



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE ORO UTILIZANDO
MEMBRANAS POLIMÉRICAS DE INCLUSIÓN

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
QUÍMICA

PRESENTA

MARÍA JOSÉ AMUCHÁSTEGUI TESSMANN



MÉXICO, D.F.

2013



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: Dra. Josefina de Gyves y Marciniak
VOCAL: M. en C. Francisco Rojo Callejas
SECRETARIO: Dr. Eduardo Rodríguez de San Miguel Guerrero
1er. SUPLENTE: Dr. Julio Cesar Aguilar Cordero
2° SUPLENTE: M. en C. Silvia Citlalli Gama González

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

LABORATORIO 113, QUÍMICA ANALÍTICA, POSGRADO, EDIFICIO B, FACULTAD DE QUÍMICA, CIUDAD UNIVERSITARIA

ASESOR DEL TEMA: DR. EDUARDO RODRÍGUEZ DE SAN MIGUEL GUERRERO

(Nombre y firma)

SUSTENTANTE: MARÍA JOSÉ AMUCHÁSTEGUI TESSMANN

(Nombre y firma)

Agradecimientos

Al subprograma 127 “Formación básica en investigación” de la facultad de Química por el apoyo tanto económico como académico para la realización de la parte experimental y la redacción de la tesis.

A la Q. Nadia Munguía Acevedo, en su labor de técnica académica, quien ha estado pendiente de que los equipos, celdas, reactivos, espacios y el laboratorio estén en orden para que este proyecto y otros trabajos hayan sido realizados.

A mi alma mater, la UNAM, donde me encontré y encontré a personas que me cambiaron la vida, donde me convertí en la persona que siempre quise ser, orgullosa de pertenecer a una universidad maravillosa. También quiero agradecer al INHUMYC, el lugar donde descubrí mi potencial gracias a un entorno lleno de amor.

A los miembros del jurado por formar parte de este proyecto que me llena de orgullo y por haber realizado las observaciones y correcciones necesarias para lograr que este trabajo fuera excelente y lo mejor presentado posible.

Mamá, mi puerto seguro, la persona que me enseñó a caminar y a alzar las alas con ese amor que solo ella puede dar, quien siempre está, la que me mejor me conoce y en quien más confío, con las palabras provenientes del corazón que resuenan de una manera mágica; gracias por ser y estar, por tener una fortaleza y espíritu inquebrantables, por seguir mis pasos sin recelo cuidando que no caiga, y sabiendo que si caigo estarás ahí para ayudarme a levantarme más fuerte.

Papá, el melómano que me ayudó a crear un mundo con música ambiental permanente, el que no se rinde ante nada, el que convierte en arte y belleza todo lo que piensa y crea, el que después de cada caída se ha levantado más fuerte, el que no intenta ocultar la emoción de recibir una sonrisa o beso de su nieta o de la canción cantada directamente a él en algún festival de sus cuatro hijas, a quienes siempre verá con nostalgia y amor como sus bebés.

Mis hermanas y mejores amigas, las que guardaron mis más grandes secretos y causaron las mayores risas y alegrías que tenido, mis cómplices favoritas, aquellas con las ya no son necesarias las palabras porque una mirada las sustituye. Mai, gracias por tu fortaleza y certeza, esa congruencia y determinación que no cesan de impresionarme, eres una de las personas a las que más admiro. Isa, la que siempre me abraza y hasta que la abrazo como quiere no me suelta, la que siempre me hace reír y da los mejores consejos, mi artista favorita (por mucho). Regis, quien ha sido un ejemplo de valentía y entrega en todos los aspectos, por confiar en mí lo suficiente para cuidar a su bebé, por su amor y por darnos, el regalo más hermoso del mundo, Valentina. Julio, por su determinación, por ser alguien que persigue sus sueños sin miedo, por ser una prueba de vocación y seguridad.

A mi familia, el cimiento compuesto de amor, unidad y valores; gracias por ser el soporte de mi vida y por enseñarme que el amor se cultiva y que una familia unida y amorosa es lo más importante. Opa, Yaya, abuelo y Coco, los amo, gracias por ser los fundadores de dos familias maravillosas y por ser ejemplo de vida en amor de pareja. Agradezco especialmente a mis primas por cuestión de sangre, aunque en realidad son mis otras hermanas: Michi, Dani y Tatis, sin ustedes no sería quien soy el día de hoy, gracias por su amor y por ser incondicionales, no hay palabras que expresen lo importantes que son para mí. Ñaki e Annie, gracias por elegirnos como familia y por darnos pura felicidad, por completar una familia llena de amor.

