
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE BAJA CALIFORNIA

FACULTAD DE INGENIERÍA, ARQUITECTURA Y DISEÑO



SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE ORO Y ESTUDIO DE SUS PROPIEDADES ÓPTICAS EN UN DISOLVENTE EUTÉCTICO NO ACUOSO

TESIS

PARA CUBRIR LOS REQUISITOS NECESARIOS PARA OBTENER EL TÍTULO DE
Ingeniero en Nanotecnología

PRESENTA:

José Manuel Ruiz Marizcal

DIRECTORES

Dr. José Manuel Romo Herrera

Dra. Eunice Vargas Viveros

Ensenada, Baja California, México, Septiembre de 2017

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE BAJA CALIFORNIA
FACULTAD DE INGENIERÍA, ARQUITECTURA Y DISEÑO

SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE ORO Y ESTUDIO DE SUS PROPIEDADES
ÓPTICAS EN UN DISOLVENTE EUTÉCTICO NO ACUOSO

TESIS

PARA CUBRIR LOS REQUISITOS NECESARIOS PARA OBTENER EL TÍTULO DE

INGENIERO EN NANOTECNOLOGÍA

PRESENTA:

JOSÉ MANUEL RUIZ MARIZCAL

APROBADO POR:



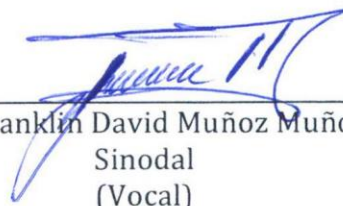
Dr. José Manuel Romo Herrera
Director
(Presidente)



Dra. Eunice Vargas Viveros
Codirector
(Secretario)



Dr. David Cervantes Vásquez
Sinodal
(Vocal)



Dr. Franklin David Muñoz Muñoz
Sinodal
(Vocal)

Resumen

En este trabajo se presenta la síntesis de nanoestructuras de oro mediada por semillas. Se observó cómo el reductor a diferentes temperaturas influye en el crecimiento de nanopartículas (semillas) en medio acuoso. Se estudió cómo el uso de diferentes surfactantes, como son el bromuro de hexadeciltrimetilamonio (CTAB) y el cloruro de hexadeciltrimetilamonio (CTAC), actúan en la formación de las nanopartículas semillas (~8 nm de diámetro) y en su posterior crecimiento (cultivo) a nanopartículas más grandes donde se demostró que utilizando CTAC como medio de crecimiento, daba lugar a NPs de un tamaño homogéneo y con morfología preferentemente esféricas. Se probaron metodologías para la transferencia de las nanopartículas (NPs) en medio acuoso a un medio Disolvente Eutéctico (DES, por sus siglas en inglés). Lo anterior, para medir y comparar las propiedades plasmónicas de las NPs de oro en los distintos medios.

Agradecimientos

El presente trabajo va dirigido en gratitud especialmente a mis padres, José Manuel Ruiz López y Martha M. Marizcal Tapia, quienes me apoyaron y estuvieron en todo momento a mi lado en mis momentos de alegría y frustración, a quienes quiero tanto. A mis hermanos Martha Janette y Germán David, quienes me apoyaron y siempre estuvieron en cada momento, y como buenos hermanos estuvieron presentes en varios desvelos conmigo, así como en buenas discusiones, pero a fin de cuenta las mejores personas.

A la Universidad Autónoma de Baja California quien me recibió y donde desarrollé mi formación profesional, así como al Centro de Nanociencias y Nanotecnología donde se llevó a cabo el proyecto. Al director de éste trabajo Dr. José Manuel Romo Herrera, quien estuvo al pendiente en todo momento. Al Dr. Josué David Mota Morales quien indirectamente fue director y artífice del trabajo. A la Dra. Eunice Vargas Viveros quién estuvo presente en más de una ocasión a lo largo de mi formación profesional y quien compartió de sus conocimientos. A mis sinodales Dr. Franklin D. Muñoz Muñoz quien fue de las primeras personas en abrirme las puertas a la investigación y quien de igual manera compartió sus conocimientos. Al Dr. David Cervantes Vásquez quien se tomó la molestia de aceptar el trabajo y ser parte del comité. Al Dr. Jorge Octavio Mata Ramírez quién desde el inicio de la carrera fue un gran guía académico y estuvo presente y apoyando a lo largo de mi formación profesional. A mis amigos que, aun estando lejos, su presencia nunca faltó y de igual manera su apoyo fue incondicional. A mis maestros quienes aportaron gran conocimiento y a mis compañeros. A todas las personas que apoyaron en la realización de éste trabajo y estuvieron presentes de alguna manera. Así también, se agradece al apoyo financiero por parte de la UNAM México a través del proyecto DGAPA-PAPIIT IA103117 (J.M.R.H.), a UNAM y CONACYT por el fondo del proyecto Fordecyt 272894.

Índice

Contenido	Página
<i>Resumen</i>	III
<i>Agradecimientos</i>	III
<i>Lista de figuras</i>	VIII
<i>Lista de tablas</i>	XII
1 <i>Introducción</i>	1
1.1 Ciencia de materiales	1
1.2 Metales nobles	2
1.3 Nanotecnología y nanopartículas	3
1.3.1 Nanomateriales inorgánicos	5
1.4 Plasmón de superficie	7
1.4.1 Resonancia del plasmón de superficie localizado (LSPR)	7
1.5 Líquidos iónicos	10
1.5.1 Disolventes Eutécticos	11
2 <i>Antecedentes</i>	13
3 <i>Hipótesis</i>	20
4 <i>Objetivo general</i>	20
5 <i>Objetivos particulares</i>	21
6 <i>Metodología</i>	22
6.1 Materiales	22

6.1.1	Surfactantes	22
6.1.2	Precursor.....	23
6.1.3	Reductores	23
6.2	Metodología para la síntesis de semillas de oro	24
6.3	Método de crecimiento de NPs de oro mediado por semillas	25
6.4	Metodología para explorar el rol de la variación de ácido ascórbico en la solución de crecimiento.....	27
6.5	Transferencia de nanopartículas de un medio acuoso a DES	28
6.5.1	Técnica de liofilización	28
6.5.2	Técnica por centrifugación	29
7	<i>Resultados y discusiones</i>	30
7.1	Síntesis de semillas de oro con distintos surfactantes	30
7.1.1	Formación de semillas de oro en un medio con CTAC	30
7.1.2	Formación de semillas de oro en un medio con CTAB	35
7.2	Crecimiento de NPs de oro mediado por semillas	39
7.2.1	Utilizando semillas@CTAC	39
7.2.2	Utilizando semillas@CTAB	42
7.3	Morfologías a diferentes concentraciones de ácido ascórbico.....	45
7.3.1	Concentración 0.5 mM de ácido ascórbico.....	45
7.3.2	Concentración 2 mM de ácido ascórbico.....	48
7.3.3	Concentración 3.5 mM de ácido ascórbico.....	51
7.4	Transferencia de NPs de medio acuoso a un Disolvente Eutéctico para la comparación de sus propiedades ópticas.....	54
7.4.1	Transferencia por liofilización.....	54
7.4.2	Transferencia por centrifugado.....	58

8	<i>Conclusiones y Trabajo a futuro</i>	62
8.1	Conclusión.....	62
8.2	Trabajo a futuro.....	63
9	<i>Referencias</i>	64

Lista de figuras

Figura 1. Escala nanométrica de diferentes objetos, moléculas, células, etc., y una representación de nanopartículas y nanoestructuras (<i>Giner, 2014</i>).....	4
Figura 2. Simulación de terapia contra el cáncer de mama con nanoshells de oro con núcleo de silicio (<i>E. L. Falcão-Filho et al., 2007</i>).	5
Figura 3. Nanoestructuras con forma de estrella (<i>Louisa Dalton, 2015</i>).	7
Figura 4. Propagación de plasmón y esquema del dipolo formado (<i>Willets, K., & Van Duyne, R, 2007</i>).	8
Figura 5. Diagrama de resonancia de plasmón de superficies localizado en una nanopartícula metálica (<i>Willets, K., & Van Duyne, R, 2007</i>).	8
Figura 6. Espectroscopía de UV-Visible. a) Hidrosoles que contienen nanoestructuras de diversos tamaños. b) Nanocilindros de distintas dispersiones de espectro (<i>Guerrero Martínez et al., 2011</i>). .	9
Figura 7. a) Imagen STEM en campo oscuro de una nanoestrella de oro con el mapa de intensidad de EELS superpuesto. b) Mapa de intensidad de EELS calculado para la resonancia plasmónica en una punta. Ambos mapas muestran la alta localización en el vértice (<i>Guerrero Martínez et al., 2011</i>).	9
Figura 8. Interacción de puente de hidrógeno presentes en las mezclas eutécticas de bajo punto de fusión (<i>Christian Vidal, 2013</i>).	11
Figura 9. Proceso de nucleación en la formación de nanopartículas semilla (<i>Martínez-Espinosa J.C et al., 2012</i>).	14
Figura 10. Semillas y nanorods sintetizados mediante el método de crecimiento mediado por semillas (<i>Jana et al., 2001</i>).	15
Figura 11. Nanoestructuras formadas a partir de síntesis mediada por semillas (<i>R. Langille et al., 2012</i>).	16

Figura 12. Imágenes de Microscopio Electrónico de Barrido (SEM, por sus siglas en inglés) de diferentes morfologías producto de diferentes concentraciones del reductor ácido ascórbico, a) 0.5 mM, b) 2 mM y c) 10 mM (<i>R. Langille et al., 2012</i>).....	17
Figura 13. Surfactantes de cadena larga, a) Bromuro de hexadeciltrimetilamonio (CTAB) y b) Cloruro de hexadeciltrimetilamonio (CTAC)	18
Figura 14. Simulación de los diferentes iones <i>Br</i> – y <i>Cl</i> –donde se prueba como el CTAB tiene una afinidad hacia la superficie del oro y el CTAC permanece en la solución. (<i>Kumar et al., 2016</i>).	19
Figura 15. Esquema de preparación de semillas de oro en un medio surfactante. <i>Esquema creado por ChemDraw, PerkinElmer Informatics</i>	24
Figura 16. Esquema de la metodología de síntesis de NPs crecidas en un medio surfactante. <i>Esquema creado por ChemDraw, PerkinElmer Informatics</i>	26
Figura 17. Esquema de la metodología de síntesis de NPs crecidas en un medio surfactante. <i>Esquema creado por ChemDraw, PerkinElmer Informatics</i>	27
Figura 18. Esquema de la técnica de transferencia de NPs por medio de centrifugación. <i>Esquema creado por ChemDraw, PerkinElmer Informatics</i>	29
Figura 19. a) Primera síntesis realizada de semillas de oro. b) Replica de síntesis de semillas de oro. c) Segunda réplica de semillas de oro. d) Espectro de 24 horas, con las NP estables de las síntesis a) , b) y c) , todas en un medio CTAC.	31
Figura 20. Imágenes de TEM de semillas de oro crecidas en presencia de CTAC.....	33
Figura 21. Histograma de distribución de tamaños de semillas sintetizadas en un medio surfactante CTAC.	34
Figura 22. a) Primera síntesis realizada de semillas de oro. b) Replica de síntesis de semillas de oro. c) Segunda réplica de semillas de oro. d) Espectro de 24 horas, con las NP estables de las síntesis a) , b) y c) , todas en un medio CTAB.	35
Figura 23. Imágenes de TEM de semillas de oro crecidas en presencia de CTAB.....	37

Figura 24. Histograma de distribución de tamaños de semillas sintetizadas en un medio surfactante CTAB.	38
Figura 25. Caracterización en ultravioleta visible de semillas de oro crecidas en un medio surfactante CTAC, utilizando semillas@CTAC con datos en diferentes periodos de tiempo.....	39
Figura 26. Histograma de distribución de tamaños de crecimiento semillas del Set 1 , sintetizadas en un medio surfactante CTAC. Datos de las imágenes de TEM de la Figura 27.	40
Figura 27. Imágenes de TEM del crecimiento semillas de oro a partir de semillas@CTAC.	41
Figura 28. Caracterización en ultravioleta visible de semillas de oro @CTAB crecidas en un medio surfactante CTAC, con datos a diferentes tiempos.	42
Figura 29. Imágenes de TEM de NPs crecidas a partir de semillas@CTAB.....	43
Figura 30. Histograma de distribución de tamaños de NPs crecidas en CTAC a partir de semillas@CTAB. Datos de las imágenes de TEM de la Figura 29.....	44
Figura 31. Espectros UV-Vis perteneciente a la concentración 0.5 mM de ácido ascórbico.....	45
Figura 32. Histograma de tamaño de NPs utilizando la solución con 0.5 mM de reductor	46
Figura 33. Imágenes de microscopía electrónica de transmisión de las NPs obtenidas a partir de una solución de crecimiento con un contenido de 0.5 mM de ácido ascórbico.	47
Figura 34. Espectros de UV-Vis de la muestra con concentración 2 mM de ácido ascórbico del reductor.	48
Figura 35. Morfologías obtenidas a una concentración de 2 mM de reductor.....	49
Figura 36. Diferencias entre a) Octaedros y b) Cubos.....	49
Figura 37. Histograma de distribución de morfologías correspondiente a las imágenes de TEM de la Figura 33.	50
Figura 38. Espectro de UV-Vis de la solución con reductor a 3.5 mM.	51
Figura 39. Distribución de morfología de las NPs de oro en la solución de ácido ascórbico 3.5 mM, tomadas del análisis por TEM.....	52
Figura 40. Distribución de formas obtenidas a una concentración de 3.5 mM.....	52

Figura 41. Material poroso obtenido a partir de una formación de DES liofilizado.	54
Figura 42. NPs cultivadas en un medio acuoso (izquierda), solución rojiza. NPs transferidas a DES (derecha), solución de un azul-morado.	55
Figura 43. Espectro visible de la muestra liofilizada en diferentes tiempos.	55
Figura 44. Imágenes de TEM de las NPs correspondientes a la técnica de transferencia por liofilización.	58
Figura 45. Tubo eppendor con NPs tras la primera centrifuga y haberle colocado los primeros 900 μ L de DES.	58
Figura 46. Espectro del NPs@DES transferidos por centrifugación.	59
Figura 47. Espectros de absorbancia de ambas técnicas de centrifugación comparadas con el NPs en un medio acuoso.	60
Figura 48. Diferencia entre las NPs en un medio no acuoso (DES), (izquierda) y un medio acuoso (derecha), mediante a) imagen de TEM, b) Espectro de UV-Vis y c) como se observa a simple vista.	61

Lista de tablas

Tabla 1. Información general de reactivos. Información proporcionada por Sigma Aldrich.....	22
Tabla 2. Información general del reactivo. Información proporcionada por Sigma Aldrich.	23
Tabla 3. Información general de los reactivos. Información proporcionada por Sigma Aldrich.	23
Tabla 4. Tablas de datos pertenecientes a los espectros UV-Vis mostrados en la Figura 19. Donde se muestran los resultados de las previas síntesis y sus respectivas réplicas.....	32
Tabla 5. Tabla de valores correspondientes a los espectros UV-Vis de la Figura 22.....	36
Tabla 6. Tabla de datos de la Figura 25.	40
Tabla 7. Tabla de datos correspondientes al espectro de la Figura 28.	42
Tabla 8. Tabla de datos correspondiente al espectro de la Figura 31.....	46
Tabla 9. Datos correspondientes a la Figura 34.	48
Tabla 10. Datos de los espectros en diferentes tiempos de la Figura 38.	51
Tabla 11. Datos correspondientes a los espectros (Figura 43) de la muestra liofilizada.	56
Tabla 12. Tabla de datos de la transferencia por centrifugación (Figura 45).....	59
Tabla 13. Tabla de datos correspondientes a diferentes transferencias y comparadas con el espectro de las NPS cultivadas en un medio acuoso (Figura 46).....	60

1 Introducción

1.1 Ciencia de materiales

La investigación que ocupa a la ciencia de materiales se ha enfocado principalmente al entendimiento y manipulación de la relación estructura-función de la materia. Es un campo interdisciplinario que estudia sus propiedades, composición, estructura, procesamiento y funcionamiento, con el objetivo particular de entender la forma en que los átomos se “acomodan” durante la síntesis y su posterior modificación mediante procesos posteriores, de modo que el material final exhiba cierto tipo de propiedades específicas. Para una óptima aplicación de los materiales es necesario que su producción se realice con un control exhaustivo de modo que sus propiedades no varíen al ser sintetizadas (Askeland & Wright, 2016).

Un aspecto primordial de la ciencia de materiales involucra la investigación de la estructura de un material. La estructura de un material tiene una influencia profunda sobre sus propiedades y su comportamiento a escala macroscópica. A escala macroscópica los materiales han sido estudiados ampliamente y de igual manera utilizados, incluso sin conocer completamente sus propiedades o características a fondo. Un ejemplo de ello es el oro, del cual se sabe que a lo largo de la historia ha sido un metal precioso, ya que cientos de civilizaciones han usado el oro como objeto de transacción de gran valor, o simplemente para crear objetos decorativos con ese material, el cual denotaba alto estatus social. Hoy en día se sabe que el oro tiene propiedades de mayor utilidad, por ejemplo, se ha demostrado que el oro a escala nanométrica presenta propiedades ópticas de gran interés, adquiriendo distinta coloración dependiendo del tamaño o morfología (Vert, 2012; Askeland & Wright, 2016).

1.2 Metales nobles

Los metales nobles se caracterizan por ser un grupo de elementos químicamente inertes o bien que presentan baja reactividad con otros compuestos químicos. Son aquellos que tienen todos sus orbitales completos. Se sabe que en fases experimentales presentan la mínima cantidad de alteraciones, ya sea al corroerse u oxidarse, al ser expuestas en diferentes ambientes corrosivos. Los metales nobles han sido parte esencial del desarrollo de la ciencia moderna. Muchos de los metales son usados ampliamente en aplicaciones tan diversas como catálisis, electrónica, fotónica, almacenamiento de información, almacenamiento y conversión de energía, protección ambiental y medicina, por mencionar algunos. Los metales nobles más conocidos por sus excelentes propiedades son: el oro, platino, paladio, el rodio, el osmio, el rutenio, la plata y el iridio. La mayoría de esas aplicaciones requiere del uso de los metales divididos finalmente, preferentemente en forma de nano-cristales con al menos una de sus dimensiones en el intervalo de 1 a 100 nm. El oro por su parte, es un material denominado catódico debido a su nula corrosión, lo cual presenta características ideales para una amplia gama de áreas donde destaca la electrónica, biomedicina, catálisis, etc. La aparición del oro a escala nanométrica ha sido estudiada ampliamente, particularmente por sus propiedades ópticas y biocompatibilidad. Por ejemplo, uno de los estudios en la actualidad es la de amplificar la señal espectroscópica de sustancias con el uso de biomarcadores acoplados a nanopartículas con base a diferentes nanomateriales y su funcionalización. Según trabajos realizados por Christine D. Keating en el 2000, se realizó una investigación con un nuevo enfoque para la hibridación de DNA basada en nanopartículas de oro, las cuales cuentan con una sensibilidad de 103 veces más para el oligonucleótido en comparación con uno no amplificado o bien sin el uso de nanopartículas (Martínez-Espinosa et al., 2012).

Otro ejemplo de ello es el estudio realizado por Juan C. Martínez en el 2012, donde realizan la síntesis de nanoestructuras para el estudio de muestras biológicas por métodos espectroscópicos, donde al recubrir las nanopartículas de oro con albúmina de suero bovino (BSA), observaron un cambio

espectral por absorción UV-Vis, donde las nanopartículas de oro sin funcionalizar daban señales muy diferentes a las recubierta por BSA. Este cambio se atribuye a la biofuncionalización de nanopartículas de Au para aplicaciones biomédicas específicas o bien para técnicas de biomarcadores, las cuales darán resultados prometedores para el estudio y tratamientos de cáncer (Martínez-Espinosa et al., 2012).

1.3 Nanotecnología y nanopartículas

La nanotecnología se define como el campo de las ciencias aplicadas dedicado al control y manipulación de la materia a un nivel atómico y molecular. El prefijo nano indica $1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$, por lo que antepuesto a la palabra “metro” equivale a la mil millonésima parte de un metro (*Figura 1*). De aquí que las Nanociencias y Nanotecnología se encargan de estudiar la materia a escala nano, así como sus fenómenos y propiedades, por lo que muchos campos se benefician de que ésta nueva tecnología tenga un pronto desarrollo; en concreto los materiales funcionales se pueden beneficiar de ello. Ejemplo de ello son áreas como biomedicina, materiales orgánicos e inorgánicos, áreas de energía, electrónica, entre otras. Las propiedades a escala nanométrica, presentan fenómenos completamente nuevos, es por ello que la fabricación de materiales tales como las nanopartículas (NPs) ha tenido un avance significativo. Las NPs se consideran fragmentos sólidos con tamaños en la escala nanométrica y exhiben nuevas propiedades en comparación de sus análogos macroscópicos. Dichas propiedades dependen fuertemente de varios factores como el tamaño, la forma, los defectos y la funcionalización superficial, permitiendo su manipulación para la preparación de una nueva generación de materiales que responden a estímulos (Vides, 2013).

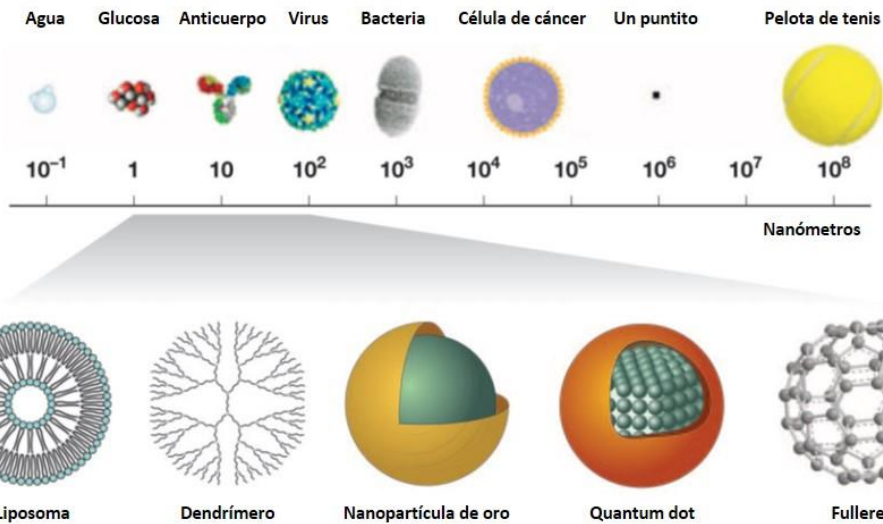


Figura 1. Escala nanométrica de diferentes objetos, moléculas, células, etc., y una representación de nanopartículas y nanoestructuras (Giner, 2014).

La obtención de NPs de diferentes morfologías complejas presenta propiedades diferentes dependiendo de su geometría. Un tratamiento de cáncer propuesto que emplea efectos plasmónicos para destruir tumores se basa en NPs tipo *nanoshells* el cual aprovecha las propiedades que le confiere su tamaño. Los *nanoshells* de aproximadamente 100 nm, que son NPs con una capa externa o cascarón de oro y núcleo de silicio, pudieran ser introducidos por el torrente sanguíneo y se incrustarían en un tumor de rápido crecimiento, los cuales a su vez pudieran ser incididos con luz láser cercana al infrarrojo, la cual puede viajar a través de la piel y excitar el plasmón superficial localizado de las nanopartículas matando células tumorales sin dañar el tejido sano circundante (Atwater, 2007).

