Revista Internacional de Investigación e Innovación Tecnológica

Página principal: www.riiit.com.mx

Fabricación de substratos de nanohojuelas de hematita-Ag mediante Reactivo de Tollens

Fabrication of hematite-Ag nanoflakes substrates using Tollen´s reagent

Pérez-Pérez, L.M.C.[a], Zamora-Peredo, L.[a], García-Hipólito, M.[b], García-González, L.[a], Velázquez-Camilo, O.[c], Cardoso-Ávila, P.[d], Hernández-Torres, J.[a], Álvarez-Fragoso, O.[b], Báez-Rodríguez, A.[a*]

[a] Centro de Investigación en Micro y Nanotecnología, Universidad Veracruzana, Adolfo Ruiz Cortines. Veracruz, Ver.
[b] Instituto de Investigaciones en Materiales-UNAM, México. Circuito Exterior, Ciudad Universitaria.
[c] Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Veracruzana. Adolfo Ruiz Cortines. Veracruz, Ver.
[d] Centro de Investigaciones en Óptica, A.C, Lomas del Bosque. León Guanajuato.
let_mar9@hotmail.com; luiszamora@uv.mx; maga@uv.mx; leagarcia@uv.mx; ovelazquez@uv.mx; pecardoso@cio.mx; julihernandez@uv.mx; oaf@unam.mx; adbaez@uv.mx*

Innovación tecnológica: Depósito de plata sobre nanohojuelas de hematita.

Área de aplicación industrial: Detección de metales pesados en el agua.

Recibido: 19 abril 2021
Aceptado: 07 junio 2022

Abstract

The present work reports the silver nanoparticles synthesis process by means of Tollens reagent reaction and its deposition on iron oxide nanoflakes in hematite phase (α-Fe_2O_3). Silver deposit was made with two main variables; a) with agitation of the diamine silver complex solution and b) without solution agitation, in order to determine the best deposit conditions. SEM micrographs showed that the agitation favored the mass transfer of the diamine silver solution towards the hematite substrate, thus silver nanoparticles with a size variation between 45 and 90 nm were obtained. Likewise, 3 deposition times (4, 8 and 16 minutes) were explored with solution agitation, to determine the most suitable conditions to induce silver deposition. In order to know the chemical composition of the substrates, they were characterized by Raman spectroscopy and the Raman-active vibrational modes characteristic of hematite centered at 225 cm^{-1}, 247 cm^{-1}, 290 cm^{-1}, 300 cm^{-1}, 412 cm^{-1}, 498 cm^{-1}, 613 cm^{-1} and 1320 cm^{-1} were obtained. Silver on the hematite nanoflakes

presence was corroborated by energy dispersive spectroscopy (EDS) and Raman spectroscopy with the appearance of the mode centered at 1060 cm^{-1}, attributed to silver oxide, likewise, X-ray diffraction technique showed (111), (200) and (220) silver diffraction planes. Silver synthesis objective lies in stablish a background that leads to know parameters for the preparation of a SERS substrate and implementing it for the contaminants water detection, such as heavy metals.

Keyword: Raman Spectroscopy, silver, Tollens reagent.

Resumen

En el presente trabajo se reporta el proceso de fabricación de plata sintetizada mediante la reacción del reactivo de Tollens y su depósito sobre nanohojuelas de óxido de hierro en fase hematita (α-Fe_2O_3). El depósito de plata se realizó con dos variables principales; a) con agitación de la solución del complejo diamín plata y b) sin agitación de la solución, con la finalidad de determinar las mejores condiciones de depósito. La agitación favoreció la transferencia de masa de la solución diamín plata hacia el sustrato de hematita, así nanopartículas de plata con variación de tamaños entre 45 a 90 nm fueron obtenidas y observadas por SEM. Asimismo, se exploraron 3 tiempos de depósito (4, 8 y 16 minutos) con agitación de la solución, para determinar las condiciones más adecuadas para inducir el depósito de plata. Para conocer la composición química de los sustratos, se caracterizaron mediante espectroscopía Raman y se obtuvieron los modos vibracionales activos en Raman característicos de la hematita centrados en 225 cm^{-1}, 247 cm^{-1}, 290 cm^{-1}, 300 cm^{-1}, 412 cm^{-1}, 498 cm^{-1}, 613 cm^{-1} y 1320 cm^{-1}. La presencia de plata sobre las nanohojuelas de hematita fue corroborada por espectroscopía de energía dispersiva (EDS) y Espectroscopía Raman con la aparición del modo centrado en 1060 cm^{-1}, atribuido al óxido de plata, asimismo, con la técnica de difracción de rayos X, se observaron los planos de difracción correspondientes al óxido de hierro y los planos de difracción correspondientes a la plata: planos de difracción (111), (200) y (220). El principal objetivo de sintetizar este tipo de materiales, radica en determinar un antecedente que conlleve a los parámetros adecuados para la preparación de un sustrato SERS e implementarlo para detección de contaminantes en el agua, como lo son los metales pesados.

Palabras clave: Espectroscopía Raman, plata, reactivo de Tollens.

1. Introducción

La técnica de caracterización espectroscopia Raman mejorada por la superficie mejor conocida como SERS (del inglés; Surface Enhanced Raman Spectroscopy) es una técnica que detecta modos vibracionales y rotacionales de especies químicas a nivel molecular, utilizando una superficie a nanoescala de metales. Oro y plata son los más utilizados por sus propiededes espectroscopicas a este nivel [1]. Metodos de obtención de nanopartículas metálicas que sean verdes (libres de contaminantes), produzcan nanopartículas estables (durante un año al menos) dado que su carácter electrostático las hace suceptibles de aglomeraciones y sobre todo que produzcan las mejores amplificaciones Raman en general (geometría, tamaños, etc.) son temas de gran interés en esta detección poderosa [1].

Estructuras que soporten las nanopartículas metalicas son propuestas como un medio de estabilización y han demostrado alcanzar factor de mejora (EF) superior a los coloides de nanopartículas metalicas o a las películas metalicas nanoestructuradas tal como se empleo cuando SERS fue descubierto. Los substratos basados en semiconductores han dado buenos resultados, especificamente las nanohojuelas de hematita decoradas con plata han sido reportadas con detección de metales pesados en el agua como el arsénico. Fabricar un substrato SERS por técnicas de fácil acceso es un reto importante. Para el depósito de plata sobre dichos semiconductores se emplean diversos mecanismos tales como; reducción y oxidación química, fotodepósito y deposito electroquímico.

El reactivo Tollens es comúnmente utilizado para la detección de aldehídos al formarse la reacción espejo de plata [2]. En años recientes, se utiliza para la fabricación de nanopartículas de plata [3]. La importancia de los estudios alrededor de la síntesis mediante reactivo de Tollens con deposición no electrolítica, radica en ser una técnica simple, rápida, benéfica en el ahorro energético al no requerir una fuente de energía externa y las nanopartículas pueden ser preparadas sin agentes externos, lo que lleva a ser una técnica de bajo costo, con variables controlables que al ser modificadas permiten obtener una diversidad de morfologías, entre las que se encuentran las nanopartículas y dendritas aplicados en sustratos SERS y sustratos colorimétricos [2]. La formación del reactivo de Tollens consiste en obtener el complejo diamín plata $[Ag(NH_3)_2]^+$, al coordinarse nitrato de plata con una solución amoniacal. La reacción se presenta en la Ec. 1 y 2 [4].

$$Ag(NH_3)^+_{(aq)} + NH_{3(aq)} \rightarrow Ag(NH_3)^+_{(aq)} \quad (\boldsymbol{Ec.1})$$

$$Ag(NH_3)^+_{(aq)} + NH_{3(aq)} \rightarrow Ag(NH_3)^+_{2(aq)} \quad (\boldsymbol{Ec.2})$$

La glucosa es utilizada como agente reductor del complejo $2[Ag(NH_3)_2]^+$ a plata metálica [2]. A continuación, en las siguientes ecuaciones químicas se presenta el mecanismo de reacción de la reducción del complejo.

