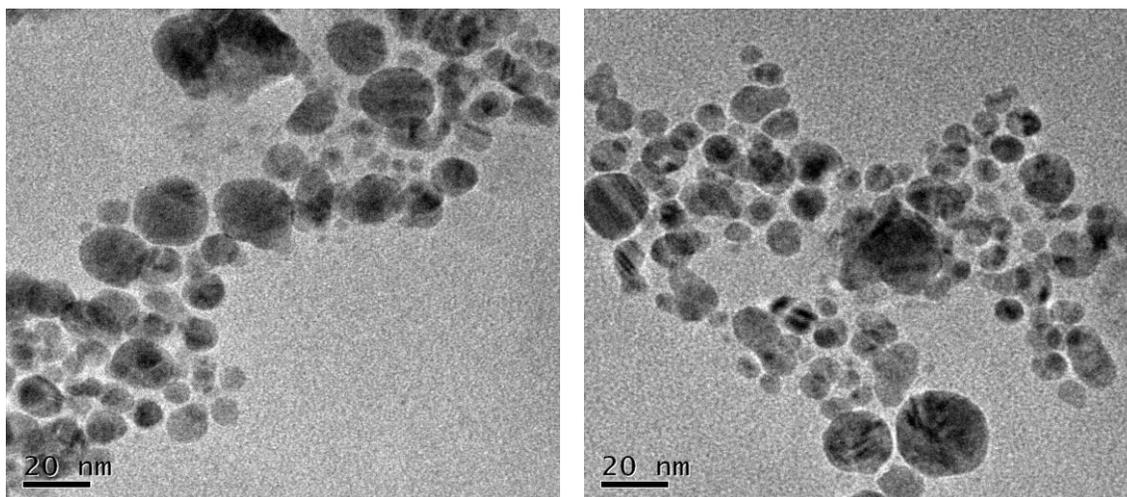


Figura 18 Micrografías de microscopio electrónico de transmisión, de las nanopartículas obtenidas con 5 pulsos por segundo

Después de terminarse las tres pruebas antes presentadas, se abalizaron los resultados y al parecer la frecuencia no tiene un efecto muy apreciable en la polidispersidad ni en el tamaño de las nanopartículas de plata obtenidas, sólo que entre más pulsos por segundo incididos en el blanco, el tamaño de las nanopartículas disminuía. En cada una de las pruebas se observa un comportamiento similar en las curvas del tamaño de nanopartículas.

3.3 Efectos del disolvente en la síntesis de nanopartículas de plata

Después de haber analizado los efectos de las variables de frecuencia del láser y tiempo de ablación en cada disolvente, agua y etanol, en la síntesis de las nanopartículas de plata, se observó cómo constante que las soluciones de nanopartículas de plata preparadas con agua eran estables hasta por más de

un mes, esto fue apreciable agracias a la coloración amarillenta de las mismas lo cual es característico en las soluciones de nanopartículas de plata.

En cambio, en las soluciones preparadas con etanol la precipitación de las nanopartículas de plata sucedía incluso un día después de ser preparadas.

Resumiendo los efectos del disolvente y las variables sobre la polidispersidad del tamaño de las nanopartículas de plata se observó que en el etanol existía una mayor polidispersidad que en el agua.

Respecto a nuestro límite de 50 nm como máximo tamaño de nanopartículas, se observó que las únicas condiciones que no cumplieron con este requerimiento fueron 15 minutos de ablación, 15 pulsos por segundo y como disolvente etanol.

Entonces considerando el efecto pequeño de las variables de tiempo y número de pulsos del láser, se consideró elegir 5 minutos como tiempo de ablación y 10 pulsos por segundo, para tener un ahorro de energía en el uso del equipo láser.

Sin embargo debido a la diferente estabilidad observada en las soluciones obtenidas en cada disolvente se soportaron las nanopartículas de plata en el hilo de sutura, obtenidas bajo las condiciones seleccionadas en ambos disolventes, etanol y agua.

3.4 Hilo de sutura de seda con nanopartículas de plata soportadas.

Se soportaron las nanopartículas de plata obtenidas en el hilo de sutura de seda, obtenidas bajo las condiciones que fueron

seleccionadas para la obtención de las nanopartículas de plata, en agua (A) y etanol (E), se muestran en la tabla 2.