Gabriel, el amor de mis vidas, el que logra que sonría involuntariamente y que no tenga duda alguna de que el amor rompe cualquier barrera y que puede lograr cosas que jamás imaginé. Gracias por ser un ejemplo de pasión hacia tu profesión y por tu ecuanimidad, por el respeto que nos tenemos, por el camino que poco a poco hemos y seguiremos forjando, por elegirnos diariamente; agradezco muchas cosas, pero lo que más agradezco es la oportunidad de trascender en esta vida contigo, siempre juntos, de la mano.

A Lalo, por ser un ser humano completo, me siento muy afortunada de haber contado todo este tiempo de tu sabiduría académica, así como poder conocer a alguien a quien he llegado a admirar mucho; muchas gracias por siempre estar, dispuesto a ayudar en todo momento y a todas las personas, por compartir tus conocimientos sin celo alguno y por ser un maestro en todos los sentidos. A la Dra. Josefina por ser un ejemplo a seguir, por tu honestidad, por la búsqueda constante de superación de todas las personas que te rodean, además de la búsqueda del bien común, con una personalidad como pocas veces se ha visto. A Julio, por haberme prestado el proyecto tan ambicioso e importante que llevé a cabo y por siempre tener una palabra de aliento y por estar en disposición de ayuda en todos los momentos que necesité. Nadia, eres un ángel que llegó al laboratorio, no tengo palabras para agradecer tu cariño y apoyo en cada momento, por la confianza y la paz y amor que siento de ti, gracias por siempre estar cuidando del bienestar de todos, gracias por ser tú, eres una gran maestra espiritual.

Al laboratorio 113, lugar que se transformó de un laboratorio a una segunda casa donde encontré y conocí personas muy valiosas: Ana, Aura, Claus, Diana

Pardo, Diana, Erick, Juan, Laila, Leo, Lucía, Mine, Nadia, Nelly, Vicente, Xóchitl. Juan y Leo, gracias por ser los hermanitos que no tuve, por la confianza y cariño que nos tenemos, sobre todo por los consejos y ayuda que recibo de ustedes y los que puedo darles. Laila, gracias por tu inocencia y amistad, por ser objetiva y por serte siempre leal, estoy segura de que tienes un presente y futuro brillantes y únicos, como tú lo eres.

Aura, mi gran amiga, gracias por ser la persona más honesta y leal que conozco, por hablar de tu vida sin miedo y por ser un espejo constante, porque me has permitido formar parte de tu vida y de la de tu preciosa Mandi, la niña que hace que me brinque el corazón del amor, por confrontarme cuando ha sido necesario y por tener un lazo irrompible.

A “los químicos” (a falta de un mejor título), quienes tienen un pedazo muy grande del corazón por la amistad y hermandad que formamos con el tiempo y que sé perduraré toda la vida. Gracias a todos por su autenticidad y por su cariño, por trascender una amistad más allá de las clases y laboratorios, por los momentos en los que debíamos estudiar y acabábamos riendo y conociéndonos cada vez más, por estar siempre presentes. Carmen, gracias por tu ternura e inteligencia, sobre todo por tu decisión y confianza; Diego, gracias por ser incondicional y un gran apoyo, por tu objetividad y elocuencia, te admiro mucho; Gus, gracias por tu autenticidad y por la claridad con la que vives; Katy, eres un ejemplo a seguir, gracias por mostrarme las cosas de una manera tan linda y realista; Marisol, gracias por tu honestidad, confianza y por siempre sentirte cerca a pesar de la diferencia de husos horarios; Memo, gracias por tu eterna sonrisa y por tener siempre una mentalidad positiva hacia la vida; Midori, gracias por tu alma y por permitirte compartir tantas cosas conmigo, contigo me siento en paz; Vic, gracias por siempre estar y por tu auténtico interés en la vida de las personas.