La primera parte es la formación de óxido de plata, al reaccionar una sal de plata (nitrato de plata) con hidróxido de sodio, formando óxido de plata. La siguiente Ec. (3) expresa la reacción.

$$2AgNO_{3(aq)} + 2NaOH \rightarrow Ag_2O_{(s)} + 2NaNO_3 + H_2O \quad (\boldsymbol{Ec.3})$$

La segunda parte consiste en la disolución del óxido de plata al reaccionar con amoniaco para formar el complejo diamín plata, Ec. (4).

$$Ag_2O_{(s)} + 4NH_3 + 2NaNO_3 + H_2O \rightarrow 2[Ag(NH_3)_2]NO_3 + 2NaOH \quad (\boldsymbol{Ec.4})$$

Por último, la tercera parte se basa en la reducción del complejo diamín plata a plata metálica, al reaccionar con un reductor, como la glucosa u otros sacáridos y monosacáridos (Ec. 5).

$$2[Ag(NH_3)_2]^+ + R-CHO + H_2O \rightarrow 2Ag^0_{(s)} + 4NH_3 + R-COOH + 2H^+ \quad (\boldsymbol{Ec.5})$$

Los estudios realizados acerca de la síntesis de nanopartículas de plata mediante el reactivo de Tollens, han sido enfocados a determinar condiciones de síntesis para la obtención de nanoestrucutras; Michalcová et al., estudiaron el comportamiento de las nanopartículas de plata con diferentes sacáridos y observaron mayor tamaño de nanopartículas al utilizar glucosa como agente reductor [3]. Debido al rango de nanopartículas que se pueden obtener por la síntesis de Tollens, Bekana et al., decoraron nanohojuelas de hematita sumergiendo los sustratos en la solución Tollens en condiciones estáticas, por un tiempo de reacción de 8 minutos y una concentración de nitrato de plata 0.05 mM, obteniendo así nanohojuelas decoradas con nanopartículas de plata, sin embargo, los autores no reportan los tamaños obtenidos de las nanopartículas [7]. Mediante el reactivo de Tollens es posible obtener morfologías diferentes a las nanopartículas, variando las condiciones de síntesis, Li et al., reportaron fibras de óxido de polietileno/quitosano electrohilado decoradas con nanoplacas de plata. Las fibras se sumergieron en una solución de glucosa variando la concentración 0.12 M y posteriormente el reactivo de Tollens fue agregado a la solución de glucosa con las nanofibras. Las nanoplacas fueron obtenidas a una concentración de 0.12 M de glucosa [6]. En la fabricación de sustratos SERS está comprobado por diversos autores que la síntesis mediante reacción espejo o método de Tollen's es un candidato para tal aplicación, es por ello que Long et al., realizaron una investigación exhaustiva de las variables a controlar como lo son la concentración de amoniaco, la concentración de nitrato de plata, probaron diferentes agentes reductores como la galactosa, maltosa y glucosa, de los cuales encontraron que la glucosa ofreció mejores rendimientos SERS, por lo tanto encontraron las combinaciones necesarias para un buen rendimiento de un sustrato SERS de fibra óptica [8]. Se recopilaron las variables de importancia como control de la concentración de la glucosa, concentración de amonio, volumen de hidróxido de potasio para el decorado con plata [2,6] y se presentan el siguiente Figura 1.

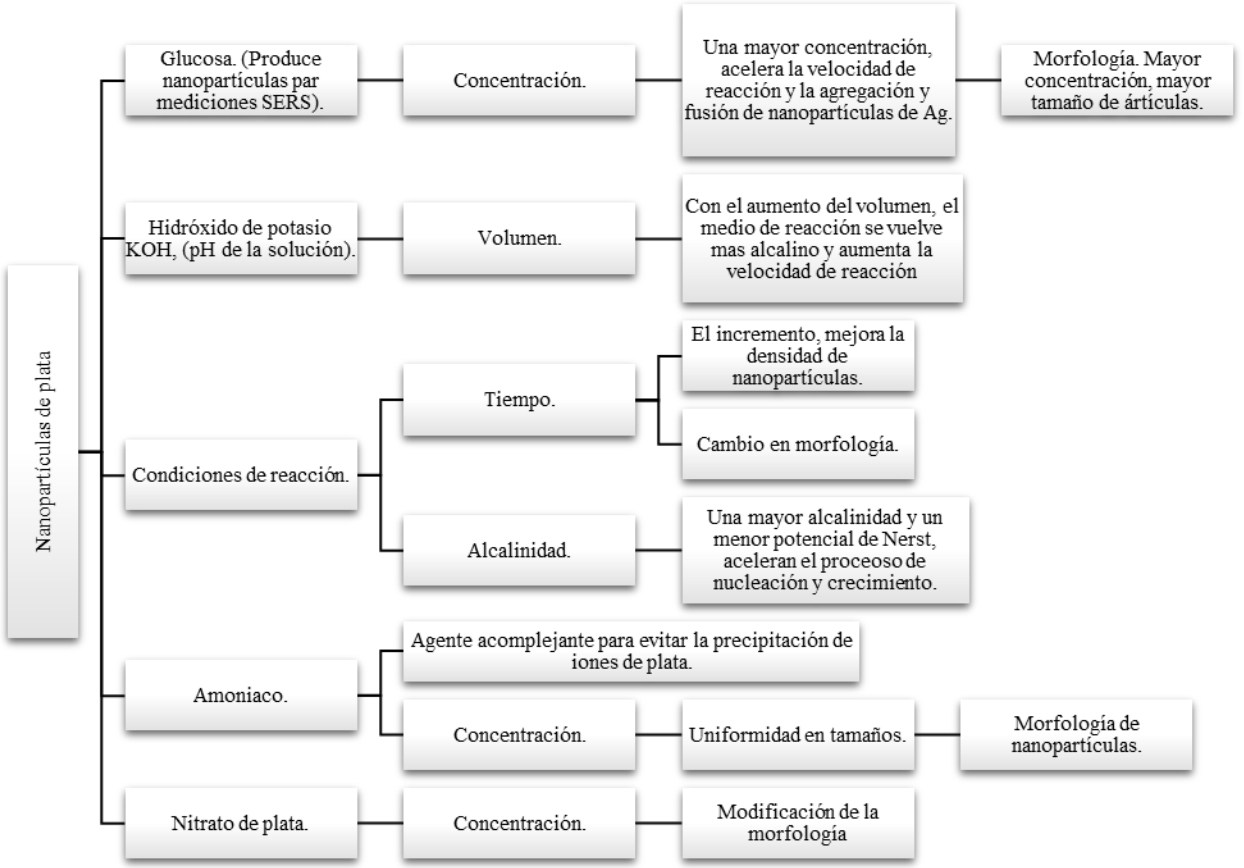


Figura 1. Parámetros para la obtención de nanopartículas de plata, utilizando el reactivo de Tollens [2], [6], [7].

Los parámetros presentados en la Figura 1, se basan en reacciones a condiciones estáticas (sin agitación de la solución), por lo cual, en este trabajo, se enfocó en realizar la síntesis de plata en condiciones dinámicas (agitación constante) y como variable manipulable, se contempló el tiempo de reacción entre el agente reductor y el nitrato de plata. La selección del agente reductor, se basó en la literatura consultada, para este trabajo fue la glucosa. El objetivo del trabajo, es precisar los parámetros adecuados para la síntesis de un sustrato SERS, el cual tiene como finalidad la detección de metales pesados, por lo tanto, es importante la fabricación de los primeros pasos, como lo son el depósito de plata sobre un óxido metálico. Las nanohojuelas de óxido de hierro en fase hematita han sido utilizadas para detección de contaminantes en el agua [5] y debido a que aportan una gran superficie, las nanopartículas de plata se pueden distribuir homogéneamente, ayudando a la intensificación de la señal Raman y poder detectar trazas de metales pesados en el agua [5], así mismo, la hematita tiene grandes propiedades como ser un material de bajo costo, amigable con el ambiente, es un material termodinámica y químicamente estable es por ello que se eligió como sustrato [8].