ID	Disolvente	Tiempo de ablación [minutos]	Frecuencia del laser Pulsos/segundo	Modo de soporte
E1	Etanol	5	10	In Situ
E2	Etanol	5	10	Inmersión
A1	Agua	5	10	In situ
A2	Agua	5	10	Inmersión

Tabla 2 Condiciones seleccionada para el soporte de nanopartículas

En la sección 2.5 se describió detalladamente cual es la metodología para el soporte de las nanopartículas de plata.

Entonces recordándolo a groso modo se hizo sumergiendo un trozo de hilo de seda en la solución de nanopartículas y la otra opción fue colocando el hilo en la solución mientras se estaba ablacionando el blanco de plata y preparándose la solución.

Una vez obtenidas las nanopartículas de plata fueron soportadas por ambos métodos, se observó el hilo en un microscopio electrónico de barrido para verificar la presencia de las nanopartículas de plata en el hilo, sin embargo dicho microscopio, por sus limitaciones de resolución no tiene la capacidad de mostrar todas la nanopartículas presentes sino las de mayor tamaño.

Se verifico que si existían nanopartículas de plata en el hilo de seda, en cada una de las pruebas hechas con las condiciones mencionadas en la tabla 2, aunque se observó que el método “in situ” muestra un mayor número de nanopartículas de plata en la superficie del hilo, este probablemente debido a que las nanopartículas de plata en lugar de llegar directamente a formar una solución, se adhirieron al hilo sin intermediario. Para la verificación de la presencia de nanopartículas en el material se tomaron varias micrografías a diferentes magnificaciones

visualizando en un principio el soporte general de las nanopartículas de plata, es decir la saturación del hilo de sutura de seda con nanopartículas de plata.

A continuación en la figura 24, se muestra un par de micrografías de las nanopartículas de plata soportadas en el hilo de sutura de seda.