A aquellos que conocí durante la carrera, con quienes el tiempo de conocerlos no determina cuando los quiero y lo agradecida de estoy por el impacto que ha tenido y por las enseñanzas que cada uno me ha dejado: Alex, Aline, Ana, Carito, Edgar (Chaparock), Emma, Fer, Gabriel, Gaby, Iván, Mau, Memo, Tania. Sin ustedes estos años no hubieran sido lo mismo, gracias a ustedes por su cercanía y el apoyo recibido sin búsqueda de nada a cambio. Oscar, eres un ser humano ejemplar, tu paz y tranquilidad son admirables,

además de la inocencia y honestidad. Adriana, gracias por ser alguien en quien puedo confiar ciegamente, por tu congruencia, inteligencia, pasión por la vida, me siento muy orgullosa de formar parte de tu vida y de saberte amiga. Luis, gracias ser mi complemento en tantas cosas y por siempre ser objetivo, por tu elocuencia tan linda.

Marú, no sé en qué momento de discusión en el cubículo de la coordinación de la licenciatura de Química sobre materias y maestros nos volvimos amigas, pero agradezco enormemente que formes parte de mi vida, muchas gracias por el apoyo en cada momento y las palabras de aliento, por siempre hablar y vivir en la verdad.

Con todos los que tomé clases de italiano, sobre todo a Anna, gracias por crear un espacio mágico en el que se logró la unión de personas dentro de un mar de vidas, profesiones y licenciaturas, de personalidades gracias a un idioma. Cada uno de ustedes me deja una enseñanza.

A la nueva familia tapatía y regiomontana que reside en el DF, muchas gracias por haberme hecho sentir parte desde el primer momento y por demostrarme, una vez más, que la familia no solo se conforma por las personas con las que compartes sangre. Clau y Ana, gracias por su cercanía y por su honestidad, por saberlas siempre cerca y por todo el cariño.

A todos los auditorianos jóvenes, por siempre aceptarme y quererme; a Karen y Roox, por permitirme ser una extensión de ellas, por su cariño eterno y apoyo, por la amistad que atesoro tanto y que no tiene límites de distancias ni de tiempo.

Bindu, el lugar de mi despertar de la conciencia y, con ello, el reencuentro de amigas muy valiosas: Aida, Andrea, Clau, Lety, Lolananda, Lolo, Marce, Pao y Paty; gracias por formar parte de mis procesos y apoyarnos siempre entre todas, por estar y por ser. Namaste.

Dedicatoria

Este trabajo lo dedico a mi ángel terrenal, la persona que ha hecho que yo sea la mejor versión de mí, la inocencia y amor en su forma más pura, la que me ha enseñado a sorprenderme como cuando era niña, de quien solo he recibido cariño, quien con una sonrisa o beso me desarma el corazón y alma; va para tí, mi hermosa sobrina, mi bebé, Valentina Berthely Amuchástegui.

Índice

	Página
<u>Capítulo I. Antecedentes teóricos</u>	
1. Oro	2
1.1 Historia	2
1.2 Propiedades	2
1.3 Usos	3
1.4 Extracción del oro	4
a. El método de cianuro	4
b. El método del mercurio	5
2. Nanopartículas de oro	6
2.1 Introducción histórica	6
2.2 Síntesis	7
a. Reducción vía citrato	7
b. El método de Brust-Schifrin: Síntesis en dos fases y estabilización con grupos tiol	8
c. Otros posibles ligantes	10
Fosfinas, óxidos de fosfina y carboxilatos	10
Isocianuro, acetona y yodo	11
d. Surfactantes, membranas, polielectrolitos, micelas inversas y microemulsiones	11
e. Técnicas de caracterización	12
f. Polímeros	13
2.3 Superficie de la banda de plasmón (SPB)	13
2.4 Catálisis	15
3. Técnicas de separación	16
4. Membranas	17
4.1 Membranas porosas	18