2. Metodología

2.1. Reactivos

Los reactivos utilizados para la síntesis de nanopartículas de plata fueron los siguientes: Nitrato de plata ($AgNO_3 \leq 99.9\%$, Sigma-Aldrich), hidróxido de amonio (NHO_3 ~25%, Q. Meyer), hidróxido de potasio (KOH, Golden Bell 98%), Glucosa (Golden Bell 98%) y agua desionizada (Golden bell).

2.2. Caracterización

Para conocer la composición química de los sustratos, se utilizó un microscopio Raman (Thermo Fisher Scientific), con una longitud de onda de excitación de 532 nm y una potencia de 10 mW. La técnica de difracción de rayos X fue utilizada para corroborar las fases cristalinas presentes, y se realizó con un difractómetro marca Bruker, modelo DS Advance, radiación Cu Kα1 = 1.5406 $\dot{A}$. La morfología de las muestras sintetizadas a un tiempo de 8 minutos con y sin agitación se estudiaron utilizando un microscopio electrónico de Barrido de emisión de campo (FE-SEM, JEOL) y con el software ImageJ se determinó el tamaño de partícula. Por último, se tomaron mediciones de absorbancia a las soluciones que contenían las nanopartículas sintetizadas en condiciones dinámicas en tiempos de depósito de 4, 8 y 16 minutos, con un espetrofotómetro Uv-vis (GENESYS 50, Thermoscientific), en un rango de longitud de onda de 300 a 1000 nm. Cabe mencionar que antes de iniciar las caracterizaciones, los criterios tomados para poder realizar el análisis correspondiente, se basó en experiencias previamente obtenidas en el laboratorio de trabajo.

3. Métodos experimentales

3.1 Preparación del reactivo Tollens

Para la obtención de iones diamín plata (reactivo de Tollens) se parte de soluciones; de nitrato de plata ($AgNO_3$) 0.017 molar, hidróxido de potasio 0.8 molar y glucosa 0.15 molar. Se adiciona gota a gota hidróxido de amonio ~25% a la solución de nitrato de plata, hasta observar un vire negro, posterior a este cambio se sigue agregando hidróxido de amonio hasta que la solución se torne transparente, etapas de la reacción descritas anteriormente. A dicha solución se le adicionó hidróxido de potasio para generar un precipitado café correspondiente a óxido de plata (Ag_2O). Finalmente llamado complejo o reactivo de Tollens ($2[Ag(NH_3)_2]^+$) se obtiene con la adición de hidróxido de amonio gota a gota. Cabe mencionar que la formación de estos cambios de color de la solución garantiza la formación del reactivo Tollens, y cada uno de ellos es una etapa del mecanismo de reacción explicado en la introducción el presente reporte.

3.2. Incorporación de plata en la superficie de nanohojuelas de hematita

Se realizaron dos técnicas para la parte de incorporación de plata en la superficie de nanohojuelas de hematita (Figura 2). La técnica 1, consistió en verter 10 ml de la solución de $2[Ag(NH_3)_2]^+$ en un recipiente (Figura 2 a), se le adicionaron 20 µl de glucosa y se dejó reaccionar por 20 segundos, una vez transcurridos los 20 segundos, se dejó reposar una lámina de nanohojuelas de hematita dentro de la solución ($2[Ag(NH_3)_2]^+$ + glucosa). El tiempo de reacción fue de 8 minutos, una vez transcurrido el tiempo, se retiró el sustrato de la solución, se enjuagó con agua desionizada para retirar los excesos no reaccionantes y se secó con aire. Se prosiguió a la medición Raman.

La segunda técnica Figura 2 b), consistió en agitar la solución de $2[Ag(NH_3)_2]^+$, el procedimiento es muy similar, los únicos cambios realizados radican en lo siguiente: una vez que se tiene el complejo preparado y mezclado con glucosa, se coloca dentro de la solución y de manera vertical un sustrato de nanohojuelas de hematita, la solución se mantiene en agitación constante, por un tiempo de 8 minutos, así mismo, bajo estas mismas condiciones experimentales, se trabajó en tiempos de 4 y 16 minutos. Transcurrido el tiempo, el sustrato es retirado de la solución para proseguir a la limpieza del mismo con agua desionizada. Por último, se seca con aire, y proseguir con las mediciones Raman.

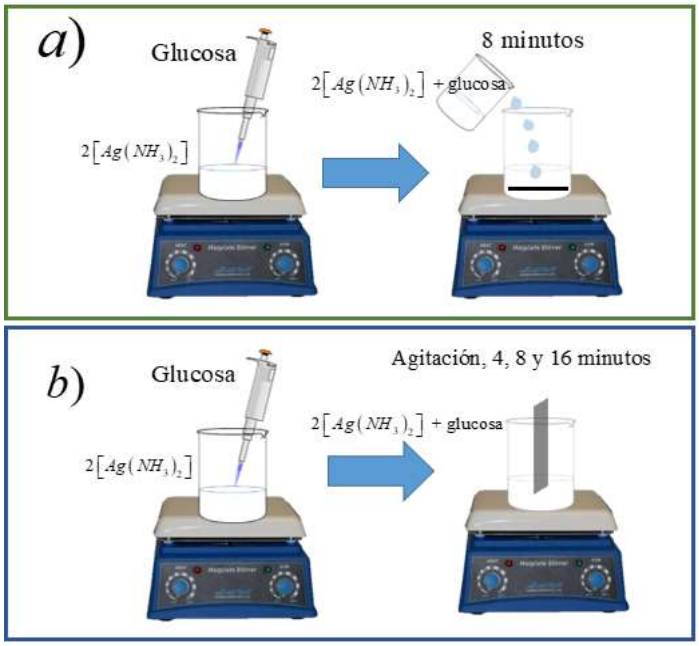


Figura 2. Esquema representativo para el decorado de nanohojuelas de hematita mediante el método de deposición no electrolítica a base del reactivo de Tollens, a) Sin agitación de la solución, b) Agitación de la solución.

Las muestras se etiquetaron de la siguiente forma: NF, NF-Ag-4, NF-Ag-8, NF-Ag-16 y NF-Ag-8 sin agitación, correspondientes a los sustratos de Nanohojuelas, Nanohojuelas con plata a un tiempo de 4, 6 y 8 minutos en condiciones dinámicas y Nanohojuelas con plata a un tiempo de 8 minutos en condiciones estáticas.

Tabla 1. Muestras sintetizadas y variables estudiadas; sin y con agitación, tiempo de depósito de plata.

Nombre de la muestra	Agitación	Tiempo de depósito de plata (minutos)
NF	No aplica	Sin depósito de plata
NF-Ag-4	Si	4
NF-Ag-8		8
NF-Ag-16		16
NF-Ag-8 sin agitación	No	8

4. Resultados y discusiones

4.1. Morfología

La Figura 3 muestra la morfología típica de nanohojuelas de hematita (HNF), las cuales fueron sintetizadas acorde a nuestro trabajo previo [09], en nuestro anterior estudio se determinaron las condiciones de síntesis más adecuadas para obtener este tipo de morfología, la cual es homogénea en todo el substrato como se observa en la Figura 3 a) con espesores de ~ 39 nm en promedio y anchos de ~ 119 nm y en la Figura 3 b), se presenta un aumento de la Figura 3 a) con un aumento de 100,000 x. Las HNF son nanoestructuras que proporciona elevada área superficial y al soportadas sobre la lámina de hierro hacen de este substrato estable y fácilmente manipulable para ser utilizado como substrato SERS.