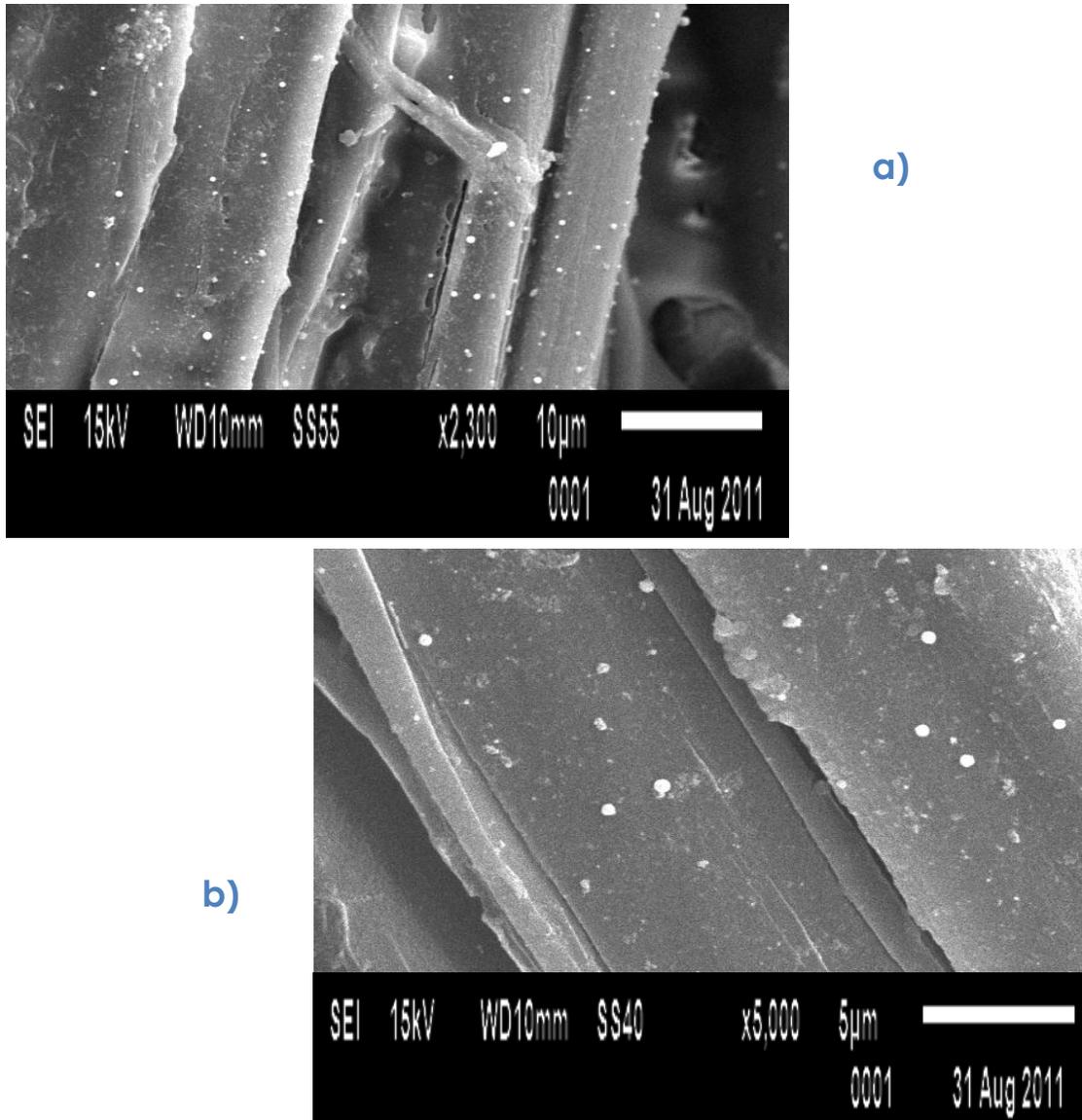


Figura 19 Micrografías del microscopio electrónico de barrido de los filamentos del hilo de sutura con nanopartículas de plata soportadas: a) In situ en etanol b) Hilo sumergido en etanol

A continuación en la figura 25 se muestran micrografías con una mayor magnificación donde es posible observar con más claridad una gran cantidad de nanopartículas de plata soportadas en el hilo, incluso se logró capturar una de ellas “de perfil” adherida a la superficie.

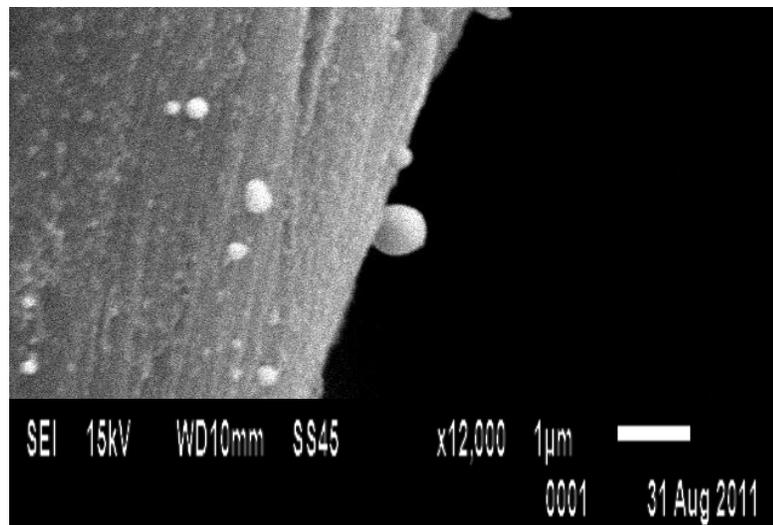
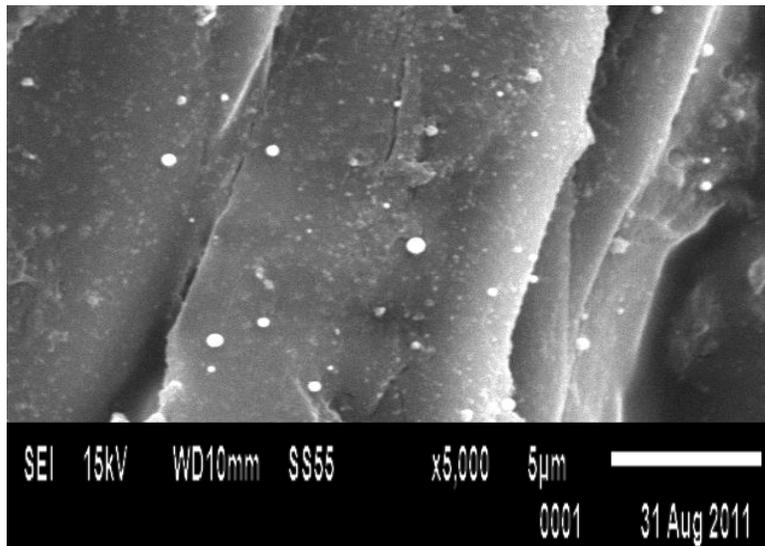