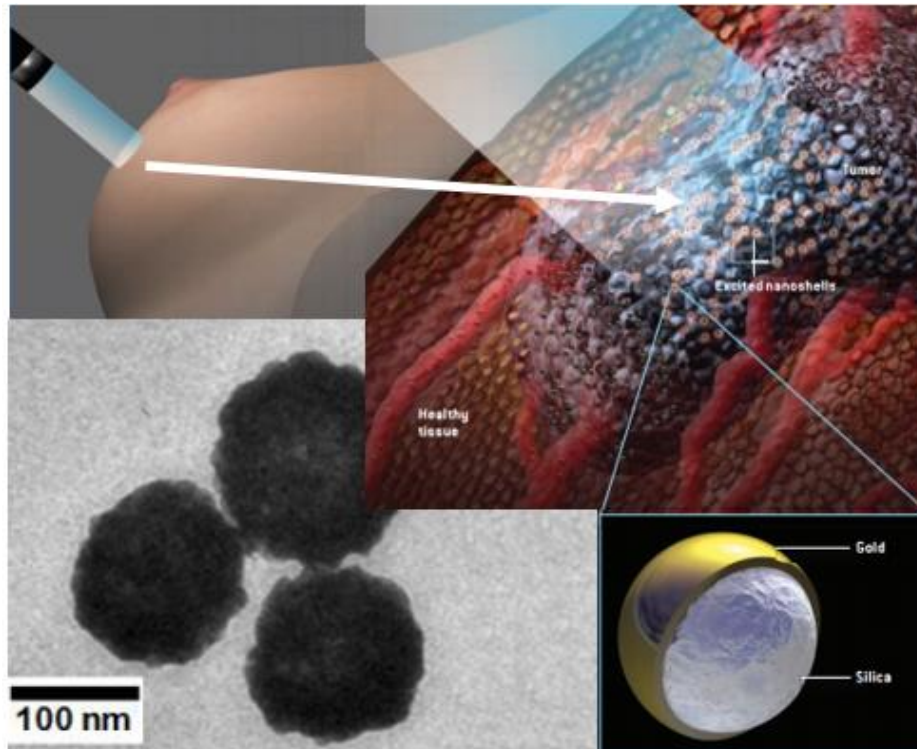


Figura 2. Simulación de terapia contra el cáncer de mama con *nanoshells* de oro con núcleo de silicio (E. L. Falcão-Filho et al., 2007).

Por otro lado, los *nanorods* (nanovarillas) combinados a anticuerpos, podrían ser utilizados como agente fototérmico de manera eficiente para terapias contra el cáncer utilizando láser infrarrojo, por lo que se espera que el tejido tumoral sea destruido de manera selectiva. De igual manera, los *nanorods* pudiesen ser manejados como agentes de contraste de imagen por lo que los nanorods ofrecen un nuevo método de diagnóstico, detección biomédica y terapia del cáncer; sintonizable para su uso en las regiones del visibles e infrarrojo cercano (Huang et al., 2006).

1.3.1 Nanomateriales inorgánicos

Los nanomateriales son materiales con dimensiones tan pequeñas que caen dentro del rango de escalas nanométricas o a escala de una mil millonésima parte de un metro ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$). A estas dimensiones el comportamiento de los materiales puede variar al de escalas macroscópicas. Muchas propiedades de los materiales dependen de cómo están ordenados los átomos en el material o de cómo se comportan sus electrones. Un material nanométrico, tiene el movimiento de electrones limitado por las dimensiones del propio material. Además en un material nanométrico la proporción de átomos

en la superficie con respecto al interior, es mucho más elevada que en materiales de tamaño mayor (Rodríguez, 2012).

Existen un sinnúmero de nanomateriales inorgánicos, esto gracias a las nuevas investigaciones que han perfeccionado las rutas de síntesis y caracterización a nanoescala. Por ejemplo, incluyen puntos cuánticos, nanopartículas de oro y plata, así como óxidos metálicos. Los puntos cuánticos son nanopartículas semiconductoras los cuales, al ser expuestos a la luz, emiten colores diferentes dependiendo de su tamaño. Otro tipo de partículas tiene la propiedad de volverse fluorescente cuando resultan excitados por fotones o electrones, emitiendo una luz brillante sumamente estable, la cual puede ser aplicada para áreas biomédicas como bioimagen (Rodríguez, 2012; Peinado, 2011). Las nanopartículas de oro y plata por su parte, presentan propiedades de biocompatibilidad y dependiendo de su morfología y tamaños, presentan distintos tipos de respuesta óptica. Por ejemplo, las nanopartículas de oro por su naturaleza química se sabe que son altamente biocompatibles (Shukla et al., 2005). Su utilidad puede variar con respecto a sus distintas morfologías. Por sí solas, las NP de oro presentan una resonancia máxima y su frecuencia se produce en el campo visible del espectro electromagnético. En éste tipo de circunstancias se producen excitaciones dipolares fuertes de los electrones libres en la superficie de la nanopartícula (Rodríguez, 2012; Liz-Marzán, 2004). Por otro lado, las oscilaciones de los electrones libres de una nanoestructura en forma de estrella producen un campo eléctrico mucho más intenso en las puntas.

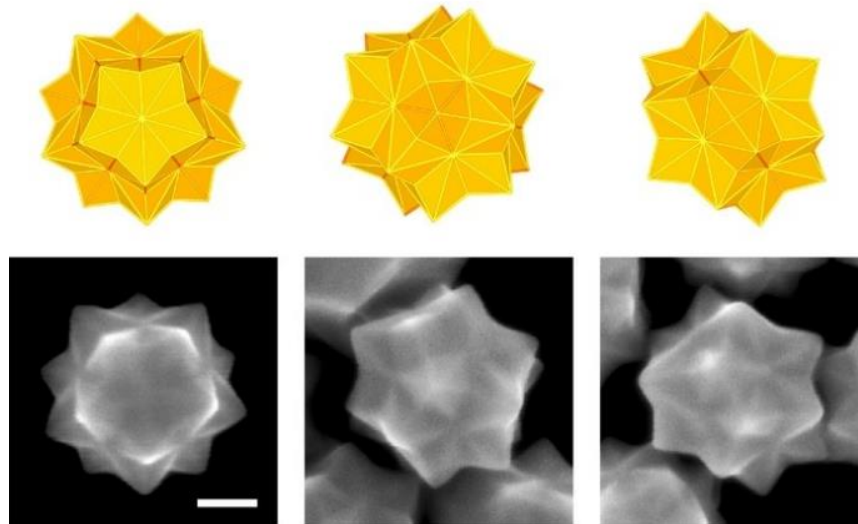


Figura 3. Nanoestructuras con forma de estrella (*Louisa Dalton, 2015*).

1.4 Plasmón de superficie

Los electrones libres que se encuentran en la superficie de un metal, pueden ser tratados como un gas electrónico de alta densidad. Se puede inferir que dichos electrones no se mueven o propagan por el metal, pero bajo una excitación longitudinal ocasionará una oscilación coherente colectiva del gas de electrones de conducción, el cual se propagará como una oscilación del plasma a través de la superficie del metal. Un plasmón es el cuanto o la forma de la oscilación de los electrones, la llamada oscilación coherente y colectiva de los electrones que sólo sucede en la superficie (Medina, 2017).

1.4.1 Resonancia del plasmón de superficie localizado (LSPR)

La resonancia del plasmón de superficie localizado en nanoestructuras metálicas NPs, surgen de la interacción de la luz (un campo electromagnético) con los electrones de conducción confinados produciendo modos de oscilación coherente de los electrones de conducción acoplados a los campos electromagnéticos incidentes; dicho de otra forma la radiación incidida induce la formación de ondas de carga las cuales oscilan sobre el metal, generando dipolos (*Figura 4*) los cuales oscilan en resonancia a la radiación electromagnética incidida. El proceso descrito anteriormente conlleva la formación de fotones en el visible, por tanto, ocasionando la coloración de las NPs.

Esta clase de interacciones proporcionan considerables ventajas tales como la capacidad de enfocar o guiar la luz en escalas inferiores a su longitud de onda, así como la aparición de campos eléctricos intensos en la superficie de la nanoestructura (Guerrero Martínez et al, 2011).

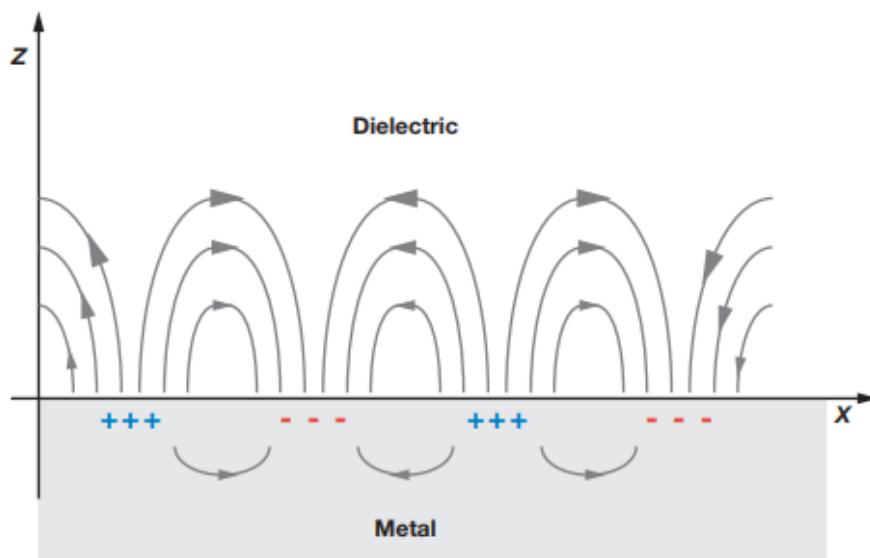


Figura 4. Propagación de plasmón y esquema del dipolo formado (Willets, K., & Van Duyne, R, 2007).

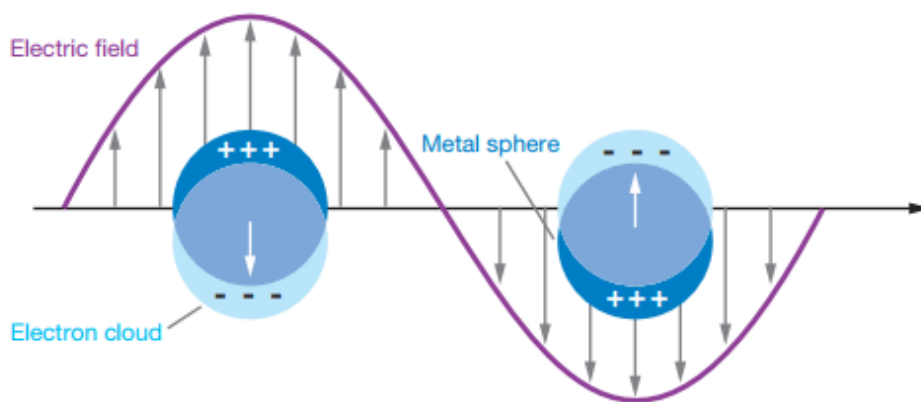


Figura 5. Diagrama de resonancia de plasmón de superficies localizado en una nanopartícula metálica (Willets, K., & Van Duyne, R, 2007).

Esta excitación de resonancias plasmónicas superficiales localizadas en las nanoestructuras metálicas, presentan diferente espectro lo que a su vez origina una variedad de colores cuando éstas se encuentran dispersas en un medio acuoso. El color puede ser modificado debido a la variación del tamaño de la nanoestructura metálica, la forma y la composición, así como la naturaleza dieléctrica de su entorno. Así mismo, se ha observado cómo las geometrías con aristas y vértices agudos, permiten la concentración del campo eléctrico, lo que conlleva a un incremento en su intensidad local, por lo que presentan plasmón más intenso (Guerrero Martínez et al., 2011).

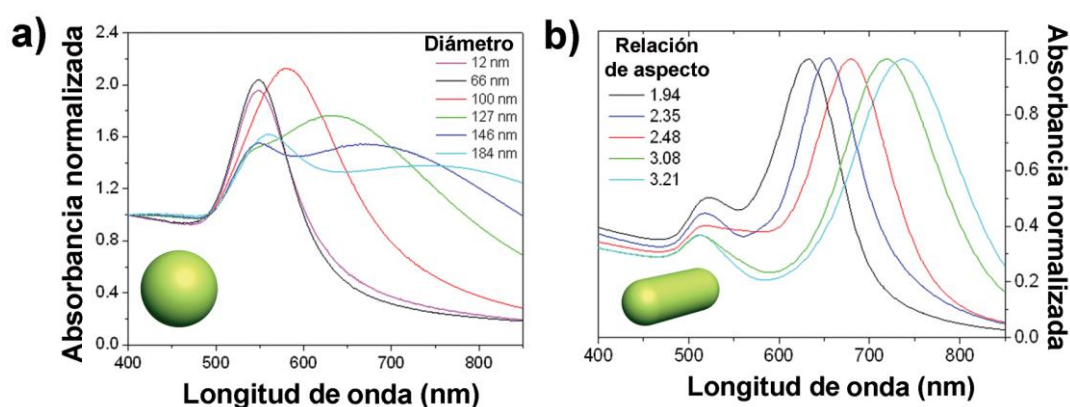


Figura 6. Espectroscopía de UV-Visible. **a)** Hidrosoles que contienen nanoestructuras de diversos tamaños. **b)** Nanocilindros de distintas dispersiones de espectro (Guerrero Martínez et al., 2011).

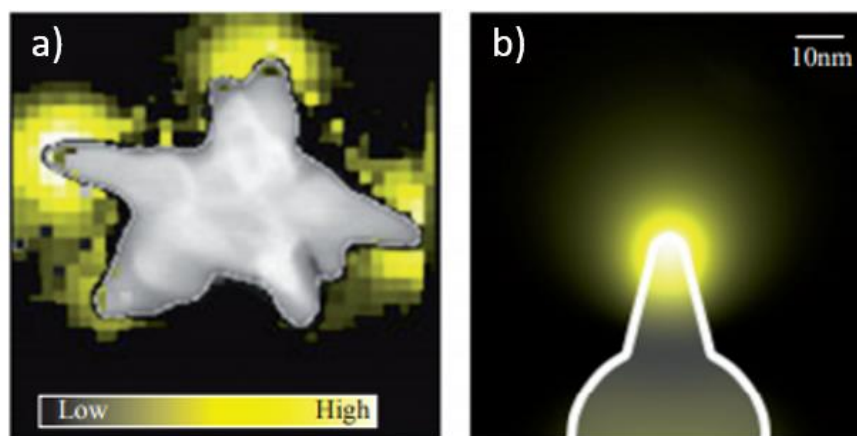


Figura 7. **a)** Imagen STEM en campo oscuro de una nanoestrella de oro con el mapa de intensidad de EELS superpuesto. **b)** Mapa de intensidad de EELS calculado para la resonancia plasmónica en una punta. Ambos mapas muestran la alta localización en el vértice (Guerrero Martínez et al., 2011).

1.5 Líquidos iónicos

Los líquidos iónicos son sales compuestas por iones que existen en estado líquido a temperatura ambiente, dicho grupo de sales orgánicas tienen la característica de ser capaces de disolver soluciones polares y no polares. La composición química de dichos materiales es altamente consistente y poseen propiedades físicas y químicas únicas como bajos puntos de fusión, presión de vapor muy baja (no volátiles), alta estabilidad térmica, elevada viscosidad y densidad, no inflamabilidad, efectos catalíticos en diferentes tipos de reacciones en síntesis orgánica, entre otras. El uso de esta clase de líquidos está ligado como alternativa verde o bien, amigable con el ambiente (en su mayoría), utilizándose como solventes orgánicos para diversas áreas como aplicaciones analíticas, síntesis orgánica, catálisis, etc. Esta clase de líquidos presentarían grandes aplicaciones en la sustitución de los disolventes orgánicos convencionales en reacciones bifásicas y en procesos de separación como la separación de líquido-líquido, sólido-líquido y la separación de iones metálicos. Los solventes eutécticos son considerados, gran parte de ellos, líquidos iónicos ya que son obtenidos por especies iónicas y así mismo comparten dichas características, siendo formados por dos sales con elevados puntos de fusión que conduce a la formación de una mezcla eutéctica líquida a temperatura ambiente con punto de fusión de 12 °C con propiedades como disolvente (Vides, 2013; A. Franco-Vega et al., 2014).

1.5.1 Disolventes Eutécticos

Los disolventes eutécticos (DES, por sus siglas en inglés), son sistemas que se forman a partir de la mezcla de ácidos y bases los cuales conducen a la formación de una variedad de tensioactivos aniónicos y/o especies catiónicas que se clasifican como disolventes iónicos (Santos L., 2017). Vienen de la formación de un líquido partir de la mezcla de dos sólidos con elevados puntos de fusión, las mezclas de ambos componentes cumplen con las siguientes características; son biodegradables, biocompatibles, baratos, seguros y capaces de formar mezclas eutécticas a través interacción de puentes de hidrógeno. Una metodología común para la fabricación de éste tipo de líquidos es mediante la interacción de una sal cuaternaria de amonio con la urea (punto de fusión 133 °C), la sal más utilizada es el cloruro de colina (cloruro de N, N, N-trimiletanolamonio, punto de fusión 302 °C). La combinación de ambas sales de elevado punto de fusión, a una concentración molar 2:1 respectivamente, promueve la formación de una mezcla eutéctica líquida a temperatura ambiente con propiedades como disolvente (con un punto de fusión final de 12 °C). Por lo tanto, el DES es el resultado de una fuerte interacción entre un donante de hidrógeno (DH) y un aceptor de hidrógeno (AH), (Figura 14), (Vides, 2013).

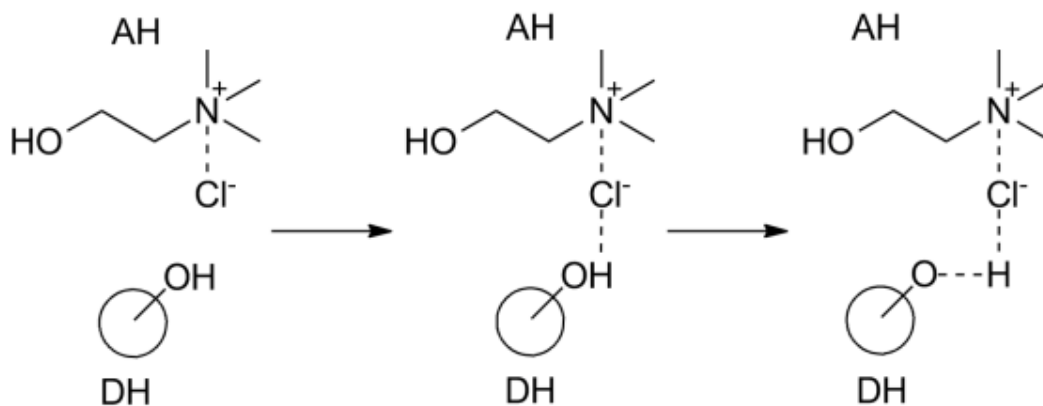


Figura 8. Interacción de puente de hidrógeno presentes en las mezclas eutécticas de bajo punto de fusión (Christian Vidal, 2013).

La fuerza de los enlaces de hidrógeno está relacionada con la temperatura de transición de fase, la estabilidad y las propiedades como disolvente de la mezcla eutéctica. Tomando la mezcla de cloruro de colina y urea, se sabe que la urea (como aceptor de enlaces de hidrógeno), interactúa en fase líquida con el cloruro de colina (donantes para el enlace de hidrógeno), los cuales conducen a una significativa estabilización de la solución, dando lugar a una gran disminución de la temperatura de las mezclas en relación con los componentes sólidos (Santos L., 2017).

Como tal los beneficios y propiedades del DES entran dentro del marco de Química verde, donde son clasificados como medios de reacción con impacto positivo para el medio ambiente, cumple con no-toxicidad, reciclabilidad y no inflamabilidad. Este tipo de disolventes tienen gran potencial como medios de reacción baratos y alternativos en diferentes campos de la química como la electroquímica, biocatálisis, extracción de metales, síntesis de materiales y pre-tratamiento de biomasa (Vides, 2013).

2 Antecedentes

Dentro de los métodos para la síntesis de nanopartículas de oro, destacan como los más socorridos métodos basados en reacciones en solución (también denominados química húmeda) los cuales producen NPs metálicas coloidales con dispersadas muy estrecha de formas y tamaños, logrando tamaños que comprenden diámetros de unos cuantos nanómetros. Las síntesis coloidales para obtener nanopartículas de oro, convergen en una estrategia similar en donde se reduce una sal de oro solvatada en presencia de ligandos de recubrimiento de superficie que impiden la agregación de las partículas por repulsión electrostática; donde el tamaño de la partícula se ajusta variando la concentración del ion oro, el agente reductor o bien la concentración del agente estabilizante (Dreaden et al., 2012). Originalmente durante el siglo XX, fueron publicados y revisados diversos métodos para la preparación de oro coloidal basados en la reducción de sales de oro, con agentes orgánicos como reductores. Desarrollos descritos por Zsigmondy a principios de 1900, quien hizo destacar que existe un método basado en el control de las condiciones de reacción, dando lugar al crecimiento controlado de núcleos los cuales se adhieren entre sí formando conjunto de partículas termodinámicamente estables del orden nanométrico, el cual se le atribuye con nombre de semillas. El método de síntesis mediado por semillas, tiende a promover un tamaño y forma controlada para NPs, en éste caso metálicas, que conduce a partículas muy homogéneas donde un tamaño pequeño no es el único requisito buscado, sino que para aplicaciones prácticas debe contar con propiedades específicas: tamaño similar, misma morfología, misma composición química (tanto núcleo como de la superficie modificada), estructura cristalina, ausencia de fenómenos de agregación, etc. Tales métodos buscan partir de una forma específica y preferencialmente esférica, los cuales son utilizados como puntos de crecimiento para formar estructuras específicas, dando lugar a crecimientos preferenciales de distintas caras. Tales métodos de formación de núcleos y crecimiento del mismo, fueron nombrados como “semillas y crecimiento”. Para especificar el control de tamaño pueden utilizarse distintas proporciones de semillas buscando que menos o más oro le toque a cada punto de crecimiento o semillas. Los agentes estabilizantes, son asociados a la superficie de los núcleos o partículas

suministrando carga de estabilidad que permite mantenerlas suspendidas previniendo su agregación (Jana et al., 2001; Navarro, 2011).

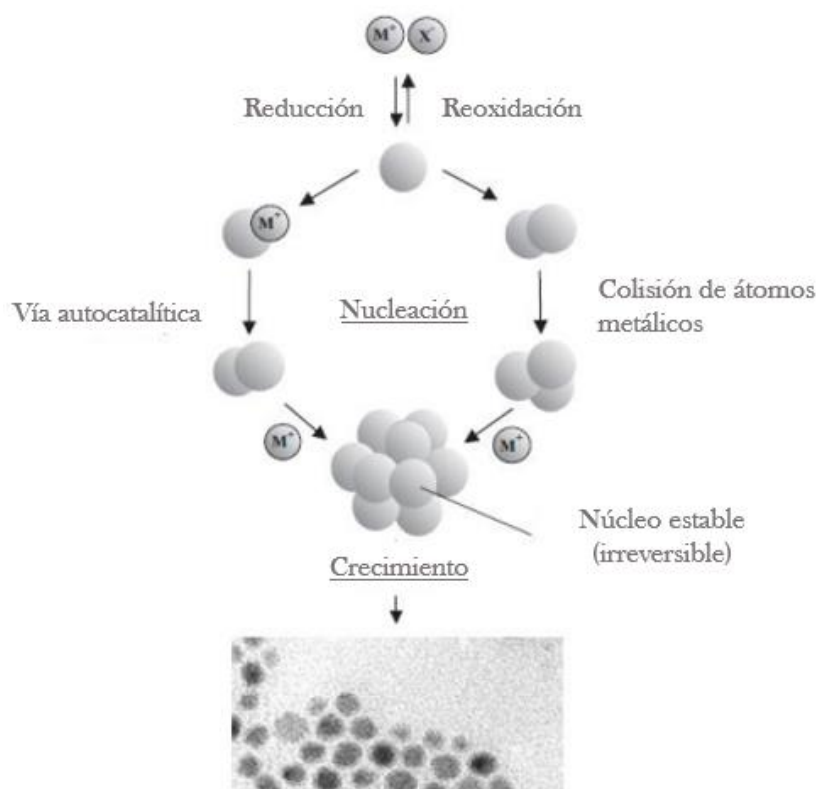


Figura 9. Proceso de nucleación en la formación de nanopartículas semilla (Martínez-Espinosa J.C et al., 2012).