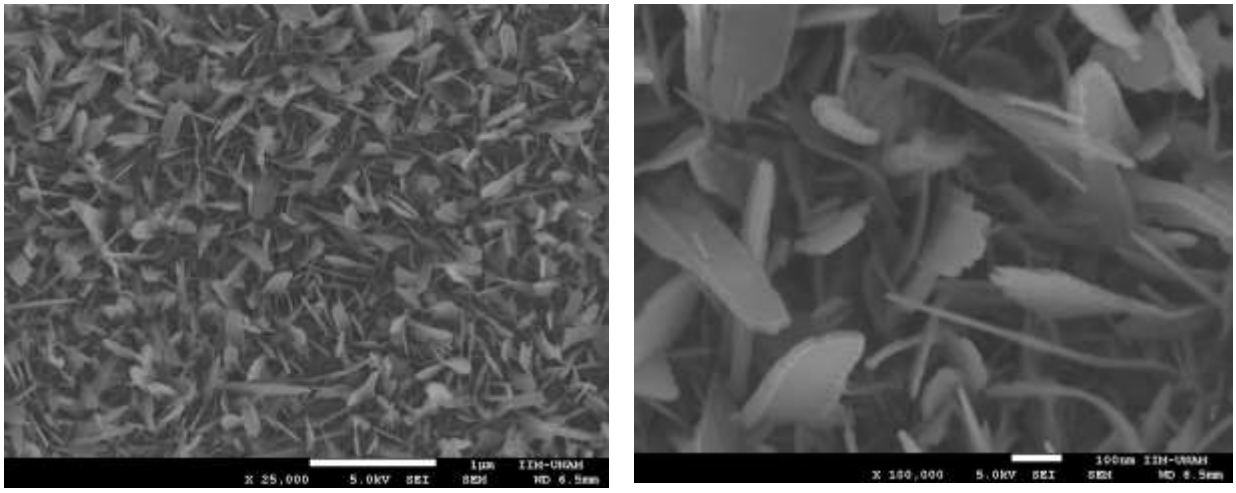
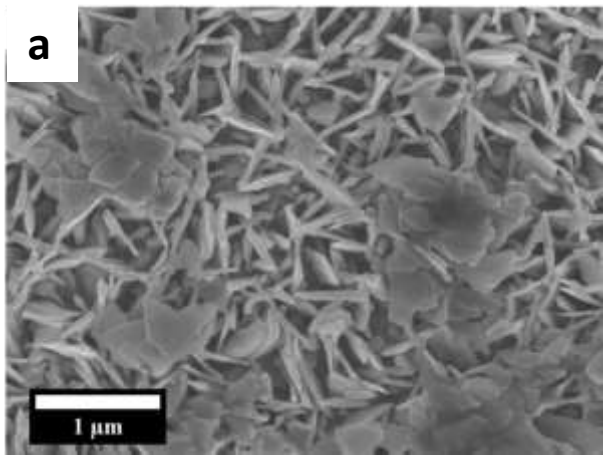
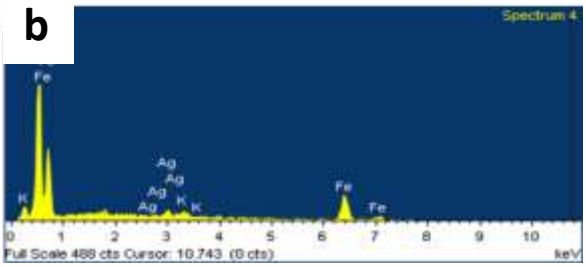


Figura 3. Morfología típica de nanohojuelas de hematita sintetizadas mediante anodización electroquímica.

De acuerdo a la complejidad debido a las propiedades magnéticas que implica las mediciones SEM y EDS de las muestras de hematita, solo fue posible caracterizar por microscopía electrónica de barrido el sustrato de hematita decoradas con plata a un tiempo de 8 minutos y con una adición de 20 µl de glucosa a la solución de $2[Ag(NH_3)_2]^+$. Para el decorado de las HNF con plata se usaron dos procedimientos distintos, variando principalmente la agitación, los cuales son analizados a continuación (Figura 4 y Figura 5). En la Figura 4 a), se observa la morfología obtenida con el procedimiento 1 (8 minutos de reacción, en condiciones estáticas, sin agitación). Las nanohojuelas de hematita son las predominantes, no se observa morfología de nanoestructuras de plata, sin embargo, en la Figura 4 b), se presentan resultados del análisis elemental y se aprecia evidencia de la presencia del elemento plata (4.76% Peso), además de potasio, este último es atribuido a residuos de la solución.



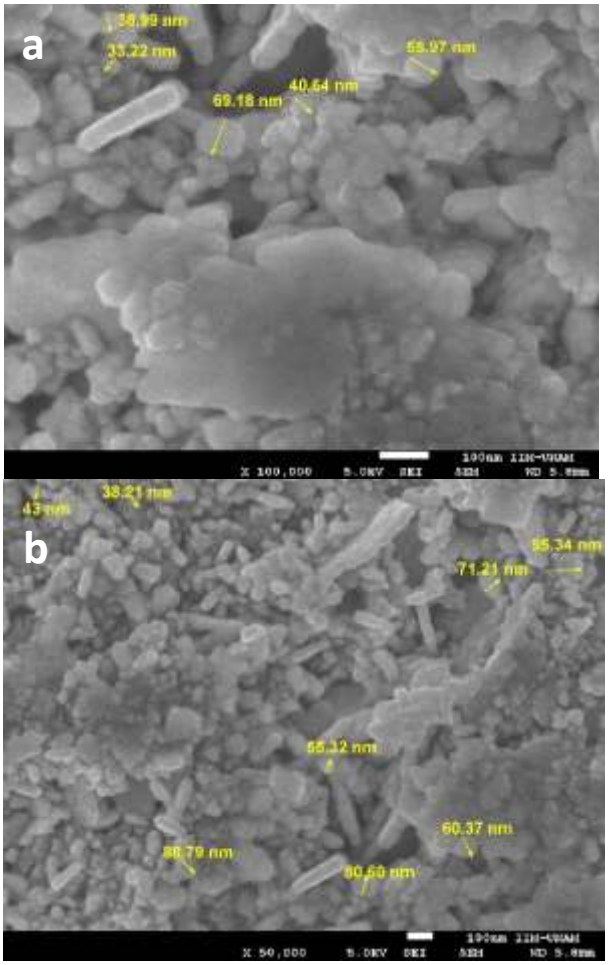


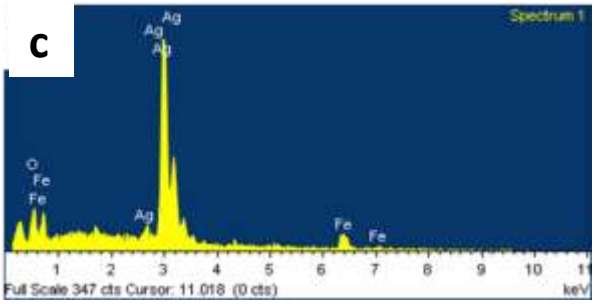
c)

Elemento	% Peso	% Atómico
O	27.57	57.61
K	1.60	1.37
Fe	66.07	39.55
Ag	4.76	1.48
Totals	100.00	

Figura 4. Sustratos de nanohojuelas de hematita decoradas con plata, en una solución sin agitación, a un tiempo de reacción de 8 minutos. a) Imagen SEM, b) Espectro EDS, c) Tabulación de porcentaje en peso y atómico.