	Página
4.2 Membranas no porosas	18
4.3 Membranas líquidas	19
4.3.1 Membranas líquidas no soportadas (N-MLS)	19
a. Membranas líquidas de emulsión (MLE)	19
b. Membranas líquidas de bulto (MLB)	20
4.3.2 Membranas líquidas soportadas (MLS)	20
4.4 Membranas poliméricas de inclusión (PIM)	21
5. Transporte	23
<u>Capítulo II. Objetivo e hipótesis</u>	
Objetivo general	27
Objetivos particulares	27
Hipótesis	27
<u>Capítulo III. Diseño experimental</u>	
1. Reactivos	29
1.1 Reactivos empleados para la preparación de las membranas poliméricas de inclusión (PIM)	29
1.2 Reactivos empleados para la preparación de la disolución de alimentación	29
1.3 Reactivos empleados para la preparación de la disolución de recuperación	29
2. Equipos	29
3. Procedimientos	30
3.1 Preparación de las membranas poliméricas de inclusión (PIM)	30
3.2 Preparación de disoluciones	30
3.2.1 Disolución de HCl	30

	Página
3.2.2 Disolución de NaOH	31
3.2.3 Disolución de alimentación	31
3.2.4 Disolución de recuperación	31
3.3 Montaje de celdas y estudio de transporte	32
4. Técnicas de caracterización	32
4.1 Cuantificación de Au(III)	32
4.2 Procedimiento de caracterización de AuNPs vía UV-Vis	32

Capítulo IV. Resultados y discusión

1. Montaje de celdas	34
2. Membranas poliméricas de inclusión (PIM)	34
3. Disoluciones de alimentación y recuperación	35
3.1 Disolución de alimentación	35
3.2 Disolución de recuperación	36
3.3 Relación agente reductor/analito	36
4. Optimización del sistema	37
4.1 Hidroxilamina como agente reductor	37
4.2 Citrato como agente reductor	40
5. Propuesta de posible mecanismo de reacción	44
6. Ensayo cualitativo del transporte, reducción del analito y formación de las nanopartículas de oro	45
7. Transporte del analito (Au(III))	49
8. Caracterización de las AuNPs	52
8.1 Tiempo de reacción: 0 minutos	53
8.2 Tiempo de reacción: 8 minutos	54
8.3 Tiempo de reacción: 16 minutos	57
8.4 Tiempo de reacción: 24 minutos	58

	Página
8.5 Tiempo de reacción: 32 minutos	59
8.6 Tiempo de reacción: 40 minutos	60
8.7 Tiempo de reacción: 48 minutos	62
8.8 Tiempo de reacción: 104 minutos	64
8.9 Tiempo de reacción: 112 minutos	67
8.10 Tiempo de reacción: 160 minutos	70
8.11 Tiempo de reacción: 176 minutos	73
8.12 Tiempo de reacción: 240 minutos	75
9. pH	77
9.1 Condiciones de trabajo de las disoluciones de alimentación y recuperación	78
9.2 Cambio de pH respecto al inicio y final de reacción de las disoluciones.	82
9.3 Valores de pH de la disolución de recuperación correspondientes a los tiempos de reacción estudiados	82
 <u>Capítulo V. Conclusiones y perspectivas</u>	
Conclusiones	85
Perspectivas	85
 <u>Capítulo VI. Bibliografía</u>	
Referencias	87
 <u>Anexos</u>	
Anexo I: Transporte de Au (III)	94
Anexo II: AuNPs	99

Abreviaturas y acrónimos

AuNPs	Nanopartículas de oro
AFM	Microscopía de fuerza atómica
EFS	Extracción en fase sólida
EM	Extracción por medio de membranas
EPD	Extracción por disolventes
MLB	Membranas líquidas de bulto
MLE	Membranas líquidas de emulsión
MLS	Membranas líquidas soportadas
N-MLS	Membranas líquidas no soportadas
PEG	Polietilenglicol
PIM	Membranas poliméricas de inclusión
PVC	Policloruro de vinilo
SPB	Superficie de la banda de plasmón
TBEP	tris(2-n-butoxiethylfosfato)
TAC	Triacetato de celulosa
UV-Vis	Ultravioleta-visible