Figura 20 Micrografías del microscopio electrónico de barrido a mayor magnificación del hilo de sutura con nanopartículas de plata soportadas: a) In situ en etanol b) Hilo sumergido en etanol

CAPITULO IV

CONCLUSIONES

Finalmente ya que fueron obtenidos y analizados los resultados se logra concluir del proyecto de investigación lo siguiente:

- El tiempo de ablación que se utilizó para la síntesis de las nanopartículas de plata fue de 5, 10 y 15 minutos, y resulto ser una variable que no mostro efectos importantes en las características de las nanopartículas de plata, porque el incidir más tiempo el láser en el blanco no significa que el proceso de formación de las nanopartículas de plata se acelerara, por lo tanto se decidió optar por el tiempo de 5 minutos, para la síntesis de las nanopartículas de plata que serían soportadas en el hilo. Considerando que no se estudio la relación del tiempo con la cantidad de material extraído, sino la forma y tamaño de las nanopartículas de plata
- El número de pulsos del láser para la preparación de nanopartículas de plata no representó ser una variable importante en este trabajo, ya se observó en este trabajo sólo una pequeña disminución de tamaño entre más pulsos por segundo se hacían incidir, esto es porque al ablacionar al blanco un mayor número de veces por segundo se desprendía material para la formación de las nanopartículas pero no se daba tiempo suficiente para que estas empezaran a agrupándose aumentando así su tamaño.
- El disolvente afecta en la preparación de las nanopartículas de plata en cuanto a su estabilidad dentro de la solución, siendo más estables en agua, esto debido a que el agua es un disolvente polar, más polar que el etanol, lo que permitió una mayor interacción con las nanopartículas de plata; dicha cuestión es importante en el caso de que el sutura no se haga de inmediato.

- Se detectó que el soporte de las nanopartículas podía lograrse a través de dos métodos de soporte, uno de ellos consistió en sumergir el hilo de seda en la solución preparada de nanopartículas de plata y el otro método radicó en colocar el hilo junto con el disolvente y el blanco, estando así presente en la ablación láser mientras las nanopartículas de plata fueron sintetizadas ("in situ"), sin embargo se logró concluir que a través del método "in situ" se tenía una mayor cantidad de nanopartículas de plata en el hilo de seda, ya que la impregnación del hilo no se hace de inmediato.

Referencias

ⁱhttp://www.euroresidentes.com/futuro/nanotecnologia/nanotecnologia_que_es.htm. Consultada: 20 agosto 2011

ⁱⁱ CHEANG-WONG, Juan Carlos. "Ley de Moore, nanotecnología y nanociencias: síntesis y modificación de nanopartículas mediante la implantación de iones"⁸. Revista Digital Universitaria [en línea]. 10 de julio 2005, Vol. 6, No. 7. [Consultada: 11 de julio de 2011].

Disponible en:

<<http://www.revista.unam.mx/vol.6/num7/art65/int65.htm>>

ISSN: 1607-6079.

ⁱⁱⁱ QUINTANA RUIZ, Mildred et al. "Nanopartículas: principios y aplicaciones" [en línea]. Revista Ciencia y Desarrollo, Vol. 34, no. 221, Julio 2008. [Consulta: 11 Julio 2011]

Disponible en:

<http://consultoria.conacyt.gob.mx/comunicacion/Revista/221/Articulos/Nanoparticulas/Nano1.html>.

^{iv} C.-H. Jung, H.-G. Lee, C.-J. Kim and S.B. Bhaduri, J. of Nanoparticle Research 5, 283-388 (2003).

^v<http://www.conacyt.mx/comunicacion/revista/221/Articulos/Nanoparticulas/Nano1.html>

^{vi}<http://www.conacyt.mx/comunicacion/revista/221/Articulos/Nanoparticulas/Nano1.html>

^{vii} S. Link, Z. L. Wang, and M. A. El-Sayed, *Alloy Formation of Gold-Silver Nanoparticles and the Dependence of the Plasmon Absorption on Their Composition*, Atlanta, Georgia, 1999

^{viii} Tali Dadoosh, *Synthesis of uniform silver nanoparticles with a controllable size*, Israel, 2009

^{ix} Kreibig U, Vollmer M, editors. *Optical Properties of Metal Clusters*, vol. 25. Springer series in material science; 1995.