La Figura 5 a), presenta la morfología correspondiente al procedimiento 2 (agitación de la solución de reactivo de Tollens). Se observa que la agitación promovió la transferencia de masa del seno de la solución al sustrato de hematita, haciéndolo notorio en las partículas de plata observadas en la micrografía. Las nanopartículas de plata oscilaron en tamaños de ~45 a 89 nm. La Figura 5 b), presenta los resultados de EDS determinando plata en 69.90% peso, por lo tanto, se corrobora que las partículas observadas son formadas por el elemento plata. La cantidad de plata observada y la morfología superficial indican una alta tasa de depósito de plata, por lo cual, estos parámetros se tomarán a consideración en trabajos posteriores. La figura 5.1 muestra la distribución de tamaños de nanopartículas de plata obtenidas en este estudio, nanopartículas de tamaños entre 35 a 45 nm son los más numerosos.





d

Elemento	% Peso	% Atómico
O	9.87	37.92
Fe	20.23	22.26
Ag	69.90	39.82
Total	100.00	

Figura 5. Sustratos de nanohojuelas de hematita decoradas con plata, en una solución con agitación, a un tiempo de reacción de 8 minutos. a) Imagen SEM a 100,000 X, b) SEM con tamaños de NP de plata a 50,000 X, c) Espectro EDS y d) Tabulación de porcentaje en peso y atómico.

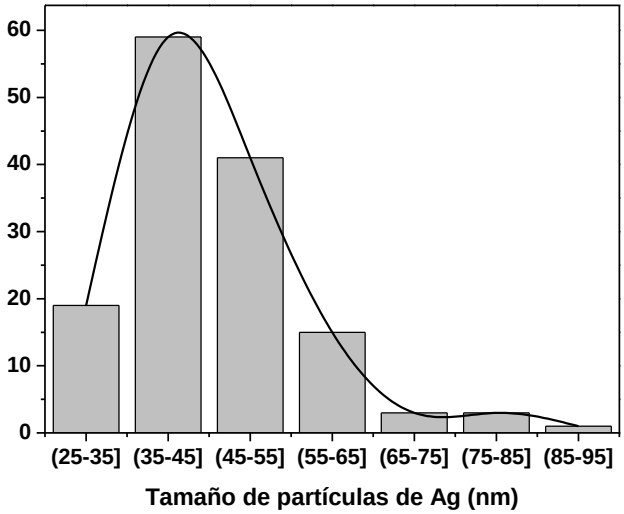


Figura 5.1. Histograma del tamaño de partículas de Ag.

4.2. Espectroscopía Raman

La Figura 6 muestra una comparativa de los espectros Raman de los sustratos de HNF sin plata (sintetizadas mediante anodización electroquímica a un tiempo de 10 minutos y posterior tratamiento térmico de 450 °C por un tiempo de 2 horas) y espectros Raman de HNF con plata en su superficie (Figura 6 a) y b) respectivamente). Se determinó que las HNF se encuentran compuestas por una mezcla de fase de hematita y magnetita de acuerdo a los modos vibracionales activos en Raman característicos de la hematita centrados a las frecuencias de 225 cm^{-1}, 247 cm^{-1}, 290 cm^{-1}, 300 cm^{-1}, 412 cm^{-1}, 613 cm^{-1}, 660 cm^{-1}, 1290 cm^{-1}, 1320 cm^{-1}, A1g(1), Eg(1), Eg(2), Eg(3), Eg(4), A1g(2), Eg(5), Eu(LO), A1g y 2Eu(LO) respectivamente y para la fase magnetita, se tiene la presencia del modo vibracional centrado a 824 cm^{-1} [8], [8,10]. Los modos Eu(LO) y 2Eu(LO), son reportados como modos vibracionales atribuidos a defectos en la red cristalina del material, los cuales son observados en los espectros Raman. En la Figura 6 b), se realizó un comparativo del sustrato de NF con los sustratos NF-Ag-4, NF-Ag-8 y NF-Ag-16 en condiciones dinámicas y se observa un aumento en la intensidad de los modos vibracionales de la fase hematita, cuando los sustratos tienen presencia de plata, este comportamiento ha sido observado en la literatura consultada [11]. Dicho comportamiento se ha observado en otros materiales como en el caso de nanoestructuras de óxido de zinc decoradas con nanopartículas de plata, por lo tanto, el aumento de intensidad de los modos vibracionales, puede ser fundamentado por la teoría electromagnética y la teoría química de transferencia de cargas [12].

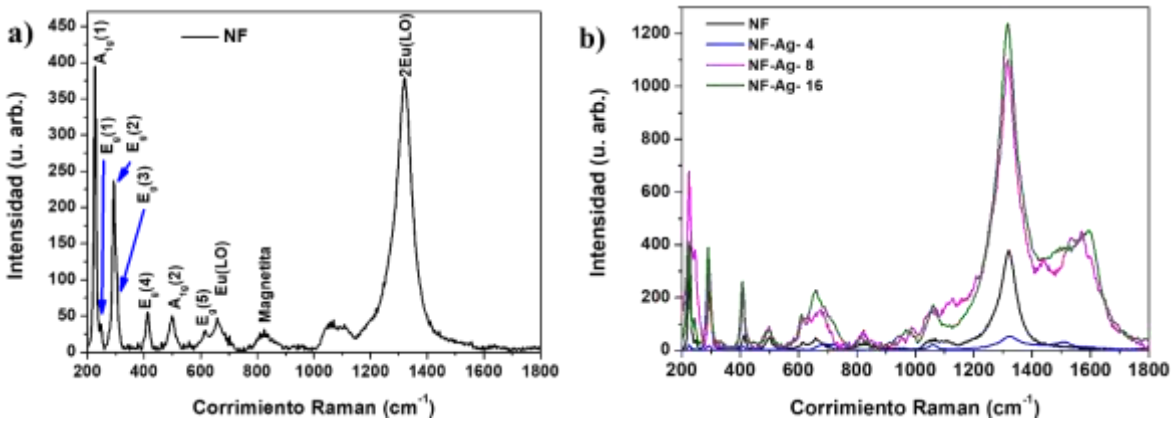


Figura 6. Espectros Raman de sustratos de nanohojuelas de hematita con y sin plata. a) Nanohojuelas de hematita, b) Comparativa entre el tiempo de reacción con el espectro de nanohojuelas sin plata.

Se realizó una comparativa del comportamiento de los espectros Raman de las muestras NF-Ag-4, NF-Ag-8 y NF-Ag-16, con el resultado de espectros Raman de la muestra NF-Ag-8 sin agitación, los resultados son presentados en la Figura 7 a) y b). Los substratos de HNF con plata por agitación son presentados en la Figura 7 a), se detectan algunas diferencias respecto de los espectros Raman típicos de las HNF; en las muestras NF-Ag-4, NF-Ag-8 se observó la presencia de un nuevo modo vibracional centrado a 1060 cm^{-1} atribuido a la presencia de óxido de plata Ag_2O [13], el mismo modo se observa para NF-Ag-16, sin embargo en este tiempo, el modo vibracional se observa un poco distorsionado en comparación con los tiempos mencionados. También se aprecia una distorsión del modo Eu(LO) y para NF-Ag-8, se observó una deformación en los modos vibracionales centrados a las frecuencias de 225 cm^{-1} y 247 cm^{-1}, dicha deformación puede ser atribuida a la presencia de plata en la red cristalina [14]. Por otro lado, apareció una banda entre 1500 cm^{-1} y 1600 cm^{-1} en todas las muestras, estas bandas son debido a la presencia de carbono en el sistema y la aparición del modo vibracional correspondiente a la fase γ de óxido de hierro [15] [16]. La presencia de carbono se relaciona con el carbono presente en la glucosa utilizada para la reducción de plata. El modo centrado a ~1321 cm^{-1} incrementa en intensidad en función del aumento de la tasa de depósito de plata (tiempo de agitación de la solución precursora), este modo es atribuido al desorden de la red cristalina de la hematita.