Índice de figuras

Título de la figura	Página
Figura 1. Procedimiento de preparación de AuNPs estabilizadas en medio acuoso con ligandos mercapto.	8
Figura 2. Formación de AuNPs cubiertas con compuestos orgánicos por medio de la reducción de compuestos de Au(III) en presencia de grupos tioles.	9
Figura 3. Esquema general para la reacción de intercambio del ligando entre AuNPs y alcanotiol del tipo Brust y otros tioles funcionalizados.	10
Figura 4. Representación de membranas con base en su estructura.	18
Figura 5. Representación de una membrana líquida de emulsión.	20
Figura 6. Representación de una membrana líquida de bulto.	20
Figura 7. Representación de una membrana líquida soportada.	21
Figura 8. Sistema de celdas que utiliza membranas poliméricas de inclusión (PIM).	23
Figura 9. Representación gráfica de la manera de actuar de una PIM en un sistema de celdas.	23
Figura 10. Tipos de transporte presentes en una membrana.	24
Figura 11. Mecanismos de transporte presentes en la membrana.	24
Figura 12. Montaje de celdas para llevar a cabo el transporte y síntesis de AuNPs por medio de la reducción de Au(III).	34
Figura 13. Propuesta de mecanismo de transporte de Au(III) a través de la membrana polimérica de inclusión (PIM).	44
Figura 14a. Determinación cualitativa del transporte de Au(III) de la disolución de alimentación así como de la reducción y formación de AuNPs en la disolución de recuperación. Los tiempos de reacción en minutos de cada una de las imágenes son: (a) 0, (b) 8, (c) 16, (d) 24, (e) 32, (f) 40.	46
Figura 14b. Determinación cualitativa del transporte de Au(III) de la disolución de alimentación así como de la reducción y formación de AuNPs en la disolución de recuperación. Los tiempos de reacción en minutos de cada una de las imágenes son: (g) 48, (h) 104, (i) 112, (j) 160, (k) 176, (l) 240.	47

Título de la figura	Página
Figura 15. Determinación cualitativa del transporte de Au(III) de la disolución de alimentación así como de la reducción y formación de AuNPs en la disolución de recuperación. Los tiempos de reacción en minutos de cada una de las imágenes son: (a) 5.30, (b) 10.30, (c) 19.30 y (d) 36.	48
Figura 16. Diagrama correspondiente a las especies existentes en la disolución de alimentación de acuerdo al pH de esta.	79
Figura 17. Diagrama correspondiente a las especies existentes en las disoluciones de acuerdo al pH de estas.	79
Figura 18. Escala de especies presentes en la reacción de acuerdo al pH de la disolución, en la cual la más reactiva es AuCl_4^- y la menos $\text{Au}(\text{OH})_4^-$.	80
Figura 19. Esquemas que representan los mecanismos propuestos de acuerdo al pH de la disolución.	81

Índice de gráficos

Título del gráfico	Página
Gráfico 1. Valores correspondientes a la curva de calibración utilizando como agente reductor hidroxilamina.	39
Gráfico 2. Valores de transporte del analito con respecto al tiempo de reacción utilizando como agente reductor hidroxilamina.	40
Gráfico 3. Valores correspondientes a la curva de calibración de Au (III) utilizando citrato trisódico como agente reductor.	42
Gráfico 4. Valores de transporte del Au (III) con respecto al tiempo de reacción utilizando citrato trisódico como agente reductor.	44
Gráfico 5. Gráfico correspondiente a la curva de calibración de Au (III) vía un espectrómetro de absorción atómica por flama (FAAS).	49
Gráfico 6. Gráfico que se ajusta a una curva exponencial, los datos graficados son concentración (ppm) vs. tiempo de reacción (min).	51
Gráfico 7. Datos graficados (tiempo de reacción (min) vs. log concentración) correspondientes al transporte de Au (III) a través de la membrana polimérica de inclusión (PIM).	52
Gráfico 8. Gráfico correspondiente a la alícuota tomada al $t=0$ minutos.	53