Jana y colaboradores propusieron un mecanismo de síntesis de NPs a través de nucleación y crecimiento también conocido como crecimiento mediado por semillas, con pasos extremadamente sensibles a parámetros físicos y químicos. En algunos procedimientos de la síntesis de NPs de metal en solución, el control de forma y tamaño, se obtuvo variando el agente estabilizante y el agente reductor. Usaron un procedimiento de nucleación para formar NPs tipo esférica utilizando borohidruro de sodio como reductor fuerte para la sal de oro, $Au_{(III)}$, una minúscula cantidad de iones de plata (para inducción de la forma) y así obtener NPs esféricas de alrededor de 3 y 4 nm.

Así mismo, utilizaron esos núcleos esféricos como semillas para crecerlas a mayores dimensiones utilizando como reductor suave ácido ascórbico, sabiendo que la sal de oro no puede ser reducida sin la presencia de la semilla dentro de la capa micelar. Posteriormente utilizaron sus semillas crecidas y agentes estabilizantes para formar nanovarillas o nanorodillos, aplicando reducción fotoquímica de una sal de oro en presencia de un surfactante micelar, así como también obtuvieron otras morfologías como nanocables y una fracción significativa de esferas (Jana et al., 2001).

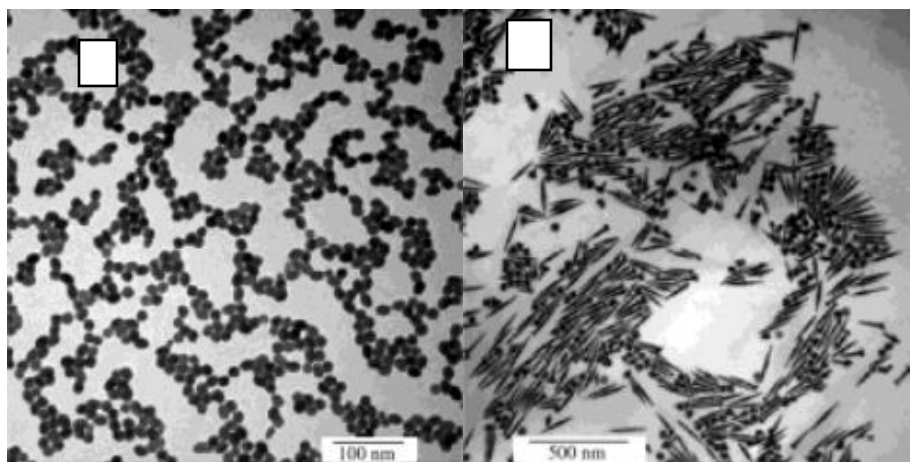


Figura 10. Semillas y nanorods sintetizados mediante el método de crecimiento mediado por semillas (Jana et al., 2001).

Después del pionero trabajo propuesto por Jana y colaboradores (Jana et al., 2001), la metodología de síntesis de NPs de oro mediada por semillas ha capado gran atención por parte de la comunidad científica y con ello ha experimentado un gran desarrollo para la obtención de NPs.

Así pues, la metodología para lograr sintetizar semillas y así mismo crecerlas, ha ido mejorando, lográndose obtener diferentes tipos de morfologías entre los cuales se encuentran estructuras más complejas y más grandes con el fin de obtener una vasta biblioteca de nanoestructuras, las cuales van desde sólidos con morfologías simples hasta estructuras exóticas con caras superficiales de alto índice de Miller (R. Langille et al., 2012).

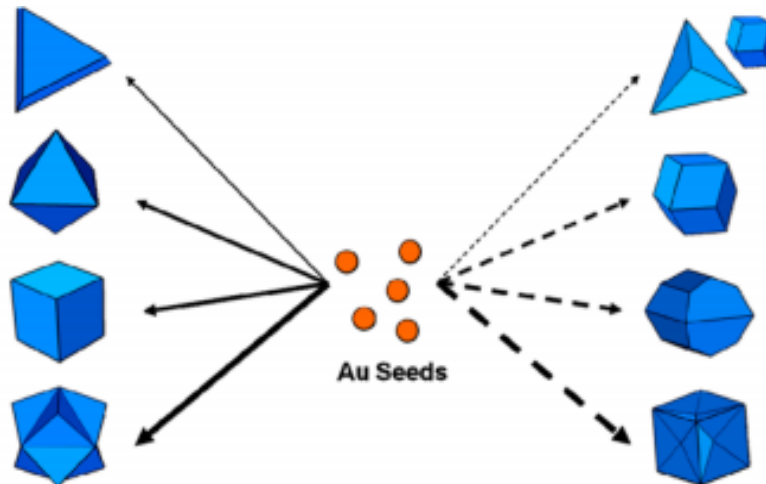


Figura 11. Nanoestructuras formadas a partir de síntesis mediada por semillas (R. Langille et al., 2012).

Langille y equipo utilizaron el precursor ácido cloroáurico (HAuCl_4), para la síntesis de semillas de oro el cual es un compuesto hidrofílico (iónico) sensible a la humedad del ambiente. Además de ser soluble en agua, es soluble en muchos tipos de disolventes polares. El agente reductor tiene un papel fundamental en la síntesis, debido a que es una manera directa de controlar la cinética de reacción y la forma de las NPs. Dependiendo las concentraciones del reductor adheridas a la solución con el surfactante y el precursor, aumenta o disminuye la tasa de reducción del oro catiónico (Au^{3+}). Demostraron que al aumentar la concentración del reductor da lugar a un crecimiento cinéticamente menos favorable, al cambiar las concentraciones del agente reductor (ácido ascórbico), se obtuvieron morfologías diferentes. La conclusión fue que mientras más pequeñas las cantidades de semillas, promueven a menos NPs sintetizadas, pero con un tamaño mayor, a diferencia de mayores concentraciones de semillas que llevan a una mayor cantidad de NPs sintetizadas (R. Langille et al., 2012).

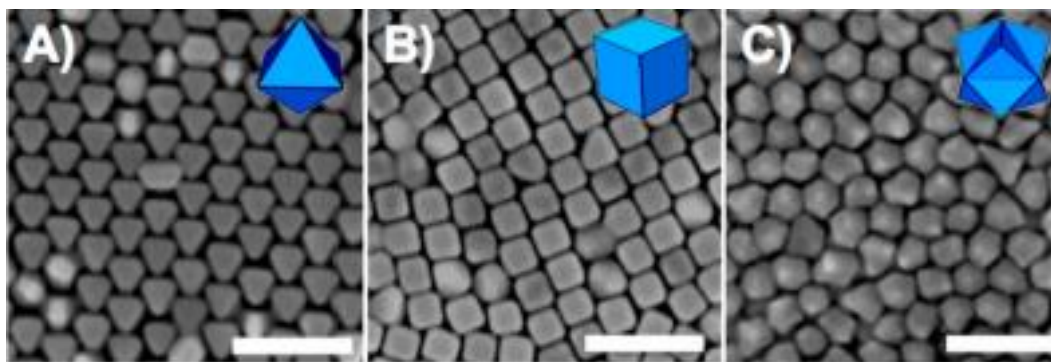


Figura 12. Imágenes de Microscopio Electrónico de Barrido (SEM, por sus siglas en inglés) de diferentes morfologías producto de diferentes concentraciones del reductor ácido ascórbico, **a)** 0.5 mM, **b)** 2 mM y **c)** 10 mM (R. Langille *et al.*, 2012).

En el presente se ha reconocido la importancia de varios factores para el crecimiento de NPs, uno de ellos como factor medular es la calidad de las semillas utilizadas lo cual se atribuye a no sólo tener un control riguroso al preparar la síntesis, sino que se deben de partir de la optimización de los métodos de síntesis para lograr la calidad requerida. Como aspectos generales para la mejora en el rendimiento y reproducibilidad de los procesos sintéticos se encuentran: la calidad del agua (se debe tener un buen suministro de agua pues puede ser la principal fuente de la irreproducibilidad debido a la presencia de contaminantes); otro factor muy importante, es la contaminación del material, específicamente los recipientes de vidrio donde son realizadas las soluciones principales o soluciones en *stock*, por lo que es necesario mantener una limpieza fina con agua, jabón y si es necesario agua regía para productos donde fueron sintetizadas NPs metálicas para evitar futuras contaminaciones. Y finalmente tener un control al momento de almacenar las soluciones para su posterior utilización, donde esas soluciones madre o soluciones en *stock* preparadas para organizar y acelerar procesos, deben contar con un tiempo limitado de utilización. Así mismo, analizados todos los procesos básicos pero importantes para una calidad de semillas, una vez siendo éstas sintetizadas, también debe considerarse su almacenamiento para ser utilizadas en futuras síntesis y permanezcan estables, Sin embargo, es de resaltar la importancia de las semillas para la obtención de un buen crecimiento de NPs, como bien lo enfatizan Scarabelli y colaboradores .Este tipo de desarrollos de semillas tendrían un gran impacto en la producción y aplicación de NPs a nivel industrial ya que dichos sistemas pueden mejorar en gran medida el control sobre la cinética de reacción, aunque aún existe un margen para

lograr niveles aceptables de sintonizar morfología a volúmenes tan grandes para asegurar una calidad de semillas altamente favorables (Scarabelli et al., 2015).

Recientemente ha causado gran interés el estudio del papel que se tiene el simple cambio de un contraión tipo Br^- por un tipo Cl^- en el crecimiento de NPs de Au. Kumar y colaboradores estudiaron el hecho de tener en la solución de crecimiento los tensioactivos CTAC y CTAB (Figura 14) donde encontraron que el grado de unión de los haluros a las superficies de oro tienen un gran impacto en la estructura gracias a la capa del agente tensioactivo, sin embargo al sustituir el ion Br^- por Cl^- , encontraron que causa una importante reorganización estructural de la capa de tensioactivo por lo que el ion Cl^- es incapaz de inhibir el crecimiento de cualquier superficie para la formación de nanorodillos ya que demostraron que, bajo simulaciones y condiciones experimentales específicas, el CTAB tenía más preferencia de adhesión a la superficie de Au a diferencia del CTAC que permanecía mayormente en la solución sin presentar total adsorción al Au (Kumar et al., 2016).

Todo esto nos lleva a plantear como tema de estudio, el posible efecto que puede tener el intercambiar un contraión Br^- por uno Cl^- mediante la utilización de surfactantes tipo CTAC y CTAB para estabilizar la superficie de las NPs y como esto puede afectar en la calidad de las semillas obtenidas, sobre todo en su posterior crecimiento para la obtención de NPs de oro mediadas por semillas. Así mismo sintonizar el ajuste del potencial de reducción de las especies de iones de oro en solución permitiendo la síntesis de nanopartículas con morfología no esférica.

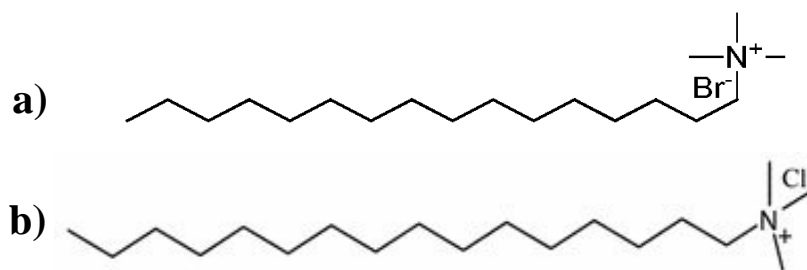


Figura 13. Surfactantes de cadena larga, **a)** Bromuro de hexadeciltrimetilamonio (CTAB) y **b)** Cloruro de hexadeciltrimetilamonio (CTAC)

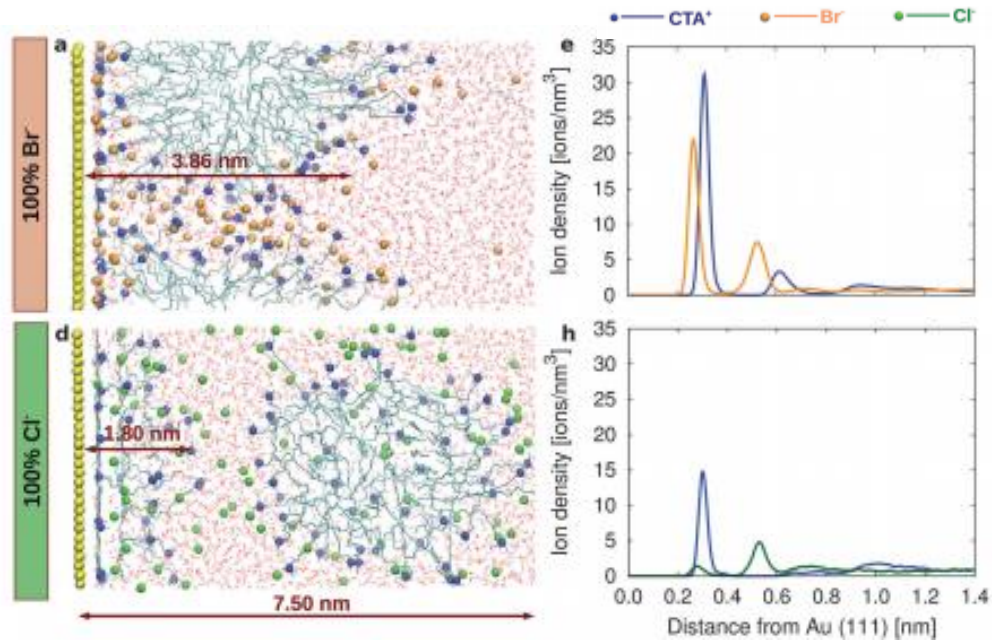


Figura 14. Simulación de los diferentes iones Br^- y Cl^- donde se prueba como el CTAB tiene una afinidad hacia la superficie del oro y el CTAC permanece en la solución. (Kumar *et al.*, 2016).

3 Hipótesis

Las semillas sintetizadas con diferentes surfactantes (CTAC o CTAB), presenta diferencias al momento de crecerlas en tamaño. Así mismo, las propiedades ópticas de las NPs se ven influenciadas por el medio en el que estén contenidas.

4 Objetivo general

Estudiar el método de crecimiento de NPs de oro a partir de semillas esféricas en un medio acuoso. Logrando obtener una muestra de NPs de oro con distribución angosta de formas y tamaños, se buscará transferir a un medio de Disolvente Eutéctico (DES) para comparar las propiedades ópticas de las NPs en ambos medios.

5 Objetivos particulares

- Sintetizar semillas de oro por el método de reducción química, en presencia de CTAC y CTAB.
- Crecer NPs esféricas a partir de métodos coloidales mediados por semillas.
- Estudiar el efecto de tener semillas sintetizadas en presencia de distintos surfactantes (semillas@CTAC y semillas@CTAB) en el crecimiento de NPs mediado por semillas.
- Estudiar el efecto de tener distintas concentraciones de ácido ascórbico en la solución de crecimiento para NPs de oro a partir de semillas.
- Evaluar las propiedades ópticas de los materiales obtenidos por medio de Espectroscopía UV-Vis.
- Caracterizar la morfología de los nanomateriales obtenidos por medio de Microscopías Electrónicas de Transmisión (TEM).
- Transferir las NPs obtenidas del solvente acuoso a un medio no acuoso de tipo eutéctico.
- Estudiar de manera comparativa las propiedades ópticas (plasmón de resonancia) en un medio acuoso y en un medio no acuoso (DES).

6 Metodología

6.1 Materiales

Se prepararon de manera previa los compuestos en solución acuosa, de forma que se facilitara el método de síntesis. A continuación, se describe el proceso de preparación de las soluciones con los precursores.

6.1.1 Surfactantes

Los surfactantes utilizados en la síntesis y crecimiento de semillas fueron los reactivos Bromuro de hexadeciltrimetilamonio (CTAB por sus siglas en inglés) y Cloruro de hexadeciltrimetilamonio (CTAC). La sal de amonio CTAB se encontraba en polvo cristalino blanco, por lo que se preparó una solución en agua a 100 mM y otra a 10 mM, se agitó de forma vigorosa, con lo cual se tornó un color blanco lechoso. Se sonicó hasta que se volvió completamente transparente y quedó lista para ser utilizada. El CTAC por su parte se encontraba en un medio líquido a 1.042 M, se diluyó en agua destilada bajando su concentración a 100 mM y otra de igual manera a 10 mM. Las características generales de los surfactantes se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1. Información general de reactivos. *Información proporcionada por Sigma Aldrich.*

Reactivo	Fórmula química	Peso molecular (g/mol)	Solubilidad en agua
CTAB	$(C_{16}H_{33})N(CH_3)_3Br$	364.45	36.4 g/L a 20 °C
CTAC	$(C_{16}H_{33})N(CH_3)_3Cl$	320	25% de su peso en H ₂ O

6.1.2 Precursor

El precursor de oro que se utilizó en la siguiente metodología fue ácido cloroáurico (también conocido como sal de oro). El reactivo se mantuvo almacenado en una caja con sílica para absorber la humedad. Para su utilización se preparó una solución a 10 mM en 20 mL de agua destilada. El vial fue cubierto con papel aluminio y colocado en refrigeración, véase Tabla 2.

Tabla 2. Información general del reactivo. *Información proporcionada por Sigma Aldrich.*

Reactivo	Fórmula química	Peso molecular (g/mol)
Ácido cloroáurico	HAuCl ₄	339.785

6.1.3 Reductores

En la siguiente metodología se utilizaron dos tipos de reductores, borohidruro de sodio como reductor fuerte para la formación de semillas de oro y ácido ascórbico para preparar la solución de crecimiento necesaria para la síntesis mediada por semillas. Ambos compuestos se encontraban en forma de polvo muy fino, por lo que se diluyeron en un medio acuoso para obtener una solución de cada uno a 10 mM y 100 mM respectivamente, donde sus cantidades en gramos fueron disueltas en 10 mL de agua destilada y fueron agitados de manera vigorosa. La preparación de las soluciones con los reductores debe realizarse siempre al momento justo antes de realizar la síntesis (*Tabla 3*).

Tabla 3. Información general de los reactivos. *Información proporcionada por Sigma Aldrich.*

Reactivo	Fórmula química	Peso molecular (g/mol)	Solubilidad en agua
Borohidruro de sodio	NaBH ₄	373.83	550 g/L
Ácido ascórbico	C ₆ H ₈ O ₆	176.12	33g/100 mL

6.2 Metodología para la síntesis de semillas de oro

Se realizaron dos síntesis simultáneas de semillas de oro, la primera en presencia de un surfactante de CTAB y la siguiente con surfactante de CTAC, esto para observar su influencia en la síntesis de las semillas y su subsecuente influencia en el crecimiento de las NPs mediado por semillas.

Se tomaron dos viales a los cuales se le colocó 10 mL a 100 mM de CTAC@H₂O a uno de ellos y 10 mL a 100 mM de CTAB@H₂O al segundo. Después, se tomó un recipiente grande donde se situó el vial que contenía CTAC@H₂O y a su vez se colocó hielo a su alrededor manteniéndose a una temperatura de 2 °C. La solución se mantuvo bajo agitación a 750 rpm (con una barra de agitación de 3 cm). En seguida, se le añade 250 µL de HAuCl₄ (a 10 mM), con lo cual se torna un color dorado translucido. Luego se añade de forma abrupta 600 µL de borohidruro de sodio (10 mM), donde la solución toma un color oro y se atenúa al instante, comienza a tomar un color rojo tipo ladrillo el cual, con el transcurso de la agitación con duración de un minuto, la solución tiende a tornarse de un color rojo sangría. Al terminar la agitación se deja en reposo durante 24 horas (*Figura 15*).

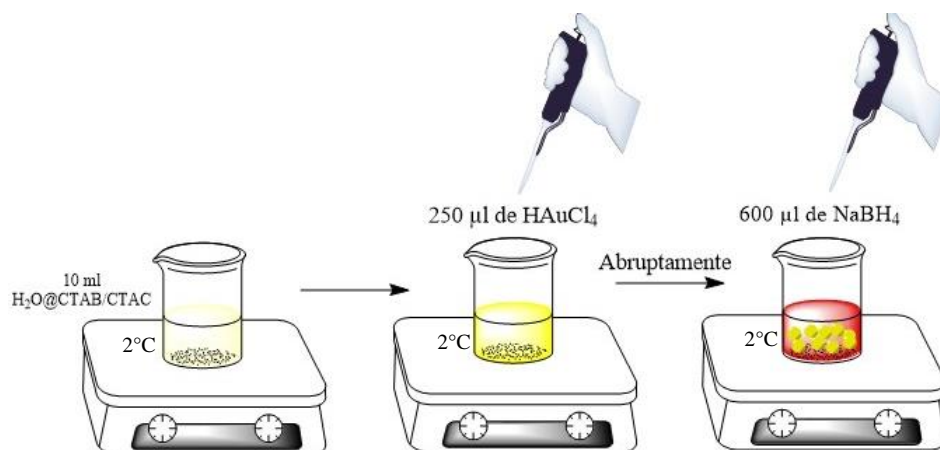


Figura 15. Esquema de preparación de semillas de oro en un medio surfactante. *Esquema creado por ChemDraw, PerkinElmer Informatics.*

Se repitió el mismo procedimiento para CTAB@H₂O, en principio la solución debe mantenerse bajo agitación constante, esto debido a que el tiempo que tarda en solubilizar el CTAB@H₂O es mayor. Éste se colocó unos segundos en el baño ultrasónico y se ubicó en un recipiente con hielo.

El CTAB@H₂O en frío cristaliza de manera rápida, por lo que se le añadió 250 µL de HAuCl₄ tomando de manera instantánea un color dorado lechoso. Al añadir de forma abrupta los 600 µL de borohidruro de sodio, la solución se volvió morado lechoso y de igual manera se mantuvo bajo un minuto de agitación. Ambas soluciones se les fue tomando su espectro a los dos minutos de haber terminado la síntesis, a la hora, a las dos horas y finalmente a las 24 horas.

6.3 Método de crecimiento de NPs de oro mediado por semillas

Las NPs sintetizadas en el apartado anterior, fueron crecidas en tamaño por un método mediado por semillas. Se utilizaron dos tipos de semillas distintas (semillas con CTAC y semillas con CTAB) para observar cuál de los dos medios favorecía la mejor formación de NPs esféricas homogéneas en un medio con CTAC.

Primeramente se realizó una dilución $1/10$ de las semillas sintetizadas en ambos medios. Para ello se tomaron dos recipientes donde en cada uno se añadió 9 mL de CTAC@H₂O a 100 mM. Se vertió 1 mL de semillas sintetizadas en un medio CTAC@H₂O en uno de los recipientes. En el otro vial se vertió 1 mL de semillas sintetizadas en un medio CTAC@H₂O.

Aparte se preparó la solución de crecimiento partiendo de 8 mL de H₂O, seguido de 1.6 mL de CTAC@H₂O a 100 mM y se mantuvo bajo agitación a 750 rpm. Se añadió 200 µL de ácido cloroáurico a 10 mM de la solución almacenada en refrigeración. Se mantuvo agitando hasta que la solución tomó un tono dorado transparente. A la solución se añadió de forma abrupta 40 µL de ácido ascórbico a 100 mM y de manera instantánea la solución pasó de dorado transparente a una solución incolora por la reducción del Oro (III) a Oro (I). Después se añadieron 100 µL de las semillas sintetizadas en CTAC@H₂O diluidas previamente, y se mantuvo bajo agitación durante un minuto,

la solución incolora comenzó a tomar un color ligeramente rojo cadmio translúcido durante dos minutos de agitación. Para la síntesis de NPs a partir de las semillas crecidas en CTAB@H₂O, se utilizó un procedimiento muy similar. Se añadieron 1.6 mL de CTAC@H₂O (100 mM) a 8 mL de agua desionizada y se agitó a 750 rpm. Al añadir 200 μL de ácido cloroáurico, la solución tomó un tono dorado denso aún translúcido. Al añadir 40 μL de ácido ascórbico a 100 mM, la solución se volvió transparente. Al colocar 100 μL de semillas sintetizadas en CTAB@H₂O ya diluidas, la solución se volvió ligeramente morada. Al transcurso del minuto de agitación, el color morado se volvió cada vez más denso. Ambas soluciones fueron analizadas en el espectrofotómetro a los dos minutos de reacción, a la hora siguiente, dos horas y finalmente .