Por otro lado, en la Figura 7 b), se comparan los espectros de los sustratos NF-8 sin agitación con los sustratos NF-Ag-4, NF-Ag-8 y NF-Ag-16 (con agitación), es de destacar la intensidad del espectro Raman de las HNF con plata obtenidas sin agitación respecto de las a HNF con plata mediante agitación, el modo más intenso es nuevamente el centrado en ~1321 cm^{-1}, atribuido al desorden de la red, siendo las más "desordenadas" las HNF-Ag sin agitación, por lo que se puede decir que al menos preliminarmente la plata está más como un dopaje que como un decorado (no se observaron nanopartículas por SEM). Para poder realizar la comparativa con la muestra a 8 minutos sin agitación, se multiplicó por un factor los demás espectros y poder apreciar mejor el comportamiento (4 minutos, x 6, 6 y 8 minutos x 8).

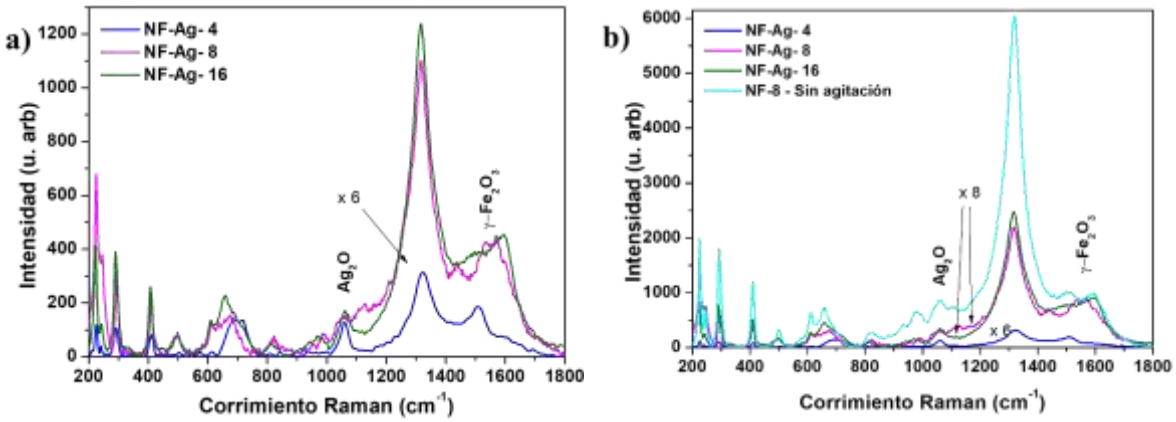


Figura 7. Espectros Raman de sustratos de nanohojuelas de hematita decoradas con plata, variando el tiempo de depósito de plata. a) Acercamiento de los sustratos con plata a diferente tiempo de reacción y b) Comparativa de los sustratos con plata diferente tiempo de reacción con la muestra a un tiempo de 8 minutos con y sin agitación.

En la Figura 8, se muestra el patrón XRD para nanohojuelas de hematita sintetizadas por anodización electroquímica seguido de un tratamiento térmico [17, 18], con y sin plata (Figura 8 a) y b) respectivamente). La caracterización por difracción de rayos X corrobora las fases observadas en espectroscopía Raman. En ambos casos, se encontró una mezcla de fases de óxido de hierro, (hematita y magnetita), así como planos cristalinos correspondientes al sustrato de hierro. Los planos cristalinos correspondientes a la fase hematita se ajustan a la carta cristalográfica PDF-01-087-1164 y corresponde a la estructura cristalina romboédrica. Los números de cartas PDF-01-086-0721 y PDF-01-087-0721 corresponden a las fases magnetita y hierro respectivamente. En la Figura 8 b) se presenta el difractograma correspondiente al sustrato de nanohojuelas con decorado de plata, y se observa la presencia de tres planos correspondientes a la plata; (111), (200) y (220), tomados de la carta PDF-00-004-0783, por lo tanto, se corrobora la presencia de plata en las muestras sintetizadas.

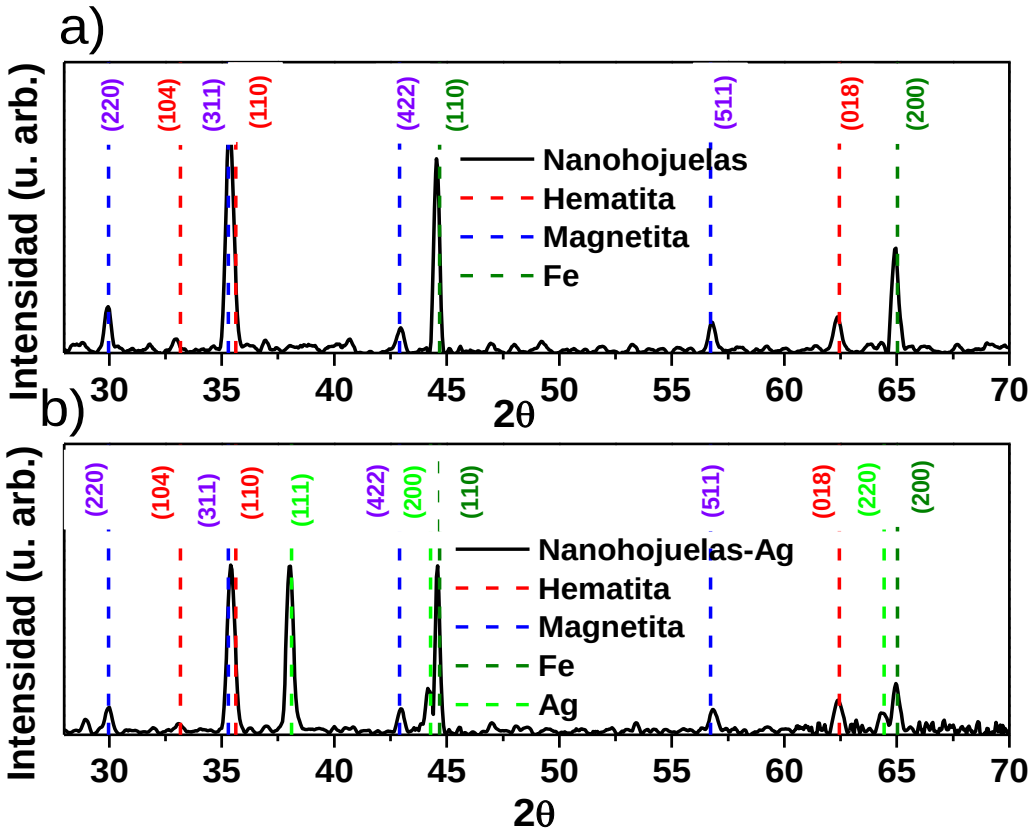


Figura 8. Difractogramas de nanohojuelas de hematita, a) muestras sin plata, b) muestras con plata.

La medición de la absorbancia UV-Vis se llevó en las soluciones de plata sintetizadas mediante el proceso de Tollens en tiempo de 4, 8 y 16 minutos en condiciones dinámicas. Los resultados son presentados en la Figura 9. La solución de plata, presenta absorbancia en longitudes de onda de 423 nm, 396 nm y 404 nm posiblemente debido a la resonancia de plasmón superficial típicas de nanopartículas de plata [17] en tiempos de reacción de 4, 8 y 16 minutos respectivamente, siendo la solución de mayor absorbancia la correspondiente a 8 minutos de reacción.