Título del gráfico	Página
Gráfico 9. Gráfico correspondiente a la alícuota tomada al $t= 8$ minutos.	54
Gráfico 10. Datos correspondientes a las lecturas tomadas desde la hora 1104-2280 de la alícuota tomada a los 8 minutos del inicio de la reacción.	55
Gráfico 11. Valores y bandas correspondientes a los tiempos desde el fin de la reacción 1104-1440 horas de la alícuota correspondiente a los 8 minutos desde el inicio de reacción.	56
Gráfico 12. Gráfico correspondiente a la alícuota tomada al $t= 16$ minutos.	57
Gráfico 13. Gráfico correspondiente a la alícuota tomada al $t= 24$ minutos.	58
Gráfico 14. Gráfico correspondiente a la alícuota tomada al $t= 32$ minutos.	59
Gráfico 15. Gráfico correspondiente a la alícuota tomada al $t= 40$ minutos	60
Gráfico 16. Gráfico correspondiente a los tiempos desde el fin de reacción 1-48 horas perteneciente a la alícuota tomada a los 40 minutos de reacción.	61
Gráfico 17. Gráfico correspondiente a los tiempos desde el fin de reacción 120-1656 horas perteneciente a la alícuota tomada a los 40 minutos de reacción.	61
Gráfico 18. Gráfico correspondiente a los tiempos desde el fin de reacción 1680-2280 horas perteneciente a la alícuota tomada a los 40 minutos de reacción.	62
Gráfico 19. Gráfico correspondiente a la alícuota tomada al $t= 48$ minutos.	62
Gráfico 20. Gráfico correspondiente a las bandas de 1 hora-25,05 horas al término de la reacción de la alícuota de 48 minutos.	63
Gráfico 21. Gráfico correspondiente a las bandas de 48 y 120 horas al término de la reacción de la alícuota de 48 minutos.	63
Gráfico 22. Gráfico correspondiente a las bandas de 144-2280 horas al término de la reacción de la alícuota de 48 minutos.	64
Gráfico 23. Gráfico correspondiente a la alícuota tomada al $t= 104$ minutos.	65

Título del gráfico	Página
Gráfico 24. Gráfico correspondiente a las bandas de 1-3,55 horas al término de la reacción de la alícuota de 104 minutos.	65
Gráfico 25. Gráfico correspondiente a las bandas de 18,4-48 horas al término de la reacción de la alícuota de 104 minutos.	66
Gráfico 26. Gráfico correspondiente a las bandas de 120-1656 horas al término de la reacción de la alícuota de 104 minutos.	66
Gráfico 27. Gráfico correspondiente a las bandas de 1680-2280 horas al término de la reacción de la alícuota de 104 minutos.	67
Gráfico 28. Gráfico correspondiente a la alícuota tomada al t= 112 minutos.	68
Gráfico 29. Gráfico correspondiente a las bandas de 1-3,55 horas al término de la reacción de la alícuota de 112 minutos.	68
Gráfico 30. Gráfico correspondiente a las bandas de 18,4-48 horas al término de la reacción de la alícuota de 112 minutos.	69
Gráfico 31. Gráfico correspondiente a las bandas de 120-1656 horas al término de la reacción de la alícuota de 112	69
Gráfico 32. Gráfico correspondiente a las bandas de 1680-2280 horas al término de la reacción de la alícuota de 112 minutos.	70
Gráfico 33. Gráfico correspondiente a la alícuota tomada al t= 160 minutos.	70
Gráfico 34. Gráfico correspondiente a las bandas de 1-3,55 horas al término de la reacción de la alícuota de 160 minutos.	71
Gráfico 35. Gráfico correspondiente a las bandas de 18,4-48 horas al término de la reacción de la alícuota de 160 minutos.	72
Gráfico 36. Gráfico correspondiente a las bandas de 120-2280 horas al término de la reacción de la alícuota de 160 minutos.	72
Gráfico 37. Gráfico correspondiente a la alícuota tomada al t= 176 minutos.	73
Gráfico 38. Gráfico correspondiente a las bandas de 1-3,55 horas al término de la reacción de la alícuota de 176 minutos.	74
Gráfico 39. Gráfico correspondiente a las bandas de 18,4-48 horas al término de la reacción de la alícuota de 176 minutos.	74
Gráfico 40. Gráfico correspondiente a las bandas de 120-1656 horas al término de la reacción de la alícuota de 176 minutos.	75
Gráfico 41. Gráfico correspondiente a las bandas de 1680-2280 horas al término de la reacción de la alícuota de 176 minutos.	75

Título del gráfico	Página
Gráfico 42. Gráfico correspondiente a la alícuota tomada al t= 240 minutos.	76
Gráfico 43. Gráfico correspondiente a las bandas de 1-3,55 horas al término de la reacción de la alícuota de 240 minutos.	76
Gráfico 44. Gráfico correspondiente a las bandas de 18,4-1632 horas al término de la reacción de la alícuota de 240 minutos.	77
Gráfico 45. Gráfico correspondiente a las variaciones de pH de las alícuotas 1-31 a los tiempos predeterminados de la disolución de recuperación.	83