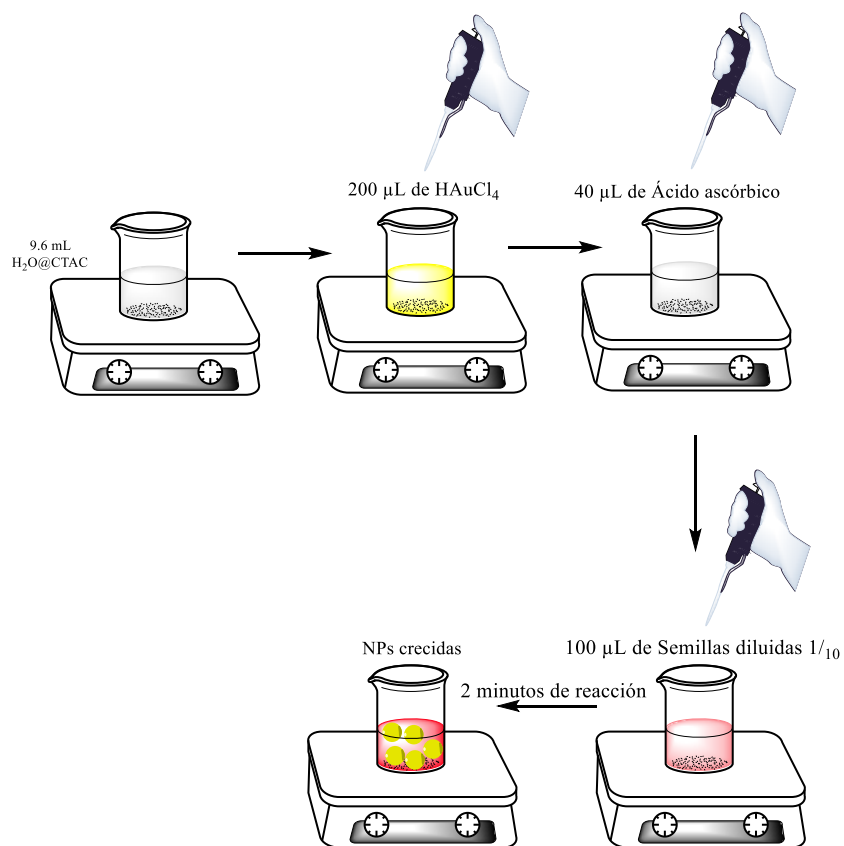


Figura 16. Esquema de la metodología de síntesis de NPs crecidas en un medio surfactante. *Esquema creado por ChemDraw, PerkinElmer Informatics.*

6.4 Metodología para explorar el rol de la variación de ácido ascórbico en la solución de crecimiento

En tres viales se colocaron 10 mL de CTAC@H₂O a 10 mM y se mantuvo a una agitación de 750 rpm. Se añadieron 125 µL de ácido cloroáurico a cada una de las soluciones tomando un color dorado tenue translúcido. Fueron utilizadas tres concentraciones de ácido ascórbico, una para cada experimento: 0.5 mM, 2 mM y 3.5 mM. Independientemente la concentración de ácido ascórbico, cada solución se tornó translúcida. Subsecuentemente, a cada solución se le añadió 40 µL de NPs de oro de ~24 nm de diámetro (crecidas con la metodología descrita en la sección 6.3, en presencia de CTAC), utilizándolas como nuevas semillas y se agitó durante 2 minutos. Al ser añadidas en cada vial, la manera de tomar la coloración fue semejante, tomando un rosa fucsia tenue el cual fue tomando consistencia al transcurso del minuto de ser agitadas. Cada solución fue medida con el espectrofotómetro UV-Vis a los dos minutos, una hora, dos horas y 24 horas.

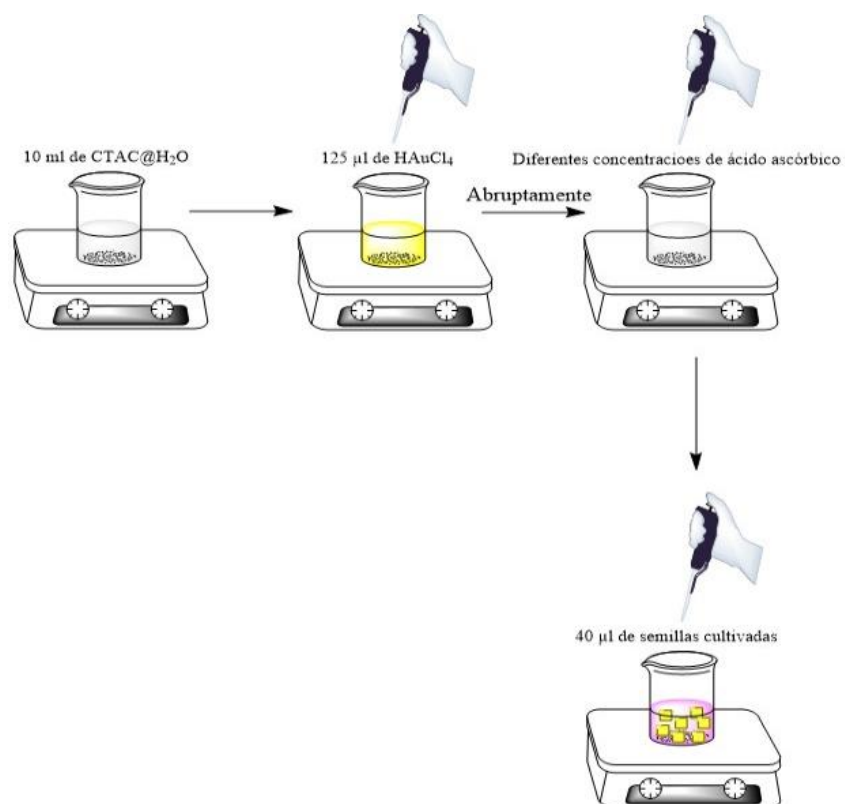


Figura 17. Esquema de la metodología de síntesis de NPs crecidas en un medio surfactante. *Esquema creado por ChemDraw, PerkinElmer Informatics.*

6.5 Transferencia de nanopartículas de un medio acuoso a DES

La transferencia de basó en dos tipos de métodos, por liofilización y por centrifugación, buscando la transferencia de las NPs para estudiar sus propiedades ópticas en ambos medios.

6.5.1 Técnica de liofilización

El método de liofilización se basó en diluir las sales para preparar el DES en la dispersión de NPs de oro en agua a transferir. Para ello se pesó 155.27 mg de cloruro de colina y se calculó su relación estequiométrica de reactivo limitante, donde se obtuvo para ser pesado 133.60 mg de urea. Cada sal fue disuelta en 3 mL de NPs@H₂O, obteniendo una concentración de ~371 mM para la solución de ChCl@NPs y ~741 mM para la solución de Urea@NPs. Se colocó bajo agitación la solución de ChCl@NPs a 750 rpm y se vertió la solución de Urea@NP en ellas. Se mantuvo en agitación durante dos minutos y después se colocó a -2 °C durante 24 horas. Pasadas las 24 horas, se colocó a liofilizar durante otras 24 horas. Para tener un aproximado del volumen de DES que se obtendrá, se calculó utilizando su densidad (1.24 g/mL). Así se obtuvo un estimado de 232.95 µL de DES después de la liofilización.

Una vez liofilizado, se obtuvo un sólido poroso de color morado, el cual fue colocado en un horno a ~75 °C, pasando de sólido a líquido (tómese en cuenta las propiedades del DES). Después se colocó bajo agitación y se le fue agregando 4 mL de DES preparado previamente, el cambio de color fue instantáneo a un azul-morado intenso. Se le tomaron espectros ópticos.

Un segundo experimento consistió en agitar a 90 °C, 2.7 g de DES previamente preparado y se le agregó 237 mg del sólido poroso obtenido de la liofilización. El cambio de coloración fue instantáneo y a los pocos segundos de haber colocado el sólido, se disolvió completamente tomando coloración morado intenso, posteriormente azul-morado intenso de la misma manera que el preparado con anterioridad.

6.5.2 Técnica por centrifugación

La siguiente técnica se realizó tomando el mismo tipo de NPs de oro (~24 nm de diámetro) en agua con CTAC (100 mM). Se tomó 1 mL de la solución y se colocó en un vial para su centrifugación. Se centrifugó a 6,000 rpm. Se retiró 900 μ L de sobrenadante y se colocaron 900 μ L de DES. Se redispersó con un baño ultrasónico. Se repitió el proceso dos veces más. A cada redispersión con DES se le realizó un espectrofotómetro UV-Vis para observar sus propiedades ópticas. La Figura 18 muestra un esquema ilustrado del procedimiento descrito.

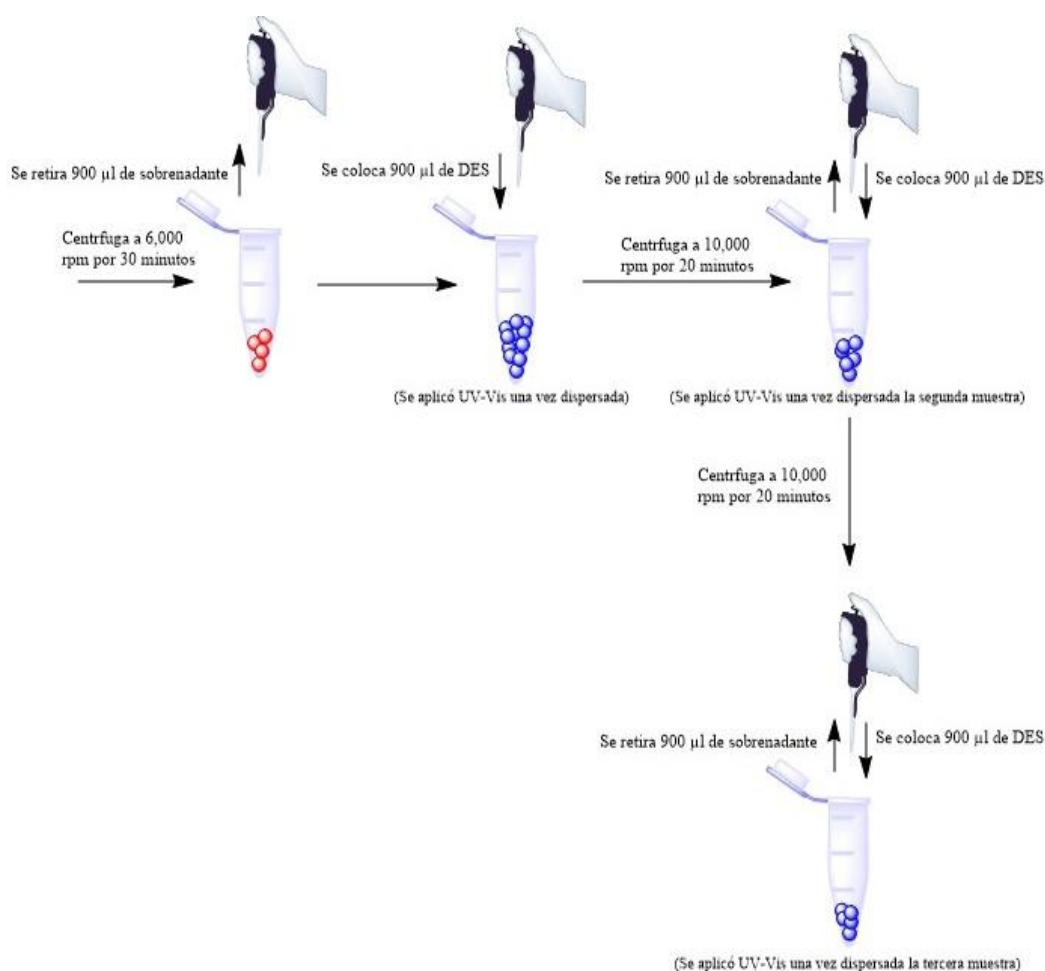


Figura 18. Esquema de la técnica de transferencia de NPs por medio de centrifugación. Esquema creado por ChemDraw, PerkinElmer Informatics.

7 Resultados y discusiones

7.1 Síntesis de semillas de oro con distintos surfactantes

Se estudió el efecto del tipo de surfactante en la síntesis de las semillas de oro, utilizando un medio con CTAB y otro medio con CTAC. Se observó el comportamiento en diferentes periodos (2 minutos, 1 hora, 2 horas y 24 horas). Se realizó microscopía electrónica de transmisión para observar el tamaño de las NPs y realizar un análisis estadístico de la distribución de tamaños de las NPs obtenidas.

7.1.1 Formación de semillas de oro en un medio con CTAC

La síntesis de semillas en un medio con surfactante CTAC fue repetida tres veces y se hizo un estudio comparativo mediante la técnica de UV-Vis. En la Figura 19 se observan los picos correspondientes a los modos LSPRs de las NPs de oro sintetizadas, a longitudes de onda alrededor de 520 nm.

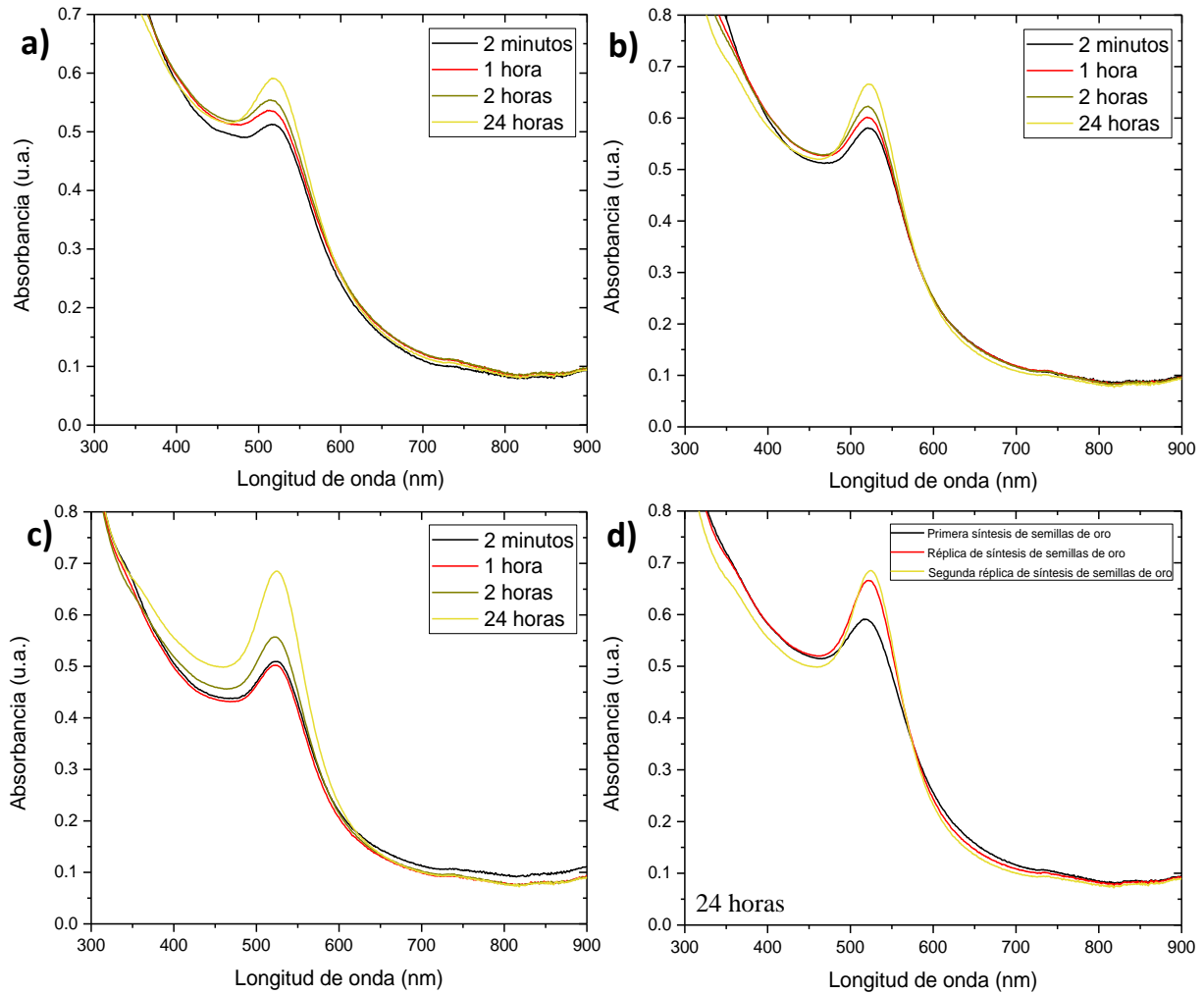


Figura 19. **a)** Primera síntesis realizada de semillas de oro. **b)** Réplica de síntesis de semillas de oro. **c)** Segunda réplica de semillas de oro. **d)** Espectro de 24 horas, con las NP estables de las síntesis **a)**, **b)** y **c)**, todas en un medio CTAC.

Tabla 4. Tablas de datos pertenecientes a los espectros UV-Vis mostrados en la Figura 19. Donde se muestran los resultados de las previas síntesis y sus respectivas réplicas

a)	Primera síntesis	2 minutos	1 hora	2 horas	24 horas
	Absorbancia	0.512	0.535	0.554	0.591
	Longitud de onda (nm)	517	517	515	516

b)	Réplica	2 minutos	1 hora	2 horas	24 horas
	Absorbancia	0.580	0.601	0.622	0.665
	Longitud de onda (nm)	520	520	521	521

c)	Segunda réplica	2 minutos	1 hora	2 horas	24 horas
	Absorbancia	0.509	0.502	0.556	0.685
	Longitud de onda (nm)	525	525	523	524

d)	Espectro 24 horas	Primera síntesis	Réplica	Segunda réplica
	Absorbancia	0.591	0.665	0.685
	Longitud de onda (nm)	516	521	524

Las tres réplicas se realizaron por separado, bajo las mismas condiciones, utilizando las mismas cantidades de surfactante, sal de oro, reductor y la misma agitación (750 rpm); tras previos experimentos se llegó a la conclusión de que una agitación moderada-rigurosa era un factor importante para la formación de las NPs. Otro punto a detallar es el enfriamiento del reductor (borohidruro de sodio), el cual se colocó a enfriar media hora previa a la síntesis. Se observó una variación de alrededor de 5~8 nm en la longitud de onda de los LSPRs de las síntesis replicadas (**Tabla 4**). Estas NPs semilla sintetizadas mostraban colores rojo cadmio. Estudios posteriores mostraron que las NPs al haber transcurrido las 24 horas o más, presentaron una tendencia invariable en los espectros y su respectiva longitud de onda, por lo que se infirió que, a las 24 horas de reacción, la formación de semillas había concluido.

Posteriormente, se realizó una caracterización por TEM de la dispersión coloidal obtenida. Se realizó un análisis estadístico en relación al intervalo de diámetros de tamaños de las semillas observadas a través de las imágenes de TEM.

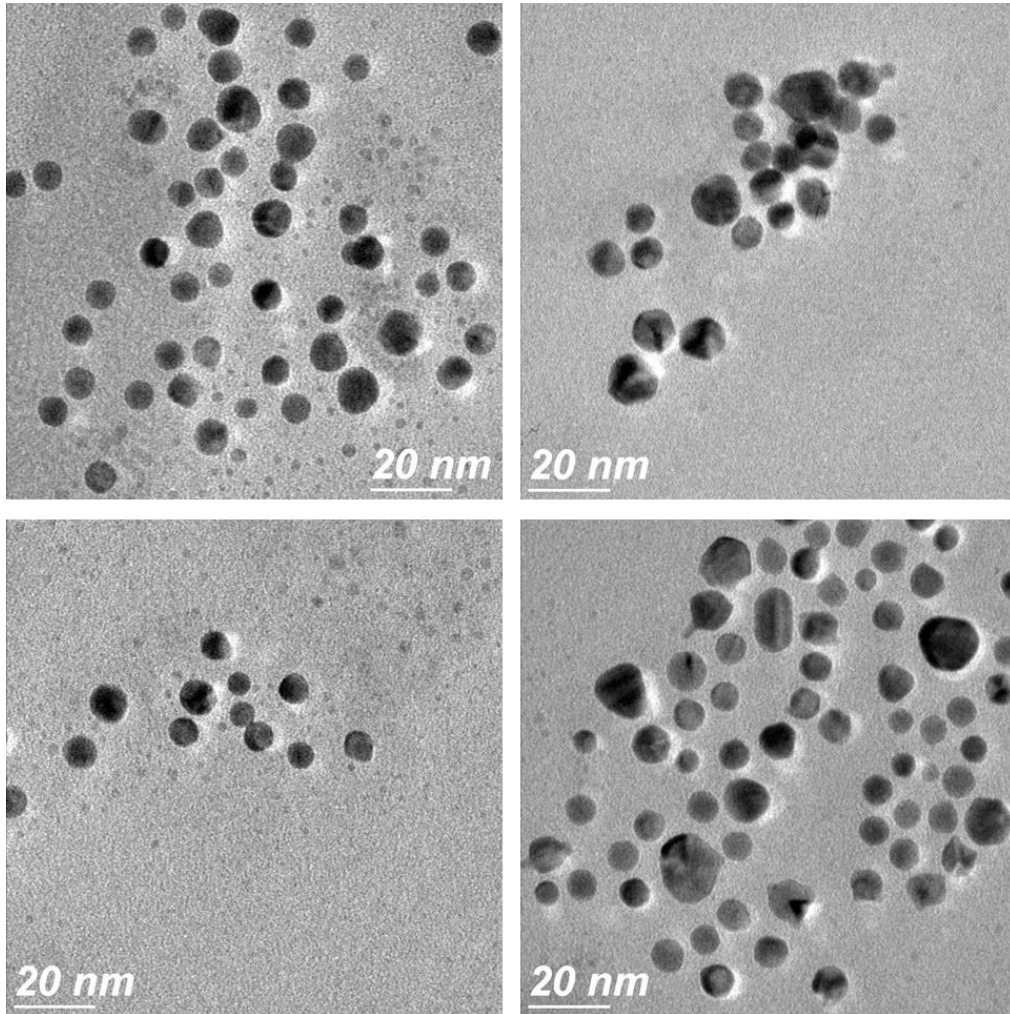


Figura 20. Imágenes de TEM de semillas de oro crecidas en presencia de CTAC.

En la Figura 20 se puede observar que las semillas se encuentran en un intervalo de diámetro menor al de 20 nm. En el histograma (Figura 21) se analizó el diámetro de un total de 230 semillas de oro, de las cuales el diámetro promedio de las NPs fue de 8.37 nm. De 230 semillas, el 58.7% de ellas se encuentran dentro del intervalo de 6~8 nm, seguido de las que se encuentran dentro del intervalo de 8~10 nm que pertenecen al 20% del total.