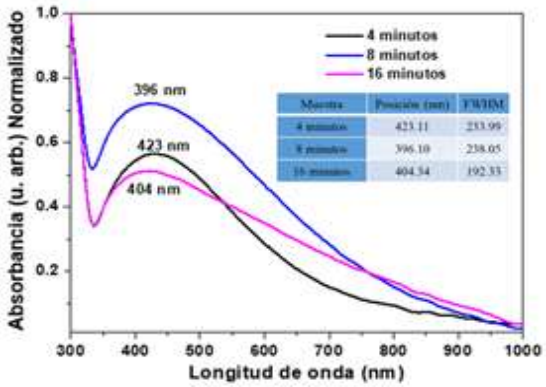


Figura 9. Espectros de absorbancia para nanopartículas sintetizadas a tiempo variable.

5. Conclusiones

El presente trabajo fue realizado con el objetivo para obtener parámetros que contribuyan en trabajos futuros para la síntesis de sustratos SERS de hematita con nanopartículas de plata, para detección de metales pesados, sin embargo, a pesar de no obtener las micrografías SEM

correspondientes a todas las variables utilizadas, la caracterización Raman ofrece información de la presencia de plata en las nanohojuelas de hematita, la evidencia fue el incremento de los modos vibracionales de hematita, al agregarle plata a la superficie de nanohojuelas, y este incremento puede ser atribuido a la teoría electromagnética.

El principal objetivo del trabajo, consistió en observar el comportamiento mediante espectroscopía Raman de plata en la superficie de las nanohojuelas de hematita con dos técnicas; agitación de la solución de plata y sin agitación de la solución de plata y se observó que, al agitar la solución, los modos vibracionales son menos intensos en comparación con la solución sin agitación, sin embargo al observar la morfología mediante espectroscopía electrónica de barrido, se observa que la agitación promovió el crecimiento de nanopartículas, por lo tanto, las experimentaciones con variación en el tiempo de depósito de plata, se realizaron con agitación de la solución. La caracterización de difracción de rayos X, corroboró la presencia de plata al aparecer los planos de difracción correspondientes a plata cúbica en la muestra de nanohojuelas de hematita, con un tiempo de reacción de 8 minutos y agitación de la solución de plata. Por último, a las soluciones de plata (4, 8 y 16 minutos con agitación) se les realizó la caracterización de absorbancia y ofreció información de la formación de nanopartículas, ya que las longitudes de ondas de absorción obtenidas, corresponden a información obtenida en literatura consultada. Por lo tanto, se determina que la técnica de reactivo de Tollens es funcional para la formación del complejo diamín plata, al hacerlo reaccionar con glucosa, introducir una lámina de nanohojuelas de hematita y agitar la solución, originan morfologías como nanopartículas de plata sobre las nanohojuelas, por lo tanto, es una técnica funcional para la síntesis de sustratos SERS.

6. Agradecimientos

Al programa de Doctorado en Materiales y Nanociencia, del centro de Investigación en Micro y Nanotecnología de la Universidad Veracruzana, Campus Veracruz Boca del Río y a la Universidad Nacional Autónoma de México. El presente trabajo cuenta con el apoyo del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) a través de la beca con número 764855.

7. Referencias

[1] V. A. Camarena-Chávez *et al.*, “Fabricación de nanoestructuras por ablación láser y su uso en SERS con bajo umbral de detección: el caso de Ag-Nps”, *Mundo Nano. Rev. Interdiscip. en Nanociencias y Nanotecnología*, vol. 13, no. 24, pp. 1e-12e, 2019, doi: 10.22201/ceiich.24485691e.2020.24.69619.

[2] S. Durmazel, A. Üzer, B. Erbil, B. Sayln, and R. Apak, “Silver Nanoparticle Formation-Based Colorimetric Determination of Reducing Sugars in Food Extracts via Tollens’ Reagent”, *ACS Omega*, vol. 4, no. 4, pp. 7596–7604, 2019, doi: 10.1021/acsomega.9b00761.

[3] A. Michalcová, L. Machado, I. Marek, M. Martinec, M. Sluková, and D. Vojtěch, “Properties of Ag nanoparticles prepared by modified Tollens’ process with the use of different saccharide types”, *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 113, pp. 125–133, 2017, doi: 10.1016/j.jpcs.2017.10.011.

[4] M. A. AbuDalo, I. R. Al-Mheidat, A. W. Al-Shurafat, C. Grinham, and V. Oyanedel-Craver, “Synthesis of silver nanoparticles using a modified Tollens’ method in conjunction with phytochemicals and assessment of

their antimicrobial activity", *PeerJ*, vol. 2019, no. 2, pp. 1–20, 2019, doi: 10.7717/peerj.6413.

[5] D. Bekana, R. Liu, S. Li, Y. Lai, and J. F. Liu, "Facile fabrication of silver nanoparticle decorated α-Fe_2O_3 nanoflakes as ultrasensitive surface-enhanced Raman spectroscopy substrates", *Anal. Chim. Acta*, vol. 1006, pp. 74–82, 2018, doi: 10.1016/j.aca.2017.12.003.

[6] D. Li, Y. Gu, Y. Feng, X. Xu, M. Wang, and Y. Liu, "Synthesis of silver nanoplates on electrospun fibers via tollens reaction for SERS sensing of pesticide residues", *Microchim. Acta*, vol. 187, no. 10, pp. 1–10, 2020, doi: 10.1007/s00604-020-04514-1.

[7] Y. Long, H. Li, X. Yang, Y. Yuan, and M. Zheng, "Controlling silver morphology on a cramped optical fiber facetviaa PVP-assisted silver mirror reaction for SERS fiber probe fabrication", *New J. Chem.*, vol. 45, no. 8, pp. 4004–4015, 2021, doi: 10.1039/d1nj00284h.

[8] R. Ben Ayed, M. Ajili, J. M. Garcia, A. Ziouche, J. L. C. Kramer, and N. K. Turki, "First principal investigation of structural, morphological, optoelectronic and magnetic characteristics of sprayed Zn: Fe_2O_3 thin films," Optik (Stuttg)., vol. 219, no. April, p. 165303, 2020, doi: 10.1016/j.ijleo.2020.165303.

[9] L. M. C. Pérez-Pérez, A. Báez-Rodríguez, L. García-González, J. Hernández-Torres, O. Velázquez-Camilo, and L. Zamora-Peredo, "Nanopores and nanosheets of α-Fe_2O_3 synthetized by electrochemical anodization and analysed by Raman spectroscopy ," MRS Adv., vol. 4, no. 53, pp. 2863–2871, 2019, doi: 10.1557/adv.2019.456.

[10] L. M. C. Pérez-Pérez, A. Báez-Rodríguez, L. García-González, J. Hernández-Torres, O. Velázquez-Camilo, and L. Zamora-Peredo, "Nanopores and nanosheets of α-Fe_2O_3 synthetized by electrochemical anodization and analysed by Raman spectroscopy", *MRS Adv.*, vol. 4, no. 53, pp. 2863–2871, 2019, doi: 10.1557/adv.2019.456.

[11] M. M. Alqahtani *et al.*, "Highly Sensitive Ethanol Chemical Sensor Based on Novel Ag-Doped Mesoporous α–Fe_2O_3 Prepared by Modified Sol-Gel Process", *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 13, 2018, doi: 10.1186/s11671-018-2572-8.

[12] S. N. H. Daud *et al.*, "3D hyperbranched heterostructures of Ag nanocrystals-decorated ZnO nanopillars: Controlled growth and characterization of the optical properties", *CrystEngComm*, vol. 19, no. 37, pp. 5591–5603, 2017, doi: 10.1039/c7ce01159h.

[13] P. Berastegui, C. W. Tai, and M. Valvo, "Electrochemical reactions of $AgFeO_2$ as negative electrode in Li- and Na-ion batteries", *J. Power Sources*, vol. 401, no. September, pp. 386–396, 2018, doi: 10.1016/j.jpowsour.2018.09.002.