^x J.T. Cheung y H. Sankur, CRC Critical Reviews in Solid State and material Sciences, 1988

^{xi} K. Niemax, *Fresenius J. Anal. Chem.* 370 (2001) 332-340.

-
- xii L.I.L. Balcaen, J. Lenaerts, L. Moens y F. Vanhaeke, J. Anal. Atom. Spectrom. (2005) 417-423.
- xiii <http://www.colloidalipurissimi.it/es/ricerca-e-viluppo/i-processi-di-sintesi-di-nanoparticelle>. Consulta: Febrero 2012
- xiv L.Ponce, M. Fernandez- Guasti, E.jjemnez y E. Haro-Poniatowski, Obtención de capas delgadas por ablación láser, Revista Mexicana de Física , p. 798-804, México 1994
- xv N.V. Tarasenko, V.S. Burakov, A.V. Butsen, *Laser ablation plasmas in liquids for fabrication of nanosize particles*, 2006
- xvi Fumitaka Mafune', Jun-ya Kohno, Yoshihiro Takeda, and Tamotsu Kondow, Hisahiro Sawabe, *Formation and Size Control of Silver Nanoparticles by Laser Ablation in Aqueous Solution*, 2000
- xvii Imagen tomada de:
<http://blog.utp.edu.co/cirugia/files/2011/07/Documento-Materiales-de-Sutura.pdf>
- xviii Imagen tomada de:
<http://blog.utp.edu.co/cirugia/files/2011/07/Documento-Materiales-de-Sutura.pdf>
- xix <http://blog.utp.edu.co/cirugia/files/2011/07/Documento-Materiales-de-Sutura.pdf>. Consulta: Agosto 2011
- xx <http://es.wikipedia.org/wiki/Seda>
- xxi <http://redalyc.uaemex.mx/pdf/266/26623317.pdf>
Consulta: Julio 2011
- xxii Mario Grágeda Zegarra y Susana Montesinos , Facultad de ciencias físicas y matemáticas, Universidad de Chile."aplicaciones de microscopia electronica de barrido (SEM) y analisis de fractura de una aleación de Cu – 10 Al" , Consulta Octubre 2011
Disponible en:
<http://cabierta.uchile.cl/revista/28/articulos/pdf/edu3.pdf>
- xxiii Mario Grágeda Zegarra y Susana Montesinos, "Aplicaciones de microscopia electrónica de barrido (SEM) y análisis de fractura de una aleación de CU – Al"
Facultad de ciencias físicas y matemáticas, universidad de chile. Consulta: Agosto 2011

-
- xxiv Joseph Goldstein, Dale Nembury, et al, " Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis",Ed. Springer, 3°ed. , Estados Unidos de América 2003
- xxv Joseph Goldstein, Dale Nembury, et al, " Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis",Ed. Springer, 3°ed. , Estados Unidos de América 2003
- xxvi Joseph Goldstein, Dale Nembury, et al, " Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis",Ed. Springer, 3°ed. , Estados Unidos de América 2003
- xxvii Joseph Goldstein, Dale Nembury, et al, " Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis",Ed. Springer, 3°ed. , Estados Unidos de América 2003
- xxviii Joseph Goldstein, Dale Nembury, et al, " Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis",Ed. Springer, 3°ed. , Estados Unidos de América 2003
- xxix Joseph Goldstein, Dale Nembury, et al, " Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis",Ed. Springer, 3°ed. , Estados Unidos de América 2003
- xxx David B. Williams and C. Barry Carter , *transmission electron microscopy Basics 1*, Estados Unidos 1996
- xxxi David B. Williams and C. Barry Carter , *transmission electron microscopy Basics 1*, Estados Unidos 1996
- xxxii David B. Williams and C. Barry Carter , *transmission electron microscopy Basics 1*, Estados Unidos 1996
- xxxiii David B. Williams and C. Barry Carter , *transmission electron microscopy Basics 1*, Estados Unidos 1996
- xxxiv <http://rsbweb.nih.gov/ij/> Página ingresada en Junio del 2011