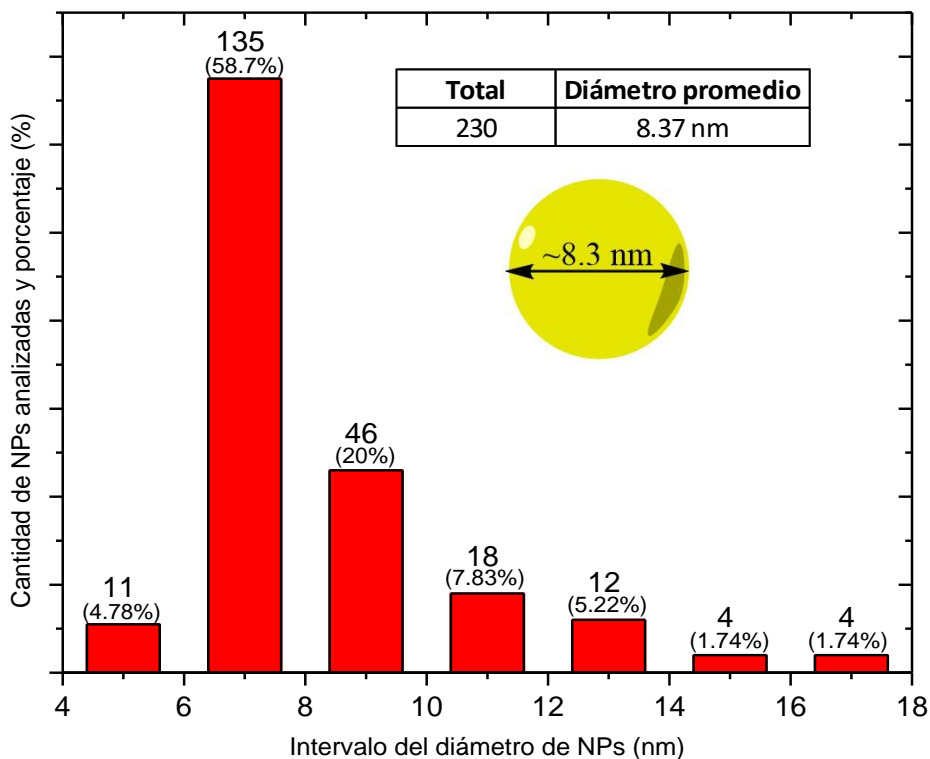


Figura 21. Histograma de distribución de tamaños de semillas sintetizadas en un medio surfactante CTAC.

7.1.2 Formación de semillas de oro en un medio con CTAB

La principal diferencia de estas síntesis con respecto a la del CTAC, es que a bajas temperaturas el CTAB tiende a cristalizar.

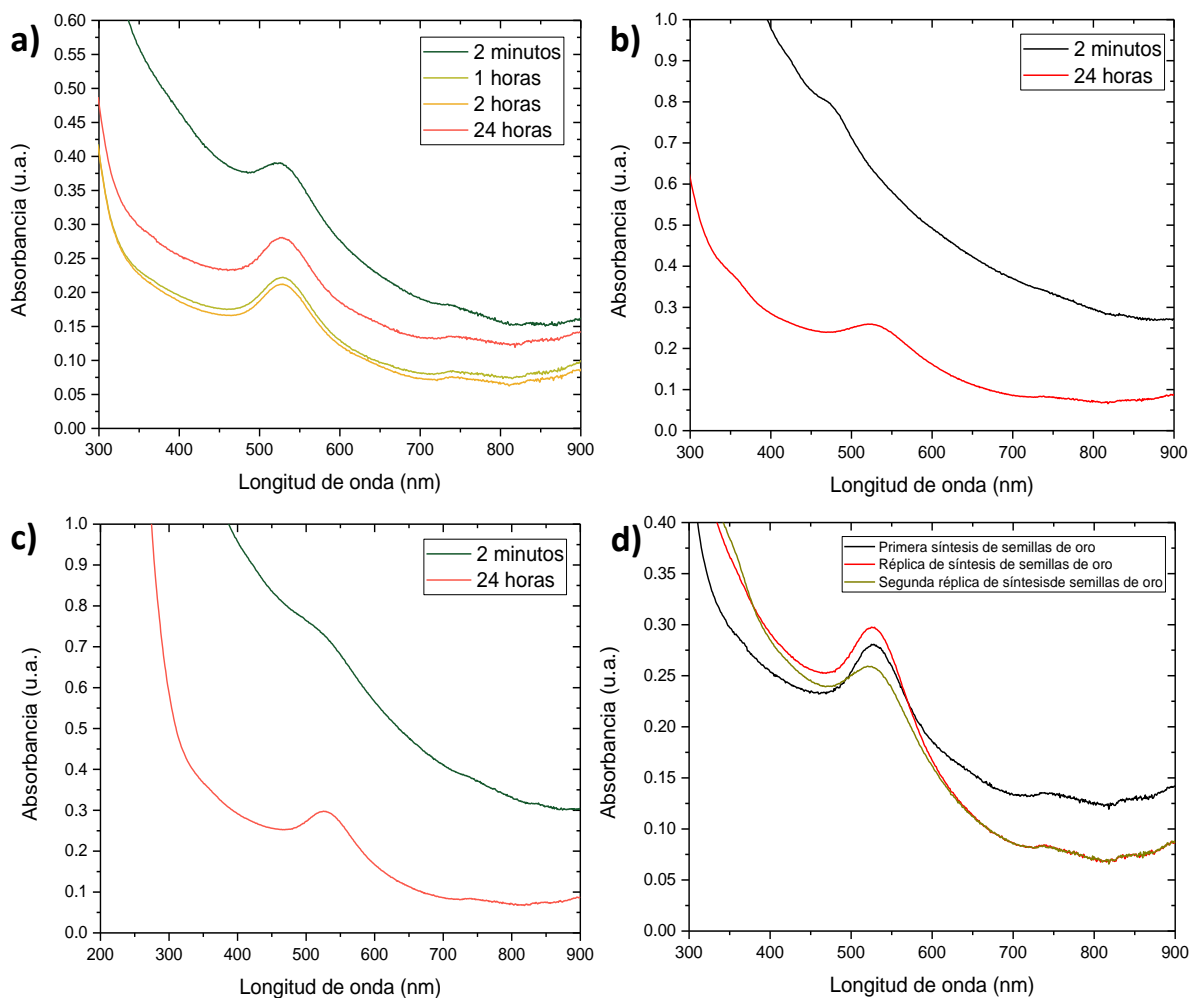


Figura 22. **a)** Primera síntesis realizada de semillas de oro. **b)** Réplica de síntesis de semillas de oro. **c)** Segunda réplica de semillas de oro. **d)** Espectro de 24 horas, con las NP estables de las síntesis **a)**, **b)** y **c)**, todas en un medio CTAB.

En los espectros de la Figura 22, se observan los resultados de la síntesis de semillas de oro en un medio con CTAB. Puede observarse que las longitudes de onda correspondientes al LSPR de las NPs obtenidas después de 24 horas, corresponden al intervalo de 524-525 nm (*Tabla 5*).

Tabla 5. Tabla de valores correspondientes a los espectros UV-Vis de la Figura 22.

a)	Primera síntesis	2 minutos	1 hora	2 horas	24 horas
	Absorbancia	0.390	0.222	0.212	0.280
	Longitud de onda (nm)	525	528	528	524
b)	Réplica	2 minutos	24 horas		
	Absorbancia	0.806	0.297		
	Longitud de onda (nm)	456	525		
c)	Segunda réplica	2 minutos	24 horas		
	Absorbancia	0.776	0.259		
	Longitud de onda (nm)	493	524		
d)	Espectro 24 horas	Primera síntesis	Réplica	Segunda réplica	
	Absorbancia	0.28	0.259	0.297	
	Longitud de onda (nm)	524	524	525	

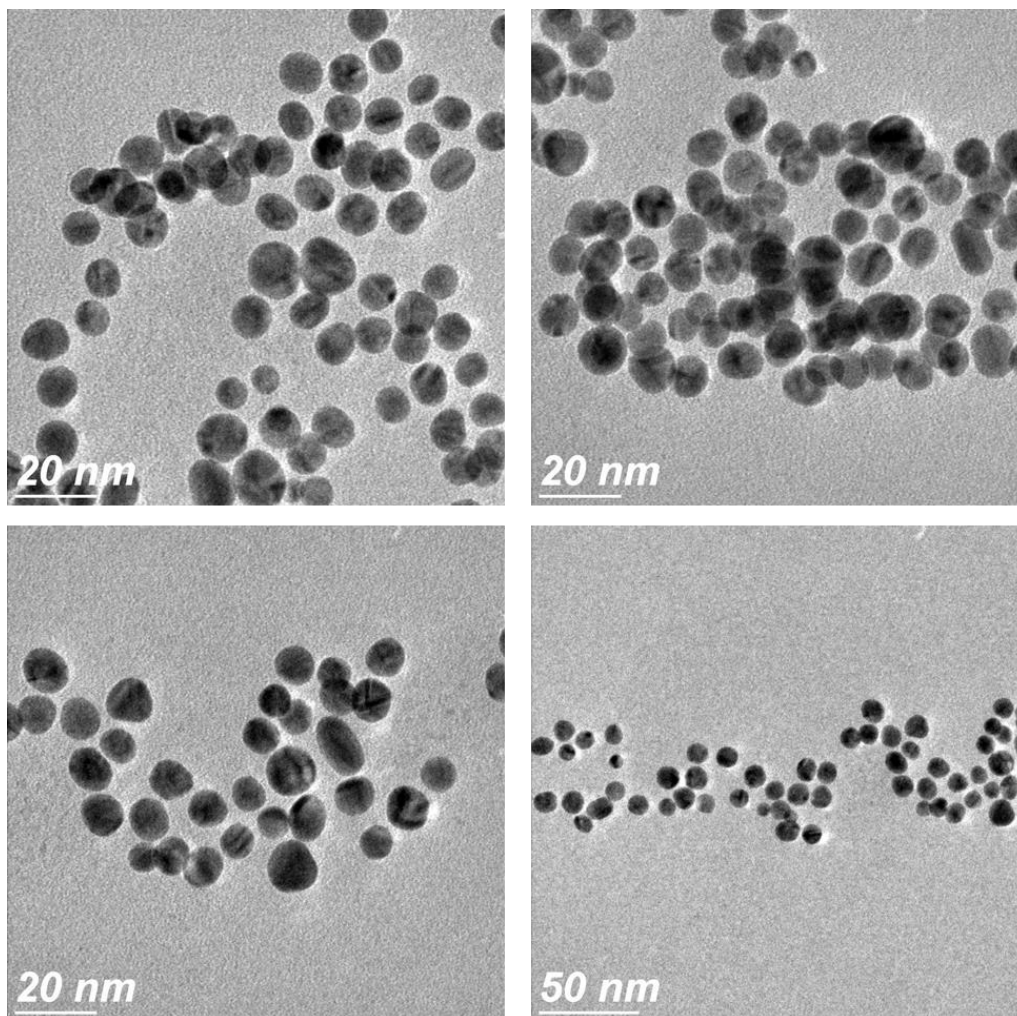


Figura 23. Imágenes de TEM de semillas de oro crecidas en presencia de CTAB.

Las imágenes de TEM de la Figura 23, muestran que las NPs sintetizadas son de un tamaño del orden de alrededor de ~ 8.5 nm, presentan forma homogénea y con forma esférica bien definida.

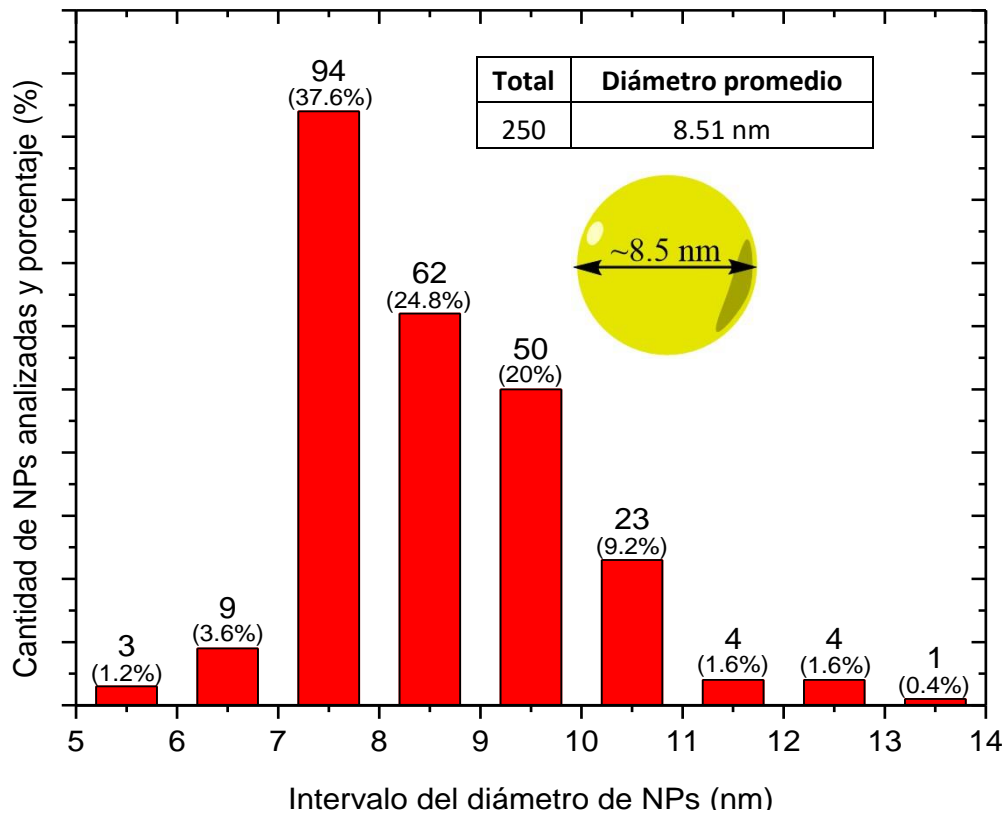


Figura 24. Histograma de distribución de tamaños de semillas sintetizadas en un medio surfactante CTAB.

El análisis estadístico indica que, de una población de 250 NPs analizadas, el 36.5% pertenece a las semillas de diámetro de 7-8 nm seguido de un porcentaje de 24.8% del total para NPs de intervalo entre 8~9 nm y 20% para NPs en el intervalo de 9~10 nm; dando un promedio general de 8.51 nm de diámetro.

7.2 Crecimiento de NPs de oro mediado por semillas

En esta segunda etapa se analizaron como el crecimiento de las NPs mediado por semillas, se ve afectado utilizando los dos tipos de semillas sintetizadas previamente (semillas@CTAC y semillas@CTAB) ante una misma solución de crecimiento.

7.2.1 Utilizando semillas@CTAC

En este caso se utilizó CTAC como surfactante en la solución de crecimiento preparada para hacer crecer las semillas previamente sintetizadas y diluidas (sección 6). Los espectros de la Figura 25 muestra el espectro UV-Vis de las NPs crecidas a partir de semillas@CTAC. Se muestra que, desde los dos minutos de reacción se obtuvo formación de NPs y los espectros obtenidos a distintos tiempos prácticamente se mantienen sin cambios.

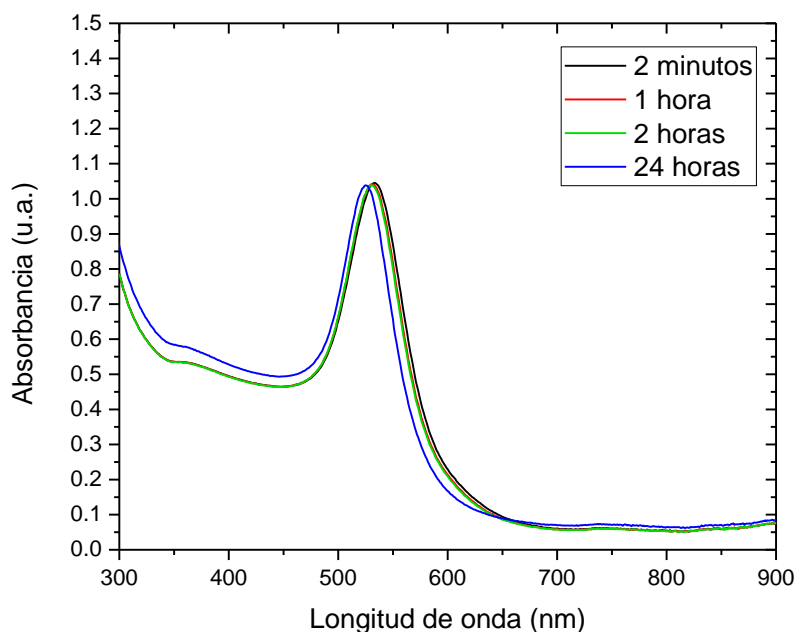


Figura 25. Caracterización en ultravioleta visible de semillas de oro crecidas en un medio surfactante CTAC, utilizando semillas@CTAC con datos en diferentes periodos de tiempo.

Tabla 6. Tabla de datos de la Figura 25.

Semillas crecidas	2 minutos	1 hora	2 horas	24 horas
Absorbancia	1.04	1.04	1.030	1.030
Longitud de onda (nm)	533	530	530	524

Posteriormente se realizó una caracterización por TEM para analizar la distribución del tamaño de las NPs. En la Figura 23 se observa la homogeneidad de las NPs obtenidas. El análisis estadístico de la distribución de tamaños arrojó el histograma de la Figura 26. De 230 NPs analizadas, la cantidad de 119 NPs pertenecientes al 51.7%, tienen un diámetro entre los 24~26 nm; seguido del 23% del total de NPs, que cuenta con un diámetro en el intervalo de 22~24 nm; y finalmente, el 18% de las NPs con un diámetro en el intervalo de 20 a 22 nm.

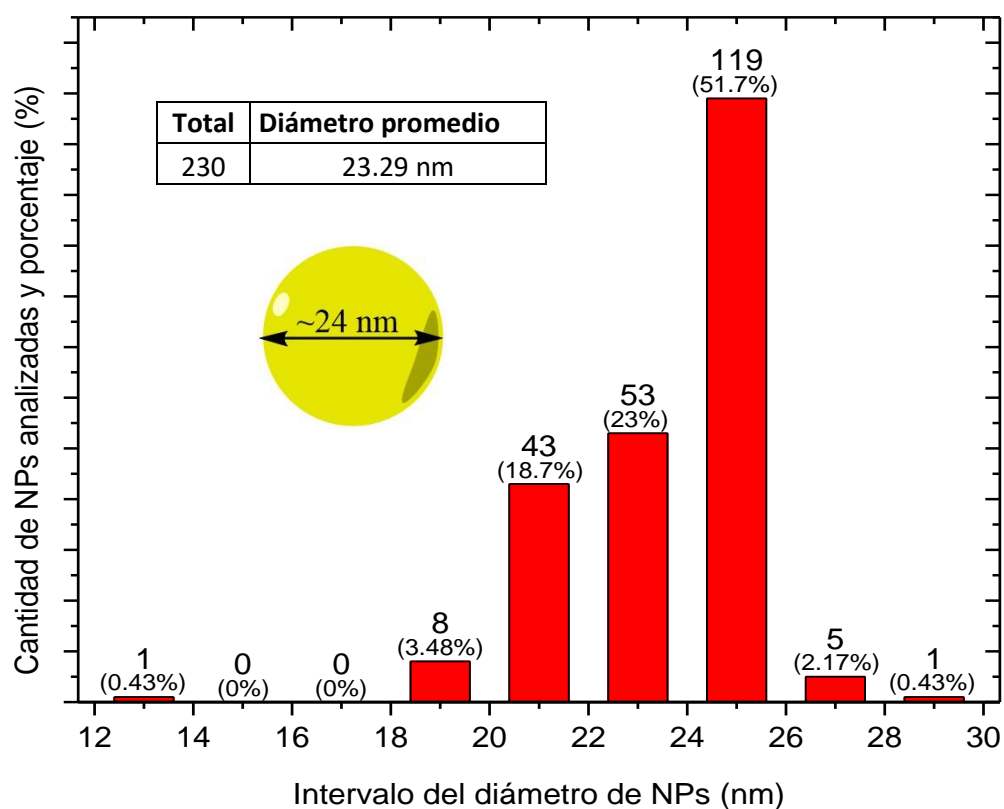


Figura 26. Histograma de distribución de tamaños de crecimiento semillas del Set 1, sintetizadas en un medio surfactante CTAC. Datos de las imágenes de TEM de la Figura 27.

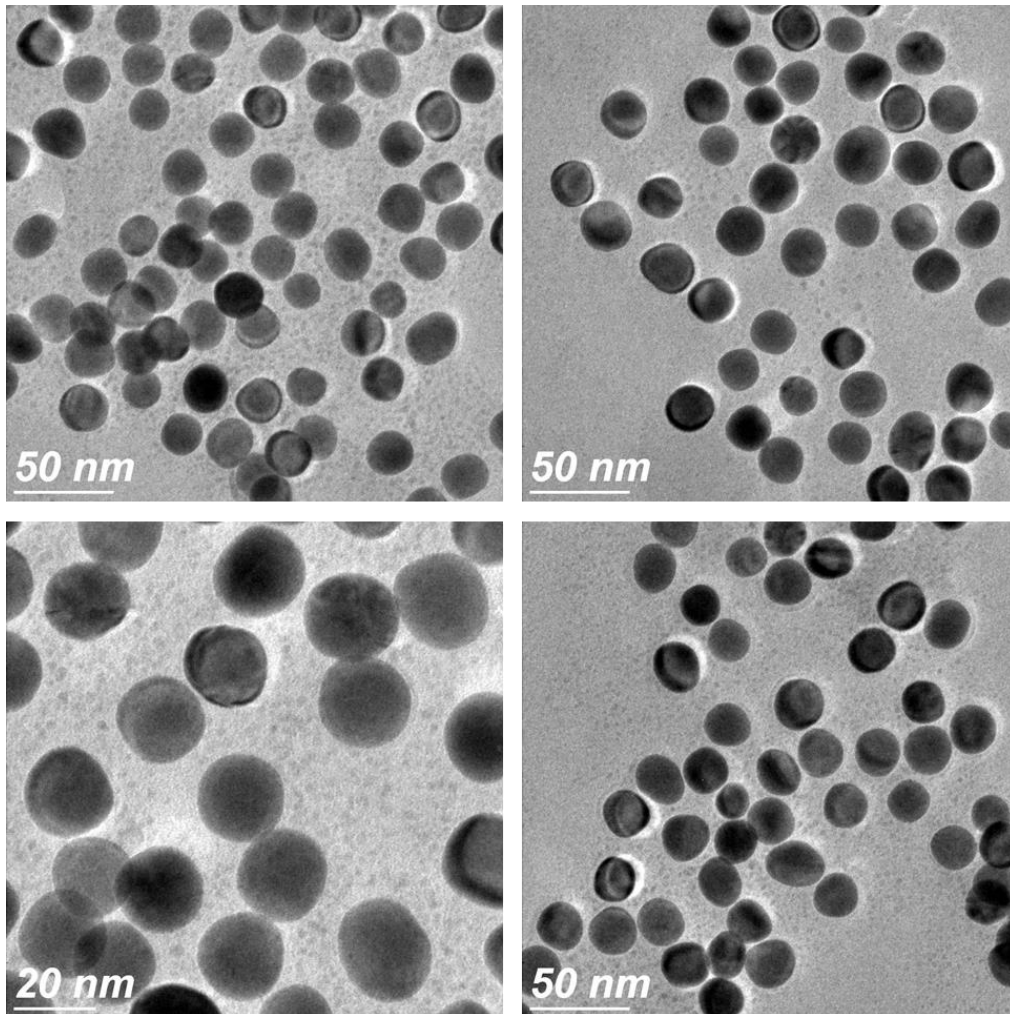


Figura 27. Imágenes de TEM del crecimiento semillas de oro a partir de semillas@CTAC.

7.2.2 Utilizando semillas@CTAB

Las semillas sintetizadas en CTAB (semillas@CTAB), crecidas en un medio surfactante CTAC, presentaron a lo largo de diversas réplicas poca homogeneidad en forma y tamaños.

Nuevamente se aprecia que la reacción está muy cercana a terminar a los 2 minutos según los espectros UV-Vis mostrados en la Figura 28. La longitud de onda de los picos correspondientes a los LSPRs de las NPs, permanece constante al paso del tiempo (549 nm, ver *Tabla 7*).