[14] S. R. Vásquez-García, A. K. Garcia-Rueda, N. Flores-Ramírez, J. L. Rico-Cerda, L. Domratcheva-Lvova, and L. García-González, "Synthesis and characterization of TiO_2 nanotubes doped with Fe via in situ Anodization", *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 29, no. 18, pp. 15814–15820, 2018, doi: 10.1007/s10854-018-9339-y.

[15] C. Brolly, J. Parnell, and S. Bowden, "Raman spectroscopy: Caution when interpreting organic carbon from oxidising environments", *Planet. Space Sci.*, vol. 121, pp. 53–59, 2016, doi: 10.1016/j.pss.2015.12.008.

[16] Q. Zeng and S. Cai, "Low-friction behaviors of Ag-doped γ-Fe_2O_3@SiO_2 nanocomposite coatings under a wide range of temperature conditions", *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 2019, doi: 10.1007/s10971-019-04943-2.

[17] M. N. Afridi, W. H. Lee, and J. O. Kim, "Effect of phosphate concentration, anions, heavy metals, and organic matter on phosphate adsorption from wastewater using anodized iron oxide nanoflakes," Environ. Res., vol. 171, no. January, pp. 428–436, 2019, doi: 10.1016/j.envres.2019.01.055.

[1] V. A. Camarena-Chávez *et al.*, "Fabricación de nanoestructuras por ablación láser y su uso en SERS con bajo umbral de detección: el caso de Ag-Nps", *Mundo Nano. Rev. Interdiscip. en Nanociencias y Nanotecnología*, vol. 13, no. 24, pp. 1e-12e, 2019, doi: 10.22201/ceiich.24485691e.2020.24.69619.

[2] S. Durmazel, A. Üzer, B. Erbil, B. Sayln, and R. Apak, "Silver Nanoparticle Formation-Based Colorimetric Determination of Reducing Sugars in Food Extracts via Tollens' Reagent", *ACS Omega*, vol. 4, no. 4, pp. 7596–7604, 2019, doi: 10.1021/acsomega.9b00761.

[3] A. Michalcová, L. Machado, I. Marek, M. Martinec, M. Sluková, and D. Vojtěch, "Properties of Ag nanoparticles prepared by modified Tollens' process with the use of different saccharide types", *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 113, pp. 125–133, 2017, doi: 10.1016/j.jpcs.2017.10.011.

[4] M. A. AbuDalo, I. R. Al-Mheidat, A. W. Al-Shurafat, C. Grinham, and V. Oyanedel-Craver, "Synthesis of silver nanoparticles using a modified Tollens' method in conjunction with phytochemicals and assessment of their antimicrobial activity", *PeerJ*, vol. 2019, no. 2, pp. 1–20, 2019, doi: 10.7717/peerj.6413.

[5] D. Bekana, R. Liu, S. Li, Y. Lai, and J. F. Liu, "Facile fabrication of silver nanoparticle decorated α-Fe_2O_3 nanoflakes as ultrasensitive surface-enhanced Raman spectroscopy substrates", *Anal. Chim. Acta*, vol. 1006, pp. 74–82, 2018, doi: 10.1016/j.aca.2017.12.003.

[6] D. Li, Y. Gu, Y. Feng, X. Xu, M. Wang, and Y. Liu, "Synthesis of silver nanoplates on electrospun fibers via tollens reaction for SERS sensing of pesticide residues", *Microchim. Acta*, vol. 187, no. 10, pp. 1–10, 2020, doi: 10.1007/s00604-020-04514-1.

[7] Y. Long, H. Li, X. Yang, Y. Yuan, and M. Zheng, "Controlling silver morphology on a cramped optical fiber facetviaa PVP-assisted silver mirror reaction for SERS fiber probe fabrication", *New J. Chem.*, vol. 45, no. 8, pp. 4004–4015, 2021, doi: 10.1039/d1nj00284h.

[8] R. Ben Ayed, M. Ajili, J. M. Garcia, A. Ziouche, J. L. C. Kramer, and N. K. Turki, "First principal investigation of structural, morphological, optoelectronic and magnetic characteristics of sprayed Zn: Fe_2O_3 thin films," Optik (Stuttg)., vol. 219, no. April, p. 165303, 2020, doi: 10.1016/j.ijleo.2020.165303.

[9] L. M. C. Pérez-Pérez, A. Báez-Rodríguez, L. García-González, J. Hernández-Torres, O. Velázquez-Camilo, and L. Zamora-Peredo, "Nanopores and nanosheets of α-Fe_2O_3 synthetized by electrochemical anodization and analysed by Raman spectroscopy ," MRS Adv., vol. 4, no. 53, pp. 2863–2871, 2019, doi: 10.1557/adv.2019.456.

[10] J. F. Mir, S. Rubab, and M. A. Shah, "Photo-electrochemical ability of iron oxide nanoflowers fabricated via electrochemical anodization," Chem. Phys. Lett., vol. 741, no. January, p. 137088, 2020, doi: 10.1016/j.cplett.2020.137088.

[11] M. M. Alqahtani *et al.*, "Highly Sensitive Ethanol Chemical Sensor Based on Novel Ag-Doped Mesoporous α–Fe_2O_3 Prepared by Modified Sol-Gel Process", *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 13, 2018, doi: 10.1186/s11671-018-2572-8.

[12] S. N. H. Daud *et al.*, "3D hyperbranched heterostructures of Ag nanocrystals-decorated ZnO nanopillars: Controlled growth and characterization of the optical properties", *CrystEngComm*, vol. 19, no. 37, pp. 5591–5603, 2017, doi: 10.1039/c7ce01159h.

[13] P. Berastegui, C. W. Tai, and M. Valvo, "Electrochemical reactions of $AgFeO_2$ as negative electrode in Li- and Na-ion batteries", *J. Power Sources*, vol. 401, no. September, pp. 386–396, 2018, doi: 10.1016/j.jpowsour.2018.09.002.

[14] S. R. Vásquez-García, A. K. Garcia-Rueda, N. Flores-Ramírez, J. L. Rico-Cerda, L. Domratcheva-Lvova, and L. García-González, "Synthesis and characterization of TiO_2 nanotubes doped with Fe via in situ Anodization", *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 29, no. 18, pp. 15814–15820, 2018, doi: 10.1007/s10854-018-9339-y.

[15] C. Brolly, J. Parnell, and S. Bowden, "Raman spectroscopy: Caution when interpreting organic carbon from oxidising environments," Planet. Space Sci., vol. 121, pp. 53–59, 2016, doi: 10.1016/j.pss.2015.12.008.

[16] Q. Zeng and S. Cai, "Low-friction behaviors of Ag-doped γ-Fe_2O_3@SiO_2 nanocomposite coatings under a wide range of temperature conditions," J. Sol-Gel Sci. Technol., 2019, doi: 10.1007/s10971-019-04943-2.

[17] M. N. Afridi, W. H. Lee, and J. O. Kim, "Effect of phosphate concentration, anions, heavy metals, and organic matter on phosphate adsorption from wastewater using anodized iron oxide nanoflakes," Environ. Res., vol. 171, no. January, pp. 428–436, 2019, doi: 10.1016/j.envres.2019.01.055.

[18] H. Zhu et al., "P-type α-Fe_2O_3 hexagonal nanosheets: Synthesis and aniline-sensing performance," Proc. Inst. Mech. Eng. Part L J. Mater. Des. Appl., pp. 1–9, 2021, doi: 10.1177/14644207211022773.

[19] M. G. Tsegay, H. G. Gebretinsae, J. Sackey, M. Maaza, and Z. Y. Nuru, "Green synthesis of khat mediated silver nanoparticles for efficient detection of mercury ions," Mater. Today Proc., vol. 36, pp. 368–373, 2020, doi: 10.1016/j.matpr.2020.04.217.