Índice de tablas

Título de la tabla	Página
Tabla 1. Propiedades físicas y químicas del oro.	3
Tabla 2. Tabla de técnicas de separación de acuerdo al estado de agregación de los componentes.	16
Tabla 3. Diferencias de agentes físicos y químicos utilizadas como técnicas de separación.	17
Tabla 4. Condiciones de trabajo para la cuantificación de Au(III) vía espectrometría FAAS	32
Tabla 5. Composición de las membranas poliméricas de inclusión preparadas.	34
Tabla 6. Valores correspondientes a los componentes de la disolución de alimentación.	35
Tabla 7. Valores correspondientes a los componentes de la disolución de recuperación.	36
Tabla 8. Composiciones de las disoluciones de alimentación y recuperación utilizando como agente reductor hidroxilamina.	38
Tabla 9. Composiciones de las membranas utilizando como agente reductor hidroxilamina.	38
Tabla 10. Valores correspondientes a la curva de calibración utilizando como agente reductor hidroxilamina.	38
Tabla 11. Valores de absorbancia, concentración y porcentaje de analito transportado con respecto al tiempo de reacción utilizando como agente reductor hidroxilamina.	39
Tabla 12. Composiciones de las disoluciones utilizando citrato trisódico como agente reductor.	41

Título de la tabla	Página
Tabla 13. Composiciones de las membranas utilizando citrato trisódico como agente reductor.	41
Tabla 14. Valores correspondientes a la curva de calibración utilizando citrato trisódico como agente reductor.	41
Tabla 15. Valores de absorbancia, concentración y porcentaje de analito transportado con respecto al tiempo utilizando citrato trisódico como agente reductor.	43
Tabla 16. Valores de absorbancia, desviación estándar y desviación estándar relativa determinados en la disolución de alimentación en el transcurso del experimento correspondientes al transporte de Au(III).	50
Tabla 17. Valores correspondientes a las concentraciones y porcentaje del analito en el transporte a través de la membrana polimérica de inclusión (PIM).	50
Tabla 18. Valores de pH de cada una de las disoluciones y los reactivos responsables de éste.	78
Tabla 19. Valores correspondientes a los valores de pH inicial y final de las disoluciones de alimentación y recuperación.	82
Tabla 20. Datos correspondientes a la curva de calibración obtenida en el espectrómetro de absorción atómica por flama (FAAS) para la cuantificación de Au(III).	95
Tabla 21. Datos obtenidos para la cuantificación de Au (III) utilizando un espectrómetro de absorción atómica por flama (FAAS) en $\lambda = 242,8 \text{ nm}$.	96
Tabla 22. Valores correspondientes a la concentración y porcentaje del analito transportado a través de la membrana polimérica de inclusión (PIM).	97
Tabla 23. Datos correspondientes al $\log ([\text{Au(III)}] / [\text{Au(III)}]_0)$ para realizar un gráfico de orden uno y el despeje del valor de permeabilidad de la PIM.	98
Tabla 24. Valores correspondientes al pH registrado de las alícuotas 1-16, correspondientes a los tiempos de reacción 0-120 minutos de la reacción, en los tiempos de toma de pH	100
Tabla 25. Valores correspondientes al pH registrado de las alícuotas 17-31, correspondientes a los tiempos de reacción 128-240 minutos de la reacción, en los tiempos de toma de pH especificados.	101



Capítulo I

Antecedentes teóricos

1. Oro

1.1 Historia

Su nombre proviene del latín *aurum* que significa aurora resplandeciente o brillante amanecer.

El oro se conoce y ha sido utilizado por los artesanos desde el Calcolítico o edad del Cobre. Artefactos de oro fabricados desde el siglo IV a.C., como los provenientes de la necrópolis de Varna (primer oro trabajado del mundo), se encontraron en los Balcanes.

Durante la peste negra en Europa varios alquimistas pensaron que podrían curar a los enfermos haciéndoles ingerir oro finamente pulverizado¹. Fue utilizado profusamente por los etruscos, los asirios y los egipcios que lo retiraban de las arenas fluviales mediante un simple proceso de lavado.