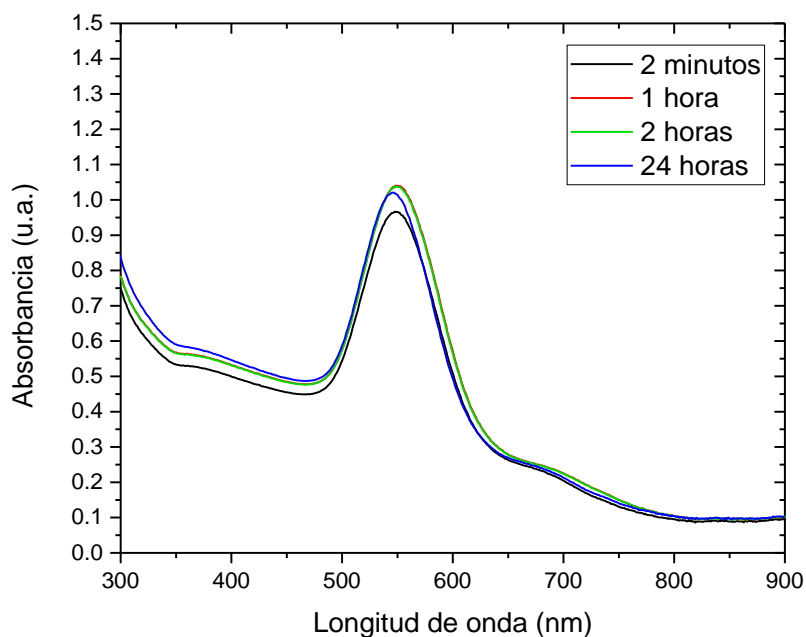


Figura 28. Caracterización en ultravioleta visible de semillas de oro @CTAB crecidas en un medio surfactante CTAC, con datos a diferentes tiempos.

Tabla 7. Tabla de datos correspondientes al espectro de la Figura 28.

Semillas crecidas	2 minutos	1 hora	2 horas	24 horas
Absorbancia	0.966	1.04	1.03	1.02
Longitud de onda (nm)	549	549	549	547

Se observa que a diferencia de las semillas@CTAC crecidas en CTAC (*Figura 29*), las cuales su longitud de onda se encontraba alrededor de 524 nm, éstas las cuales siendo semillas@CTAB crecidas en CTAC, se encuentra su longitud de onda en 547 nm de su espectro visible. La caracterización de las muestras mediante TEM muestra NPs con diámetros del orden de ~60 nm y con morfología irregular.

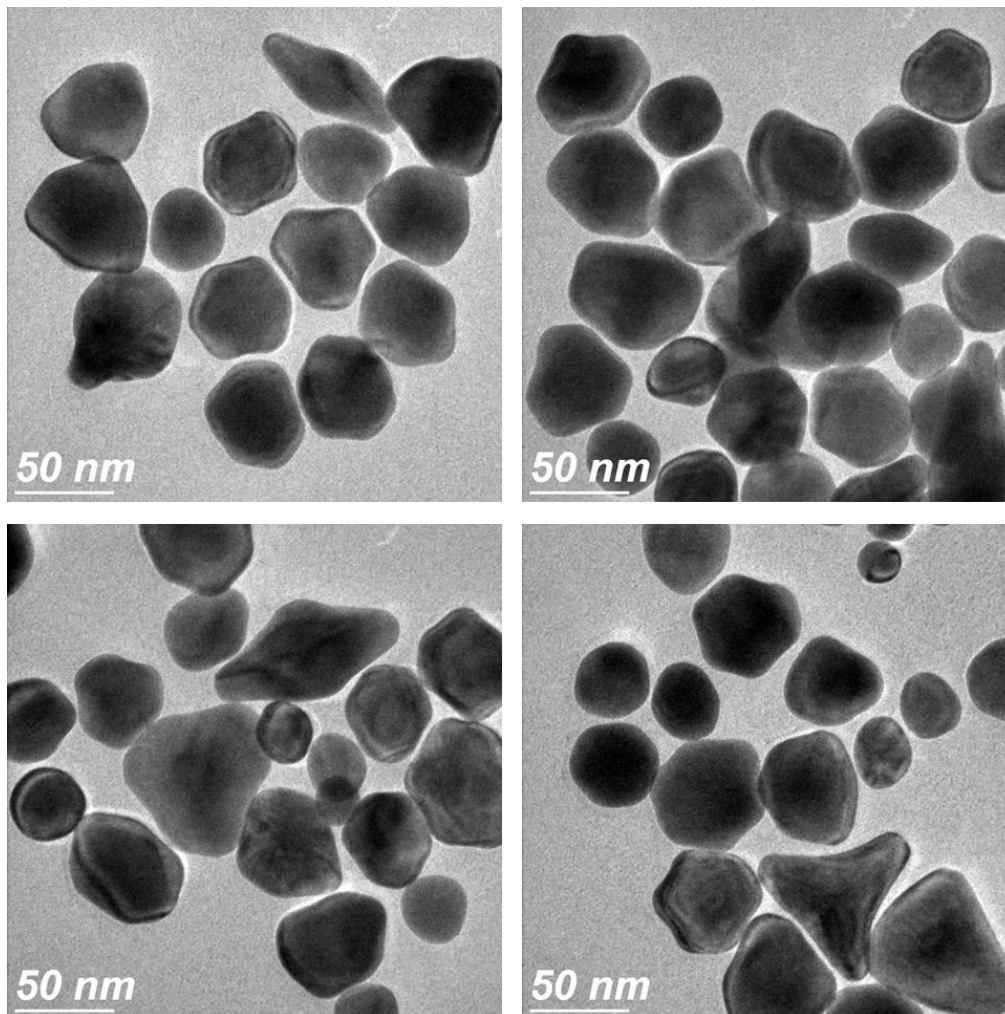


Figura 29. Imágenes de TEM de NPs crecidas a partir de semillas@CTAB.

El análisis de la distribución de tamaños mostró que de una población de 200 NPs crecidas (*Figura 30*) se obtuvo un promedio de 45.73 nm de diámetro. La distribución de tamaños es más amplia y los diámetros oscilan mayoritariamente entre los 30 nm y 60 nm.

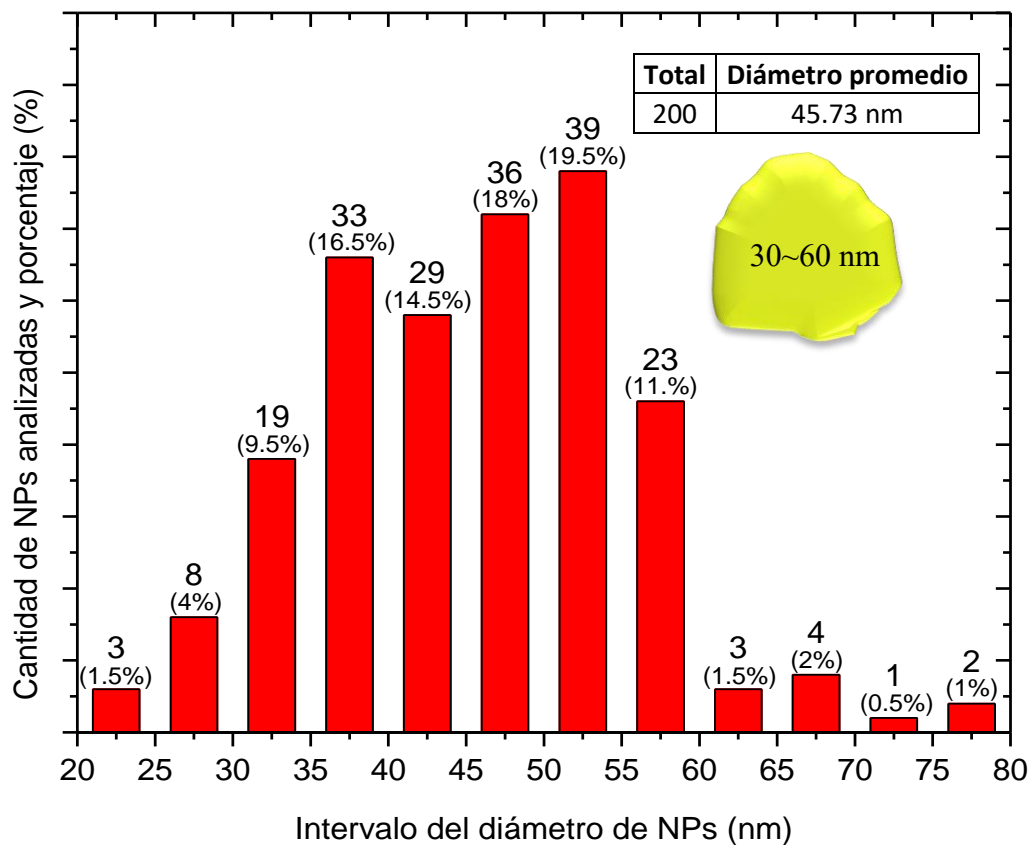


Figura 30. Histograma de distribución de tamaños de NPs crecidas en CTAC a partir de semillas@CTAB. Datos de las imágenes de TEM de la Figura 29.

7.3 Morfologías a diferentes concentraciones de ácido ascórbico

Se realizó un análisis en diferentes concentraciones del reductor ácido ascórbico (0.5 mM, 2 mM, y 3.5 mM) presente en la solución de crecimiento para explorar su efecto en la morfología final de NPs crecidas a partir de semillas.

7.3.1 Concentración 0.5 mM de ácido ascórbico

Se logró observar cómo a los dos minutos de reacción se formaron NPs, debido a que aparece el LSPR en 534 nm. Se observa cómo el pico en el espectro de UV-Vis de la Figura 31, en el transcurso de una hora aumenta su absorbancia, indicativo de la evolución del proceso de formación de más NPs y promoviendo la morfología final, ya que incluso se observa un incremento en su longitud de onda ya que aumentó 10 nm, absorbiendo ahora en 544 nm. En el espectro de dos horas se observa que hay un cambio notable tanto de absorbancia y de la longitud de onda, siendo más intenso en 558 nm. En el transcurso de 24 horas se obtuvo un espectro con pico en 562 nm.

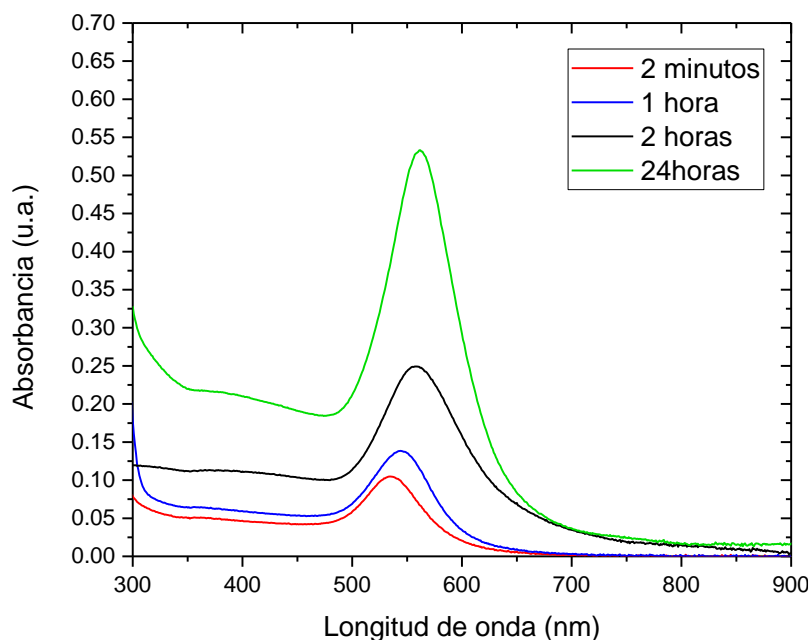


Figura 31. Espectros UV-Vis perteneciente a la concentración 0.5 mM de ácido

Tabla 8. Tabla de datos correspondiente al espectro de la Figura 31.

0.5 mM	2 minutos	1 hora	2 horas	24 horas
Absorbancia	0.104	0.138	0.249	0.533
Longitud de onda (nm)	534	544	558	562

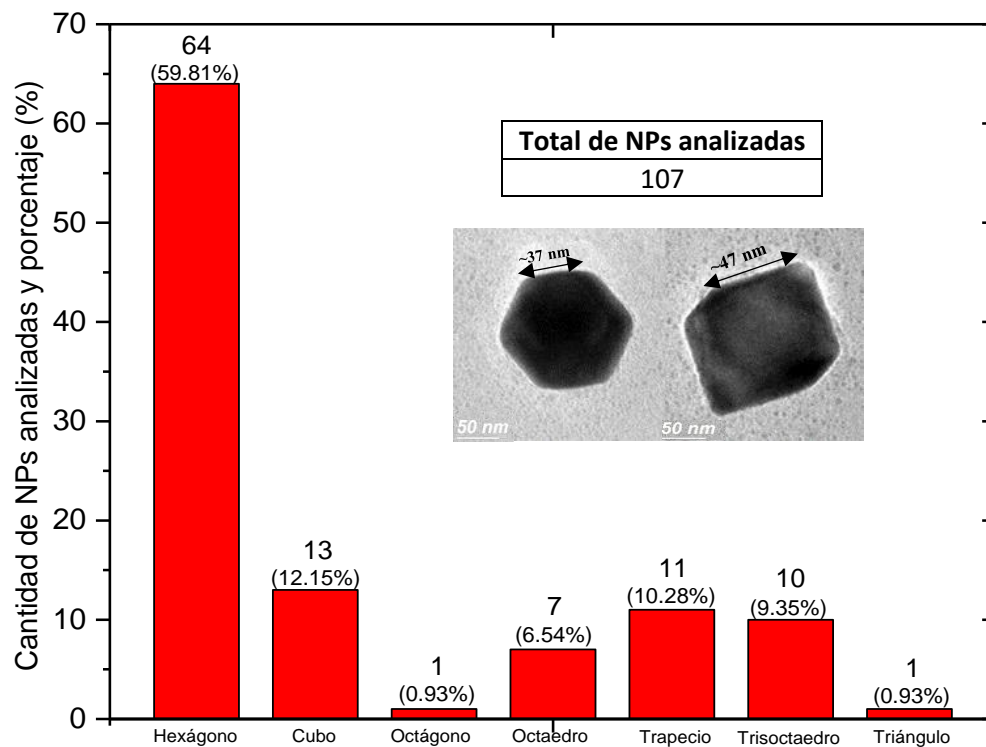


Figura 32. Histograma de tamaño de NPs utilizando la solución con 0.5 mM de reductor

Las imágenes de la Figura 32 muestran que hubo una diversidad grande de morfología cuya mayoría correspondió a morfologías del tipo “hexagonales” con una frecuencia del 59.81%. Otra morfología que se presentó con el 12.15% fue la morfología cúbica, la cual denotó un tamaño aproximado a los 37 nm.

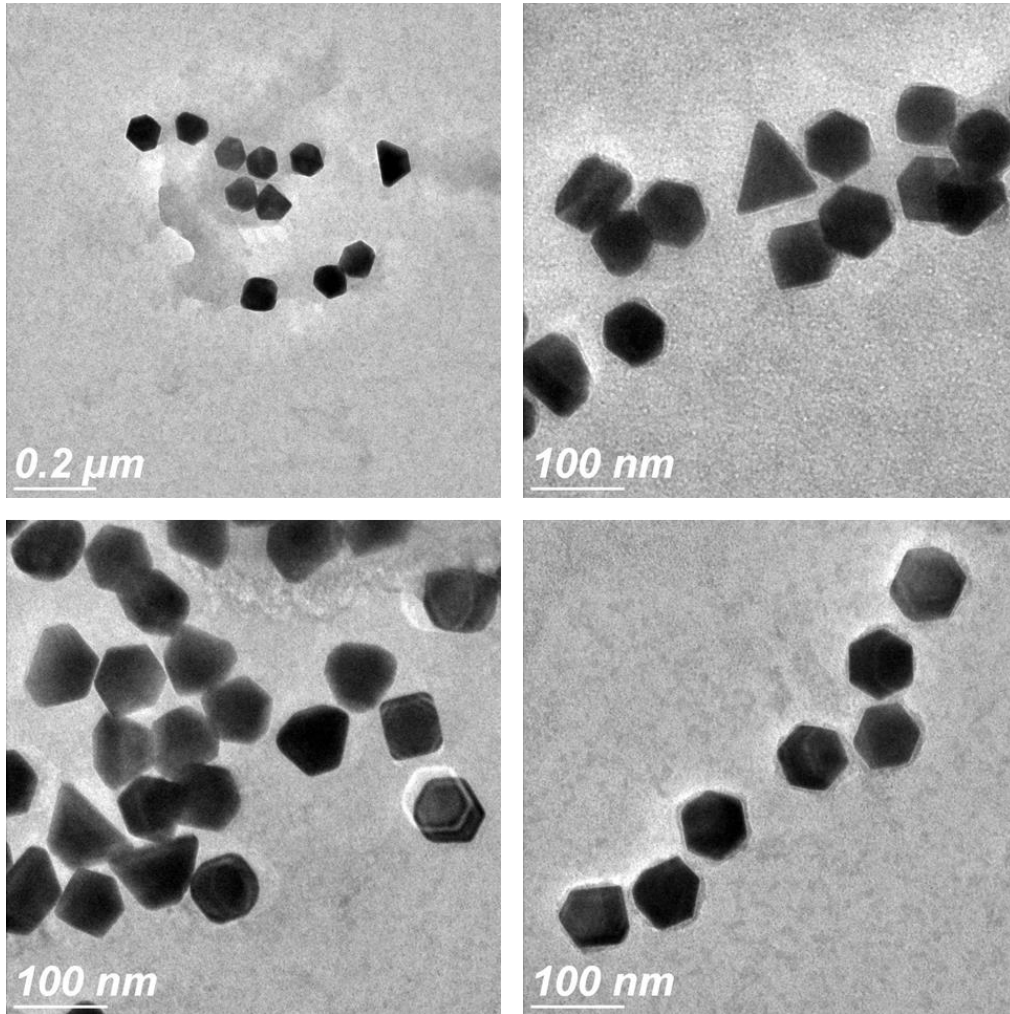


Figura 33. Imágenes de microscopía electrónica de transmisión de las NPs obtenidas a partir de una solución de crecimiento con un contenido de 0.5 mM de ácido ascórbico.

7.3.2 Concentración 2 mM de ácido ascórbico

Desde los 2 minutos de haber iniciado la reacción, existe ya presencia de NPs. Sin embargo, su crecimiento sigue evolucionando hasta las 24 horas.

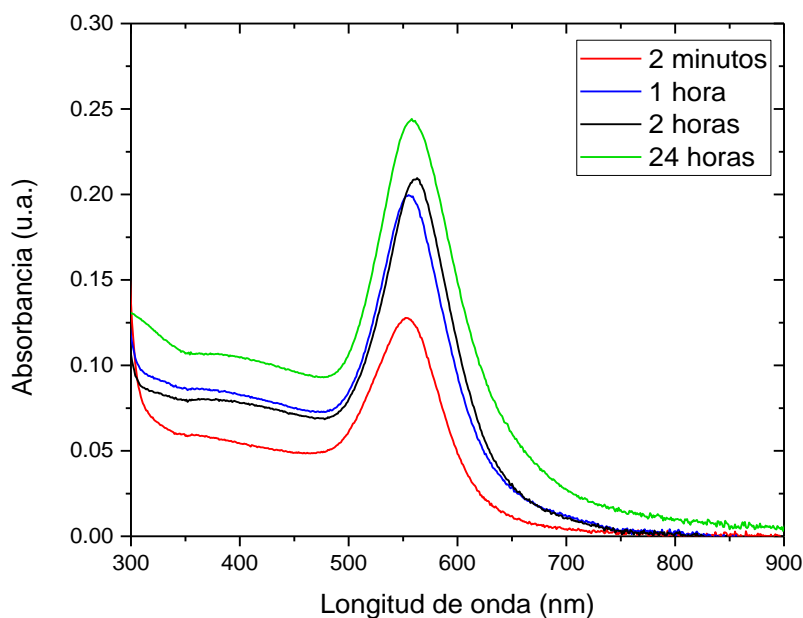


Figura 34. Espectros de UV-Vis de la muestra con concentración 2 mM de ácido ascórbico del reductor.

Tabla 9. Datos correspondientes a la Figura 34.

2 mM	2 minutos	1 hora	2 horas	24 horas
Absorbancia	0.127	0.199	0.208	0.244
Longitud de onda (nm)	552	555	560	558

Para observar el efecto del ácido ascórbico con una concentración de 2 mM, se realizó un análisis por medio de TEM, y a diferencia de la muestra con el reductor a una concentración de 0.5 mM, se obtuvieron en su mayoría formas cúbicas u octaedros. Dichos cubos obtenidos oscilaban entre los ~45 nm por arista. Otra morfología que se observa a simple vista es la de los octaedros (con forma similar a la cúbica, debido a la proyección en 2D de las imágenes).

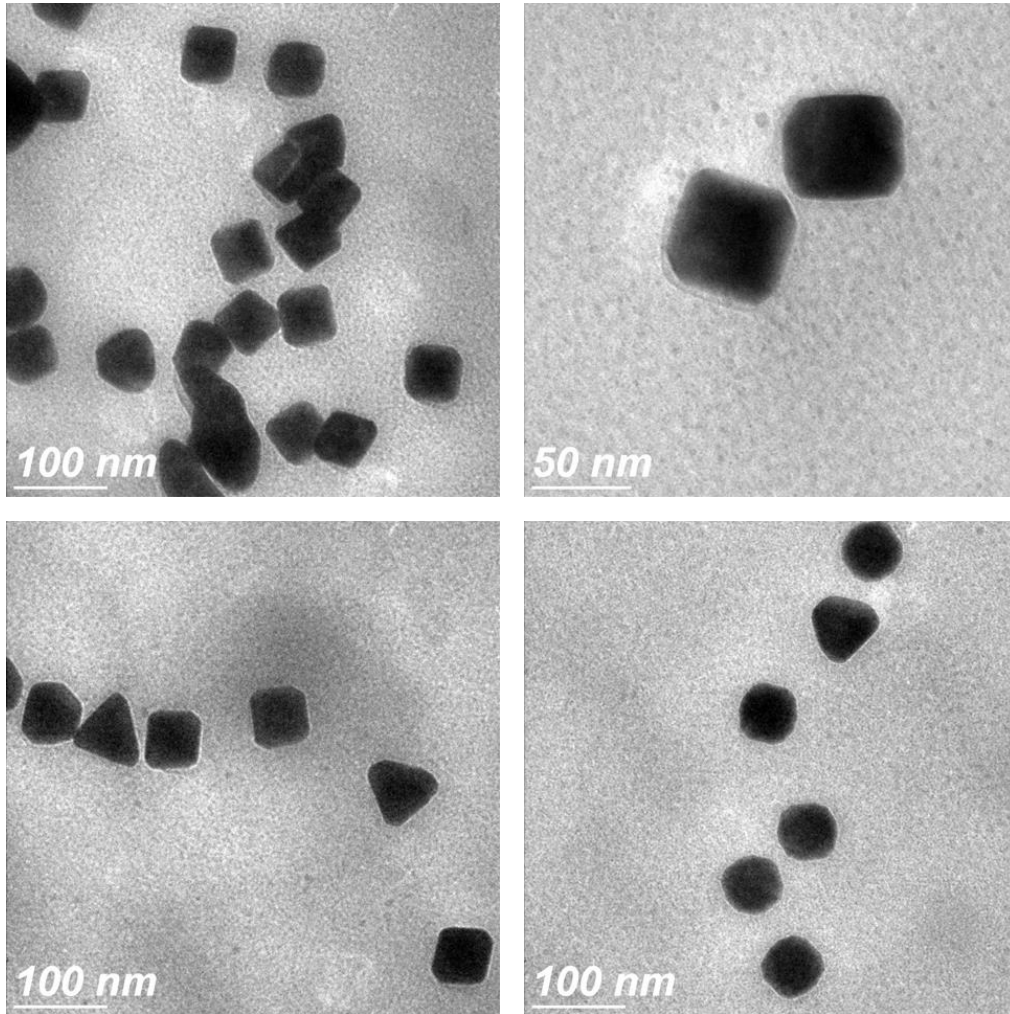


Figura 35. Morfologías obtenidas a una concentración de 2 mM de reductor.

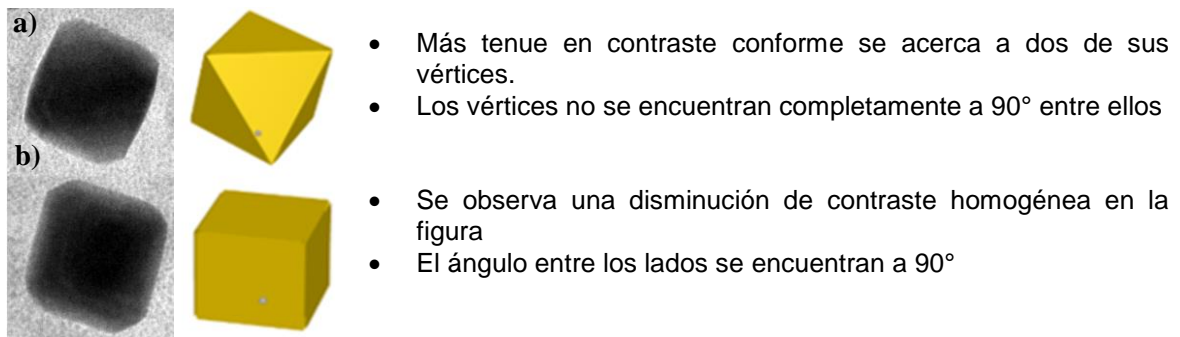


Figura 36. Diferencias entre a) Octaedros y b) Cubos.

Las morfologías obtenidas fueron de una variedad amplia, sin embargo, la forma que predominó en esta concentración fue la cúbica ya que se obtuvo un 44.76%, seguido a eso los octaedros y las formas esferoides fueron las que predominaron con un 12.38%, de la cantidad total de NPs analizadas (Figura 37).

Lo estipulado en la Figura 37 afirma que de un total de 106 NPs analizadas, 47 de ellas, las cuales corresponden al 44.76% está conformada por cubos, población elevada e indicativa que la morfología cúbica se encuentra alrededor de 2 mM de reductor. Así las otras morfologías variaban desde triángulos, hexágonos, decaedros, octaedros, etc., los cuales su tamaño se encontraba alrededor de 50 nm.

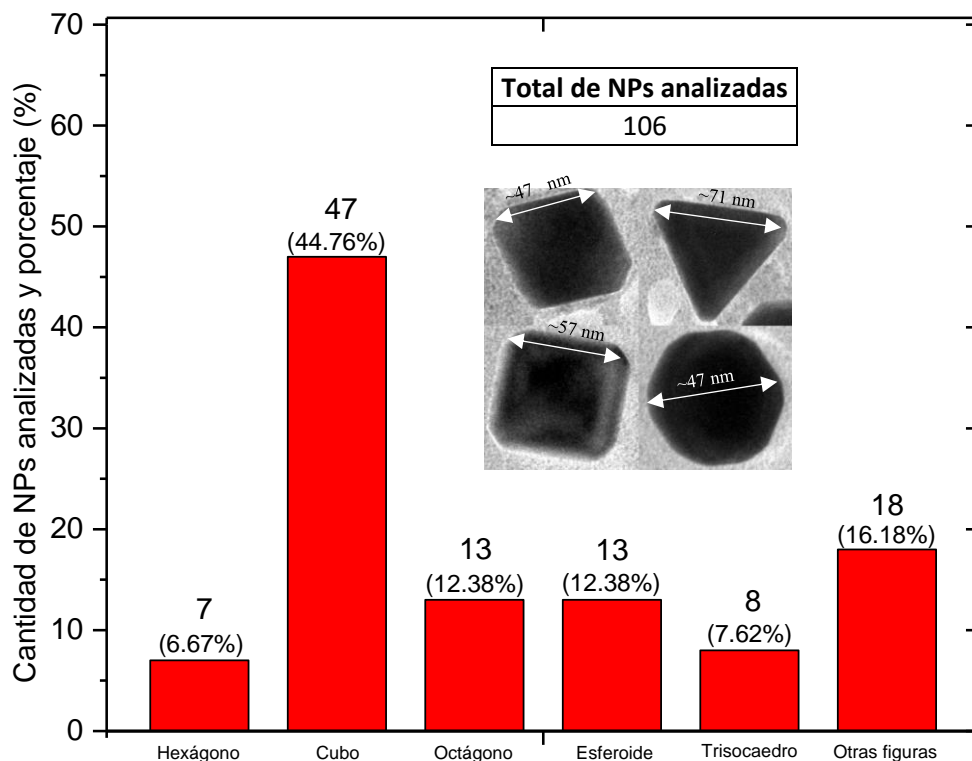


Figura 37. Histograma de distribución de morfologías correspondiente a las imágenes de TEM de la Figura 33.

7.3.3 Concentración 3.5 mM de ácido ascórbico

El espectro UV-Vis mostró que la longitud de onda del LSPR disminuyó en comparación con el espectro de la Figura 38 estando el primero mencionado a 544 nm y el segundo a 558 nm. Pero sobre todo, la reacción llegó a su fin en menor tiempo, pues se observa como el espectro a las 24 horas prácticamente no sufrió ningún cambio.

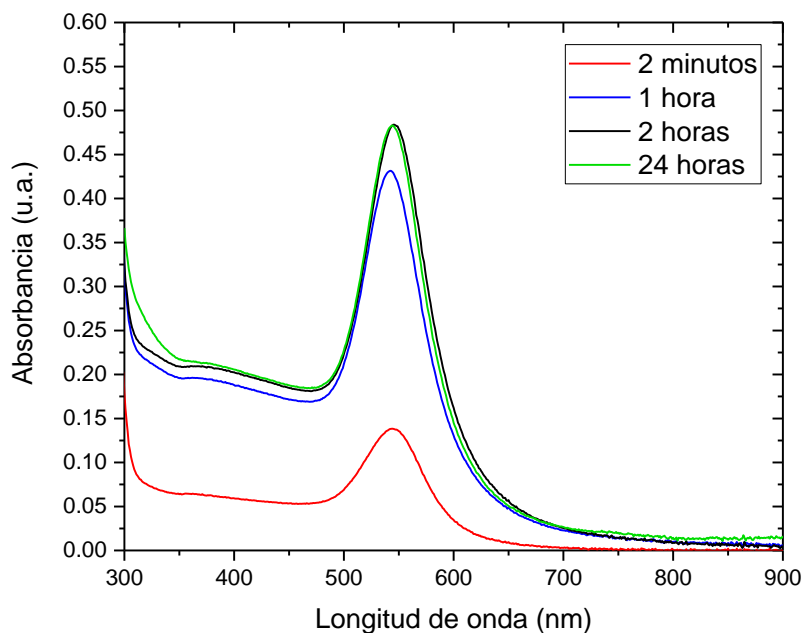


Figura 38. Espectro de UV-Vis de la solución con reductor a 3.5 mM.

Tabla 10. Datos de los espectros en diferentes tiempos de la Figura 38.

3.5 mM	2 minutos	1 hora	2 horas	24 horas
Absorbancia	0.138	0.431	0.483	0.483
Longitud de onda (nm)	544	542	545	544

La morfología de las NPs se analizó por TEM y se encontró uniformidad, por lo que se puede suponer que el LSPR pertenecía a las formas “hexagonales”, pues éstas predominaban en la síntesis con ésta concentración (3.5 mM). También se obtuvieron otras formas, entre ellas la cúbica, confirmando lo mencionado anteriormente con respecto de la forma de las NPs con respecto de la concentración de 2 mM. Las altas cantidades de formas hexagonales vistas en la Figura 40, se comprueban con la absorción máxima correspondiente a las 24 horas, como ya fue mencionado, siendo el 59.73% de las NPs medidas y un tamaño de alrededor de ~40 nm. Los cubos obtenidos corresponden al 7.27% del total de población.

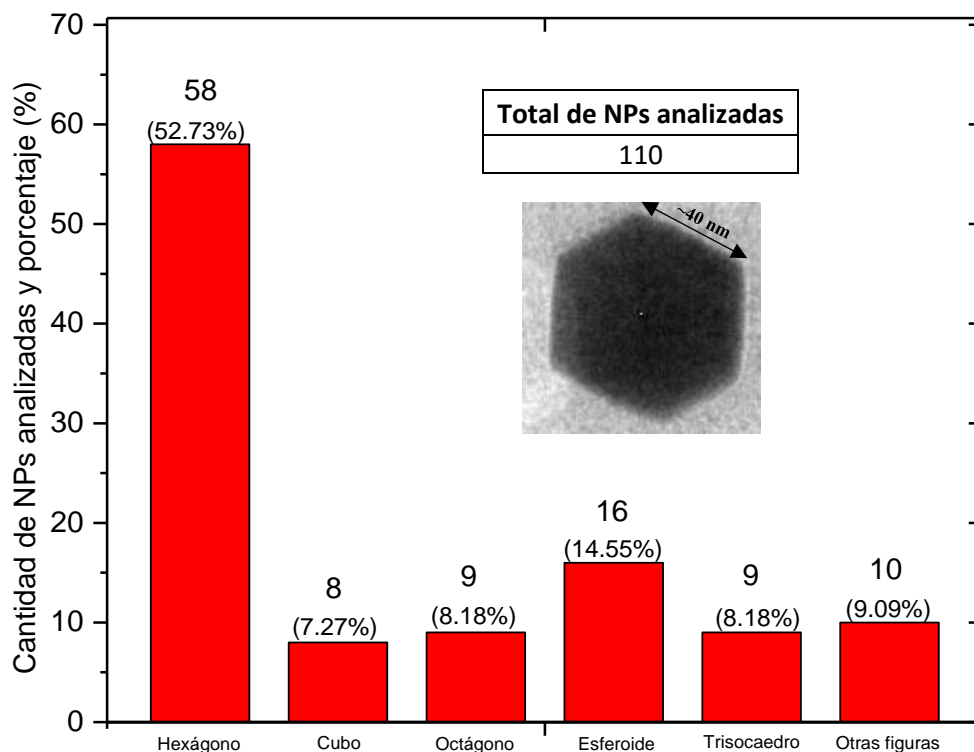


Figura 39. Distribución de morfología de las NPs de oro en la solución de ácido ascórbico 3.5 mM, tomadas del análisis por TEM.

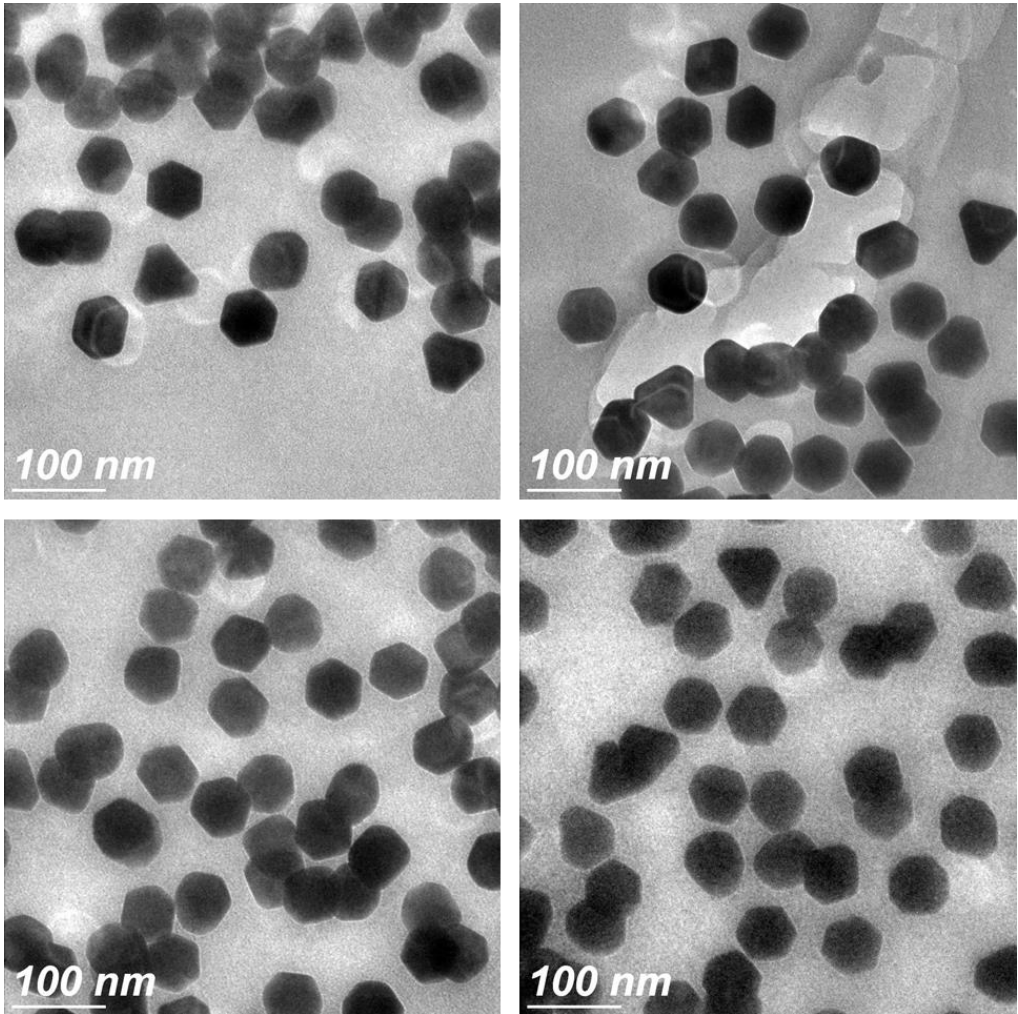


Figura 40. Imágenes de TEM de las NPs de oro de la solución de ácido ascórbico 3.5 mM

7.4 Transferencia de NPs de medio acuoso a un Disolvente Eutéctico para la comparación de sus propiedades ópticas.

La transferencia se llevó a cabo con NPs crecidas en una solución de crecimiento con CTAC, como las mostradas en la sección 6.5 (NPs esféricas de ~24 nm de diámetro). Se utilizaron los siguientes métodos: liofilización y centrifugación de las muestras.

7.4.1 Transferencia por liofilización

La transferencia por liofilización consistió en diluir las sales de cloruro de colina y urea en la solución acuosa de las NPs y después sublimar el agua para obtener únicamente el DES con las NPs dispersadas. La cantidad de cloruro de colina y de urea se calculó en base a la proporción de dos moles de urea por una mol de cloruro de colina que corresponde a la formación del DES. Tras liofilizar las muestras por 24 horas, éstas tuvieron la forma de un sólido poroso.

Sabiendo que una de las propiedades físicas del DES es mantenerse sólido a temperatura ambiente, se utilizaron dos métodos para disolver el sólido poroso: 1) colocar una muestra en el horno a ~75 °C y esperar a que éste pase a líquido y 2) colocar el sólido en 4 mL de DES agitando a 90 °C para que el DES esté lo menos viscoso posible hasta que el sólido se disperse.



Figura 41. Material poroso obtenido a partir de una formación de DES liofilizado.

Utilizando el método (2), se observó que de primera instancia el color dejaba de ser rojizo como era habitualmente para las semillas cultivadas en agua y pasaba a ser un morado bastante intenso casi azul.

Una peculiaridad de las NPs fue que, tras tomar el color azul-morado de forma instantánea se solidificaban velozmente luego de estar a temperatura ambiente. Existe una posibilidad de que el CTAC y las sales de la síntesis junto al DES modifiquen el punto de fusión del DES haciendo que éste solidifique a los pocos minutos de retirarla de altas temperaturas. Se observó la muestra mediante espectroscopía UV-Vis para ver su comportamiento en DES teniendo como base las NPs cultivadas en agua.

Tras liofilizar, se observa en la Figura 43 el espectro visible de la muestra liofilizada, tras analizar que la absorbancia aumentaba con el transcurso del tiempo y conforme la muestra gelificaba, se planteó el experimento donde se estudió el comportamiento del LSPR desde la solución DES@NPs a 90 °C, hasta que gelificaba a temperatura ambiente.

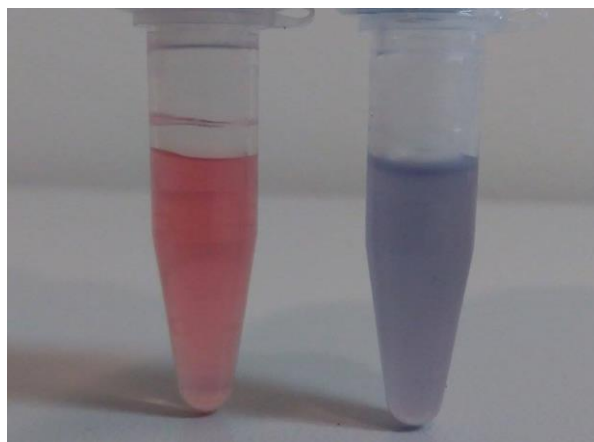


Figura 42. NPs cultivadas en un medio acuoso (izquierda), solución rojiza. NPs transferidas a DES (derecha), solución de un azul-morado.

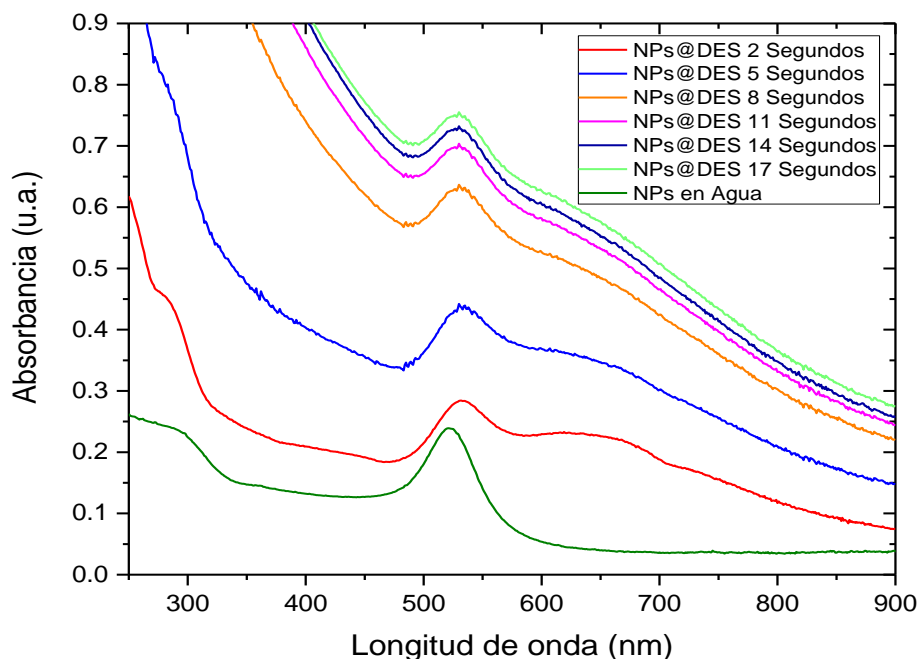


Figura 43. Espectros de UV-Vis de la muestra liofilizada en diferentes tiempos.

Tabla 11. Datos correspondientes a los espectros (*Figura 43*) de la muestra liofilizada.

DES@NPs	2 segundos	5 segundos	8 segundos	11 segundos	14 segundos	17 segundos	NPs
Absorbancia	0.284	0.439	0.636	0.703	0.732	0.755	0.215
Longitud de onda (nm)	531	535	529	529	529	529	523

Se observa cómo a los dos segundos de quitarlo de agitación a altas temperaturas, permanece como un plasmón similar o de cierta forma más parecido al del LSPR de los NPs estables en solución acuosa; sin embargo, en el LSPR de dos segundos se observa cómo comienza una banda ancha alrededor de 600 nm lo cual es un indicativo de partículas agregadas. Las imágenes obtenidas mediante TEM corroboran lo anterior, mostrando una vista panorámica de la muestra donde se observa como existen grandes poblaciones de NPs agregadas entre sí.

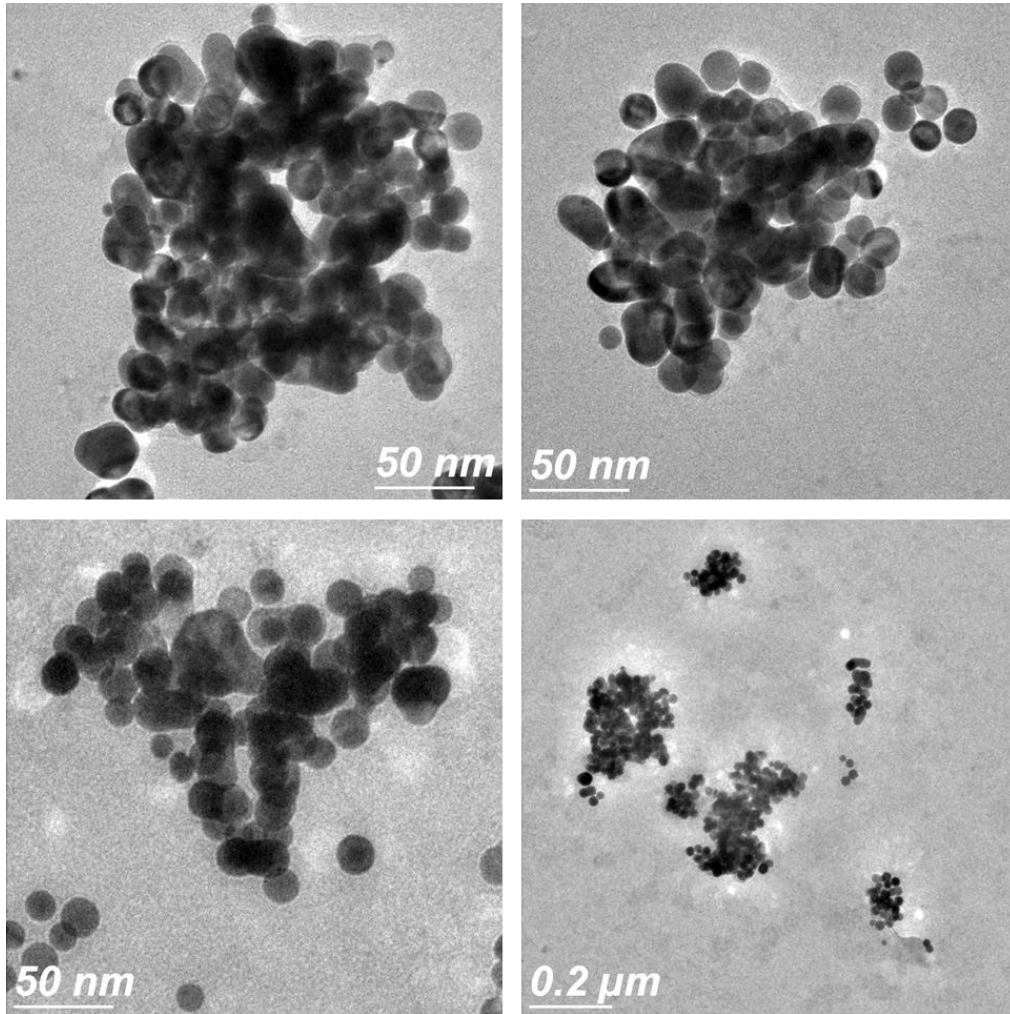


Figura 44. Imágenes de TEM de las NPs correspondientes a la técnica de transferencia por liofilización.

7.4.2 Transferencia por centrifugado

En este proceso se planteó centrifugar las NPs tres veces, de manera que a cada ciclo fuera aumentando la proporción de DES, tal y como se plantea en la sección de Metodología en el esquema de la Figura 18. Así pues, tras el primer ciclo de centrifugación se extrajo el sobrenadante de agua y se colocó la misma cantidad extraída, pero de DES, se agitó de forma vigorosa en el vortex hasta que las NPs quedaron completamente redispersadas en el tubo eppendorf. Tomando primero su color habitual (rojizo cadmio) y enseguida pasando a ser azul-morado intenso color similar al observado en el proceso de liofilización.

En la Figura 45 se observa cómo cambia el color de la dispersión de NPs al añadirle el DES. El cambio de coloración ocurre en el transcurso de segundos. La redispersión tras colocarla en el vortex resultó factible y se procedió a tomar su espectro UV-Vis. Sin embargo, tras centrifugar y agregar DES por segunda vez, se dejó más tiempo en el vortex para aumentar la poca dispersión que presentó y de igual manera se tomó su espectro. Después del tercer ciclo de centrifugado la cantidad de NPs sedimentadas en el tubo eppendorf fue mínima y como era de esperarse, su espectro no fue intenso manteniendo su longitud de onda en 524 nm, y 0.072 en su absorbancia, sin embargo, el LSPR no era tan claro ya que no se formaba una cresta altamente definida a diferencia de los anteriores. La cresta presente en la longitud de onda de 600 nm corresponde a altas cantidades de NPs agregadas entre sí formando aglomeraciones grandes justo como se muestra en las imágenes de TEM de la transferencia por liofilización.

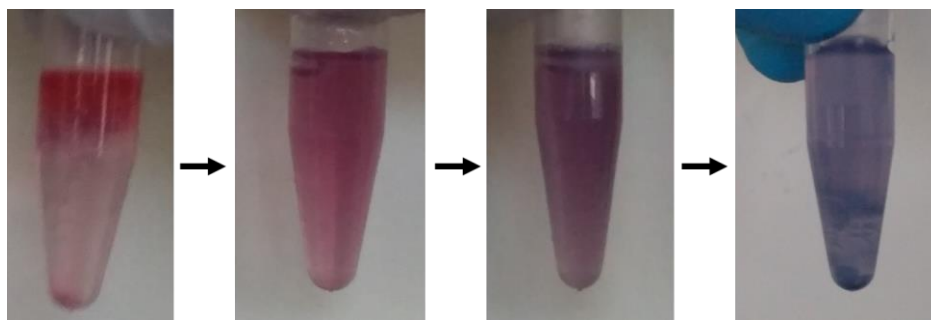


Figura 44. Tubo eppendorf con NPs tras la primera centrifuga y haberle colocado los primeros 900 μ L de DES.

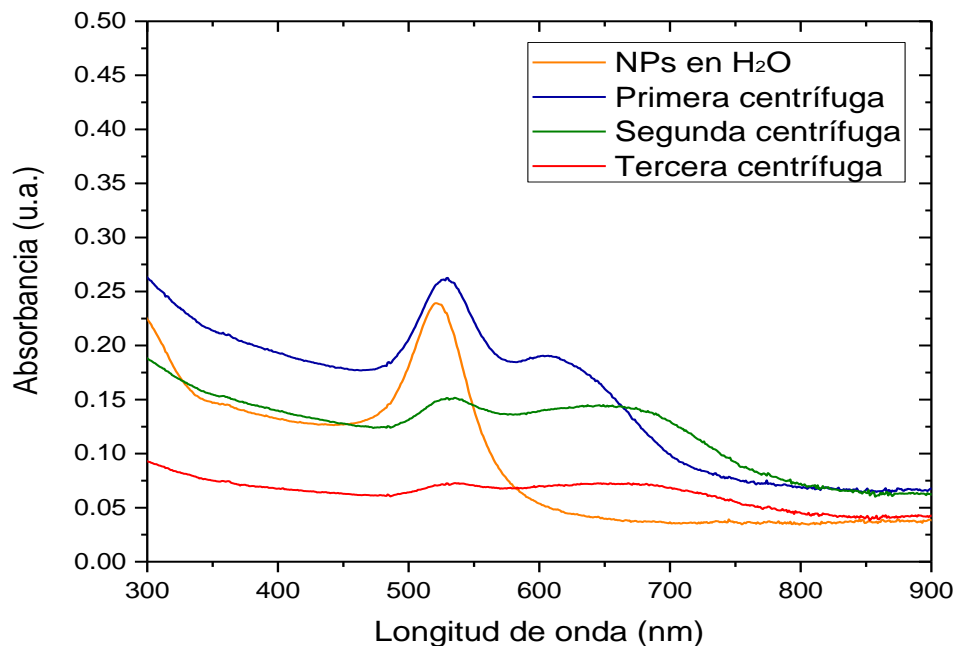


Figura 45. Espectro del NPs@DES transferidos por centrifugación.

Tabla 12. Tabla de datos de la trasferencia por centrifugación (Figura 45).

DES@NPs	Primera centrifuga	Segunda centrifuga	Tercera centrifuga	NPs en H ₂ O
Absorbancia	0.261	0.151	0.072	0.239
Longitud de onda (nm)	526	528	526	520

Como se observa, ambas técnicas tuvieron en común que las NPs en un medio no acuoso (DES), formaron un característico LSPR creciente y de espectro amplio alrededor de las longitudes de onda de 600 nm. En la transferencia por centrifugación la cresta presente, se encuentra dentro de los 606 nm presentando absorción de 0.190 y por la técnica de liofilización presenta una cresta en 619 nm y una absorbancia más alta de 0.233.

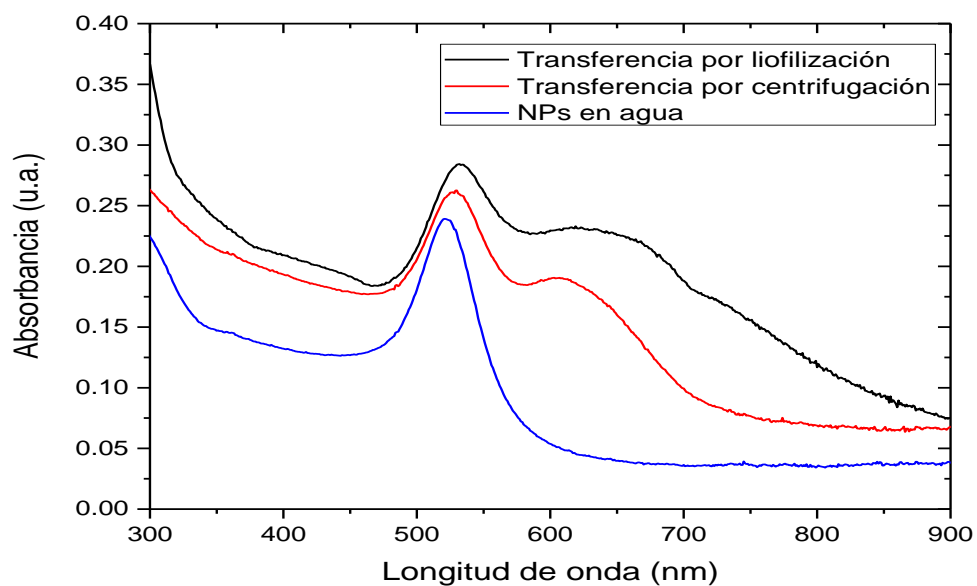


Figura 46. Espectros de absorbancia de ambas técnicas de centrifugación comparadas con el NPs en un medio acuoso.

Tabla 13. Tabla de datos correspondientes a diferentes trasferencias y comparadas con el espectro de las NPS cultivadas en un medio acuoso (*Figura 47*).

DES@NPs	Trasferencia por liofilización	Trasferencia por centrifugación	NPs en H ₂ O
Absorbancia	0.284	0.261	0.239
Longitud de onda (nm)	531	526	520

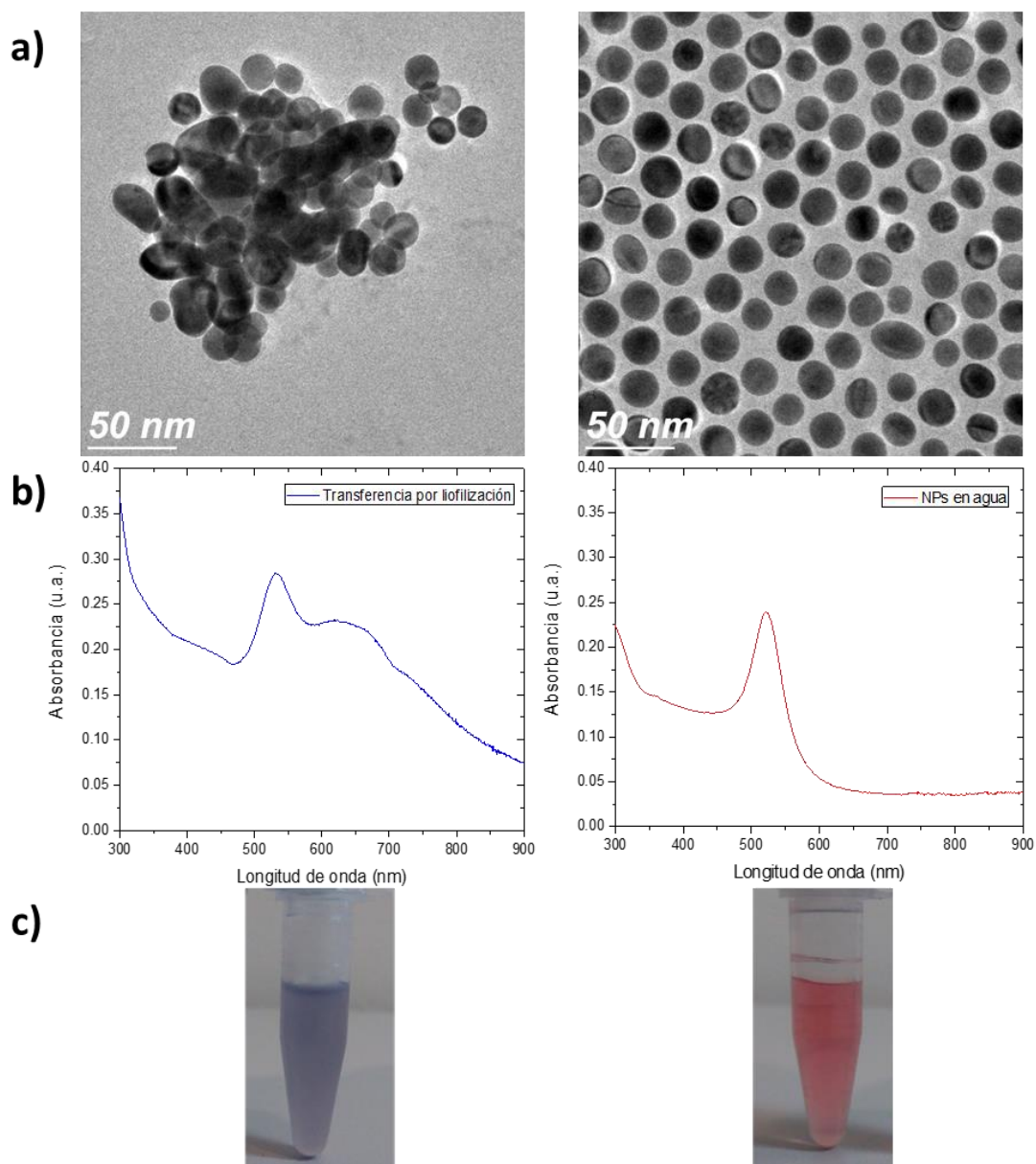


Figura 47. Diferencia entre las NPs en un medio no acuoso (DES), (izquierda) y un medio acuoso (derecha), mediante **a)** imagen de TEM, **b)** Espectro de UV-Vis y **c)** como se observa a simple vista.

En la Figura 48 se presentan las imágenes de TEM de las NPs en un medio acuoso y uno no acuoso, así como su espectro y cómo se observan en solución denotando su diferencia. A pesar de ser las mismas NPs, el medio influye para que las NPs se aglomeren entre sí hasta el punto de fusionarse, donde se forman NPs más grandes a partir de las NPs transferidas.

8 Conclusiones y Trabajo a futuro

8.1 Conclusión

El surfactante catiónico CTAC estabiliza de mejor manera la formación de nanopartículas semilla, presentando una evolución de su espectro UV-Vis más consistente durante las primeras 24 horas de reacción.

El crecimiento de NPs mediado por semillas, utilizando CTAC como surfactante en el medio de crecimiento, resultó más eficiente cuando se utilizaron semillas sintetizadas en CTAC; obteniéndose un mayor grado de redondez en las NPs y una menor variación en tamaños, a diferencia de cuando se probó utilizando semillas sintetizadas en CTAB.

La variación de la concentración de ácido ascórbico promovió la formación de diferentes morfologías obteniendo a una concentración de 0.5 mM gran formación de hexágonos y gran variedad de morfologías a diferencia de una concentración de 2 mM, que se observó que se promovía la formación de cubos de oro de alrededor de ~50 nm. Con una concentración de 3.5 mM se promovía una formación más amplia de hexágonos. Sin embargo, cuando se intentó especificar la concentración de ácido ascórbico y hacer más fino el barrido para precisar la concentración de ácido ascórbico, se observaron problemas en la reproducibilidad de las morfologías.

Las diferentes técnicas de transferencia de nanopartículas de oro exploradas resultaron en nanopartículas formando agregados entre sí; por lo que al comparar su respuesta óptica mediante espectroscopía UV-Vis, apareció la clásica amplia frecuencia resonante alrededor de los 600 nm de longitud de onda, debido a la presencia de grandes aglomerados de las mismas nanopartículas apreció. Se observó que con el transcurso en que se enfriaba la solución con nanopartículas transferidas se presentó una gelificación de la solución.

8.2 Trabajo a futuro

Se propone buscar modificar la concentración de ácido ascórbico en la solución de crecimiento, para buscar la obtención de alguna morfología no esférica en buena proporción de la muestra, como por ejemplo NPs con morfología cúbica.

De igual manera se plantea utilizar los cubos sintetizados para el crecimiento de NPs tipo estrella utilizando el método mediado por semillas y explorar el tipo de morfología a obtenerse utilizando semillas no esféricas.

Se planteará la utilización de microcanales para la síntesis de nanopartículas y así mismo se plantea utilizar las nanoestructuras sintetizadas para el desarrollo de biosensores plasmónicos a base de nanoestructuras para amplificar la señal LSPR.

9 Referencias

- A. Franco-Vega, E. Palou, N. Ramirez-Corona, & A. López-Malo. (2014). Líquidos iónicos: una alternativa "verde" para procesos de extracción en la industria de alimentos. *Departamento de Ingeniería Química, Alimentos y Ambiental, Universidad de las Américas Puebla.*, 12.
- Al-Qadi, S., & Remuñán López, C. (2009). *Nanopartículas de metálicas: oro*. Santiago de Compostela, Galicia, España: Departamento de Farmacia y Tecnología Farmacéutica. Facultad de Farmacia. Universidad de Santiago de Compostela.
- Askeland, D. R., & Wright, W. J. (2016). *Ciencia e ingeniería de materiales*. Santa Fe: Cengage Learning.
- Atwater, H. A. (2007). The promise of plasmonics. *Scientific American*, 8.
- Bonanni, V., Bonetti, S., Pakizeh, T., Pirezadeh, Z., Chen, J., Nogués, J., Dmitriev, A. (2011). *Designer Magnetoplasmonics with Nickel Nanoferrromagnets*. Nano Letters, American Chemical Societ.
- Castro de Esparza, M. L., Litter, M., Wong, M., & Mori, V. (2009). *Metodologías analíticas para la determinación y especiación de arsénico en aguas y suelos*. Argentina: IBEROARSEN editado por CYTED.
- Cornejo, L. (11 de 08 de 2015). Resonancia del plasmón de la superficie (RPS); propiedades optoelectrónicas. *Nuevas Tecnologías y Materiales*.
- Cruz, D. A., Rodriguez, M. C., López, J. M., Herrera, V. M., Orive, A. G., & Creus, A. H. (2011). *NANOPARTÍCULAS METÁLICAS Y PLASMONES DE SUPERFICIE: UNA RELACIÓN PROFUNDA*. San Cristóbal de La Laguna: Avances en Ciencias e Ingeniería.
- De Yoreo, J., & Whitlam, S. (Mayo 2016). *Nucleation in atomic, molecular, and colloidal systems*. Estados Unidos: Material Research Society.
- Diaz, N., Bárcena Ruiz, J., Fernández Reyes, E., Galván Cejudo, A., Jorrín Novo, J., Peinado Peinado, J., Túnez Fiñana, I. (2005). Espectrofotometría: Espectros de absorción y cuantificación colorimétrica debiomoléculas. *Departamento de Bioquímica y Biología Molecular*, 8.
- Dreaden, E. C., Alkilany, A. M., Huang, X., Murphy, C. J., & El-Sayed, M. A. (2012). *The golden age: gold nanoparticles for biomedicine*. Chemical Society Reviews, The royal society of chemistry.
- Falcão-Filho, E., Barbosa-Silva, R., Sobral-Filho, R., Brito-Silva, A., Galembeck, A., & Cid B. de Araújo. (2010). High-order nonlinearity of silica-gold nanoshells in chloroform at 1560 nm. *OSA Publishing*, 9.
- Fernández, A. Q. (2011). *Nuevas Estrategias de Síntesis de Materiales Funcionales Inorgánicos Nanoestructurados*. Madrid: Universidad Complutense Madrid.
- Guerrero Martínez, A., Álvarez Puebla, R., & Liz Marzán, L. (2011). Nanoplasmónica basada en química coloidal. *Real Sociedad Española de Química*, 8.

-
-
- Guerrero-Martínez, A., Barbosa, S., Pastoriza-Santos, I., & Liz-Marzán, L. (2011). *Nanostars shine bright for you Colloidal synthesis, properties and applications of branched metallic nanoparticles*. Current Opinion in Colloid & Interface Science.
- Huang, C.-J., Wang, Y.-H., Chiu, P.-H., Shih, M.-C., & Meen, T.-H. (2006). Electrochemical synthesis of gold nanocubes. *Materials Letters*, 5.
- Huang, X., El-Sayed, I., Qian, W., & El-Sayed, M. (2006). Cancer Cell Imaging and Photothermal Therapy in the Near-Infrared Region by using Gold Nanorods. *Journal American Chemical Society*, 6.
- Jana, N., Gearheart, L., & Murphy, C. (2001). Seed-Mediated Growth Approach for Shape-Controlled synthesis of Spheroidal and Rod-like Gold Nanoparticles Using a Surfactant Template. *Advanced Materials*, 5.
- Jian, C., MR, L., ML, P., K, Z., S, L., & CA, M. (2010). Concave cubic gold nanocrystals with high-index facets. *Journal Academy Chemical Publications*, 3.
- Kalishwaralal, K., Deepak, V., Kumar Pandian, S. R., & Gurunathan, S. (2009). Biological synthesis of gold nanocubes from *Bacillus licheniformis*. *Bioresource Technology*, 3.
- Kumar Meena, S., Celiksoy, S., Schafer, P., Henkel, A., Sonnichsen, C., & Sulpizi, M. (2016). The role of halide ions in the anisotropic growth of gold nanoparticles: a microscopic, atomistic perspective. *Royal Society of Chemistry*, 9.
- Kumar-Krishnan, S., Prokhorov, E., Arias de Fuentes, O., Ramirez, M., Bogdanchikova, N., Sánchez, I., Luna-Barcenas, G. (2015). *Temperature-induced Au nanostructure synthesis in a nonaqueous deep-eutectic solvent for highperformance electrocatalysis*. México: Journal of materials chemistry.
- L. Brown, T., LeMay, Jr., H., Bursten, B., & Burdge, J. (2014). *Química, La ciencia central*. Pearson Education.
- Liz-Marzán, L. (2004). *Nanometals: Formation and color*. Vigo: Departamento de Química-Física, Universidad de Vigo.
- Llinás, M. C., & Sánchez García, D. (2014). Nanopartículas de sílice: preparación y aplicaciones en biomedicina. *AFINIDAD LXXI*, 12.
- Martín, N. (2011). Sobre fullerenos, nanotubos de carbono y grafenos. *ARBOR Ciencia, Pensamiento y Cultura*, 17.
- Martínez-Espinosa, J. C., Amtanus-Chequer, N., Funes-Oliva, L., González-Solís, J. L., & Palomares Anda, P. (2012). *Síntesis y aplicación de materiales nanoestructurados para el estudio de muestras biológicas por métodos espectroscópicos*. Research Gate, .
- Medina, G. U. (2017). Implementación de un microscopio de radiación de fuga para la obtención de imágenes de interacción de plasmones polaritones de superficie en nano-estructuras. *CICESE, Programa de posgrado en ciencias en óptica*.
- Naik, A. (1975). Fundamentos del microscopio electrónico y su aplicación en la investigación textil. *Universidad Politécnica de Catalunya*, 12.

-
-
- Navarro, A. J. (2011). Síntesis, caracterización y ensamblaje de nanopartículas de oro protegidas por monocapas moleculares. *Universidad de Córdoba, Departamento de Química Física y Termodinámica Aplicada*, 321.
- Peinado, M. A. (11 de Marzo de 2011). *Nanotecnología, Algunas características de puntos cuánticos*. Obtenido de Fundación telefónica: <https://nanotecnologia.fundaciontelefonica.com/2010/03/11/algunas-aplicaciones-de-puntos-cuanticos/>
- Picado, A. B., & Álvarez, M. (2008). *Química, Introducción al estudio de la materia*. San José, Costa Rica: Editorial Universidad Estatal a Distancia.
- Piella, J., Bastaús, N. G., Puentes, V., & Properties, N. a. (Enero 20,2016). *Size-Controlled Synthesis of Sub-10-nanometer Citrate-Stabilized Gold*. Chemistry of Materials.
- Piqueras, J., & Fauna, M. (1994). Principios básicos del Microscopio Electrónico de Barrido. *Centro de investigación, Hospital "La Fe"*, 20.
- Quintili, M. (2012). *Nanociencia y Nanotecnología... un mundo pequeño*. Buenos Aires, Argentina.
- R. Langille, M., L. Personick, M., Zhang, J., & A. Mirkin, C. (2012). *Defining Rules for the Shape Evolution of Gold Nanoparticles*. Ecanston, Illinois, Estados Unidos: Journal of the american chemical society.
- Rodriguez, F. D. (2012). *Introducción a los nanomateriales*. Cuautitlán Izcalli: Facultad de Estudios Superiores, Departamento de ingeniería, UNAM.
- Santos, A., Troncoso, C., Lamillas, C., Llanquino, V., Pavez, M., & Barrientos, L. (2017). Nanopartículas sintetizadas por bacterias antárticas y sus posibles mecanismos de síntesis. *International Journal of Morphology*, 7.
- Santos, L. (2017). Solvente eutéctico profundo. *Science*, 2.
- Scarabelli, L., Sánchez-Iglesias, A., Pérez-Juste, J., & Liz-Marzán, L. M. (2015). A "Tips and Tricks" Practical Guide to the Synthesis of Gold Nanorods. *Physical Chemistry Letters*, 10.
- Shukla, R., Bansal, V., Chaudharay, M., Basu, A., Bhonde, R., & Sastry, M. (2005). Biocompatibility of Gold Nanoparticles and Their Endocytotic Fate Inside the Cellular Compartment: A Microscopic Overview. *American Chemical Society*, 11.
- Stockman, M. I. (2011). Nanoplasmonics: The physics behind the applications. *American Institute of Physics, Physics today*, 6.
- Vert, F. T. (2012). *Nanociencia y medicina*. Valencia, Valencia, España: Real academia de medicina de la comunidad valenciana.
- Vert, F. T. (2012). *Nanociencia y Medicina*. 19. Valencia, España: Real academia de medicina de la comunidad valenciana.
- Vides, C. V. (2013). *Disolventes eutécticos profundos (DES, deep utectic solvents): Nuevos disolventes biorenovables en catálisis homogénea medida por metales de transición*. Oviedo, España: Máster universitario en química y desarrollo sostenible.

-
-
- Willems, K., & Van Duyne, R. (2007). Localized surface plasmon resonance spectroscopy and sensing. *The Annual Review of Physical Chemistry*, 33.
- Xiaohu, X., Shuifen, X., Maochang, L., Hsin-Chieh, P., Ning, L., Jinguo, W., Youanan, X. (Abril 23, 2013). *On the role of surface diffusion in determining the shape or morphology of noble-metal nanocrystals*. Berkeley, California, Estados Unidos: Proceedings of the National Academy of Sciences.
- Zanella, R. (2012). Metodologías para la síntesis de nanopartículas: controlando forma y tamaño. *Mundo Nano*, 13.
- Zhaohui, W., Shuanglei, Y., & Wei, W. (2016). *Shape control of inorganic nanoparticles from*. Royal society of chemistry.