Antes de la era Cristiana ya tenía una cierta importancia la minería del oro explotándose menas en regiones como Asia central, la India, el sur de los Urales y zonas orientales del Mediterráneo. Durante la Edad Media se progresó muy poco en la minería y la producción de oro. El trozo más grande que se ha encontrado pesó 70,8 kg².

1.2 Propiedades

El oro es un elemento químico de número atómico 79 situado en el grupo 11 de la tabla periódica de los elementos. Es el metal más maleable y dúctil. Pueden obtenerse láminas (panes de oro) de un espesor de 0,13 μm , y 29 g se pueden estirar hasta lograr un alambre de 100 km de longitud. Es uno de los metales más blandos y un buen conductor eléctrico y térmico³.

El oro finamente dividido, como otros polvos metálicos, es negro y sus suspensiones coloidales tienen la gama de colores entre el rubí y el morado.

Las principales propiedades físicas que posee se muestran en la tabla 1.

Tabla 1. Propiedades físicas y químicas del oro^{4,5}

Propiedad	Valor
Afinidad electrónica	222,7 kJ/mol
Calor de atomización	366 kJ/mol
Calor de fusión	12,7 kJ/mol
Calor de vaporización	343 kJ/mol
Calor específico	129,58 J/kg K
Conductividad eléctrica	446,4 mOhm/cm
Conductividad térmica	318 J/m s °C
Densidad	19320 kg/cm ³
Electronegatividad (Pauling)	2,54
Entalpía de fusión	12,7 kJ/mol
Entalpía de vaporización	324,4 kJ/mol
Estados de oxidación	-1, +1, +2, +3, +5
Masa atómica	196,966569 uma
Potencial normal de reducción (Au ³⁺ /Au)	+1,50 V
Punto de ebullición	3080 K
Punto de fusión	1337,58 K
Radio atómico	1,44 Å
Radio covalente	1,34 Å
Radio iónico	Au ⁺¹ = 1,37 Å Au ³⁺ = 0,90 Å
Volumen atómico	10,2 cm ³ /mol
1° energía de ionización	890 kJ/mol
2° energía de ionización	1980 kJ/mol
3° energía de ionización	2940 kJ/mol

El oro es sumamente inerte. Es inalterable por el aire, el calor, la humedad y la mayor parte de los agentes químicos, aunque es posible disolverlo en mezclas que contienen cloruros, bromuros o yoduros.

1.3 Usos

Cerca del 75% de la producción mundial de oro se consumen en joyería. Tiene muchas aplicaciones industriales, de las cuales la principal es la

electrónica, que representa del 10-15%. El remanente se divide entre los empleos médicos y dentales, acuñación y reservas para el gobierno, así como particulares.

Las monedas y objetos decorativos son una aleación debido a la dureza del oro (2,5 de la escala de Mohs) para poder ser útil con un manejo frecuente⁶.

El ¹⁹⁸Au radiactivo se utiliza en radiaciones medicinales, en diagnóstico y en algunas aplicaciones industriales como trazador. También es utilizado como trazador en el estudio del movimiento de sedimentos sobre el fondo oceánico y en los alrededores de los puertos.

Las propiedades del oro hacia la energía radiante han permitido el desarrollo de reflectores eficientes para calentadores infrarrojos y hornos, así como para retención y enfoque de calor en procesos industriales⁶.

1.4 Extracción del oro

A pesar de que la extracción del oro empezó de manera industrial en el siglo V a.C. cerca de Varna (Bulgaria), se logró extraer 10 Ton por año en Egipto alrededor de 1200-1200 a.C. cuando se construyó la estatua de Tutankamon, es probable que el oro “soluble” haya aparecido alrededor de los siglos IV y V a.C. en Egipto y China. En la antigüedad, los materiales se utilizaban con propósitos ecológicos, así como estéticos y curativos⁸.

Actualmente existen muchos métodos de extracción de oro, a continuación se mencionarán dos:

a. El método del cianuro

El método más utilizado es el “Lixiviación en pila vía cianuro” en cuya operación participan seis elementos importantes:

- (a) La fuente del mineral
- (b) La plataforma asociada al cúmulo con un forro.
- (c) La solución de cianuro de sodio

- (d) El sistema de aplicación y recolección
- (e) Los embalses de almacenamiento de solución
- (f) La planta de recuperación de minerales.

En la fuente del mineral se utilizan explosivos para la obtención de bloques y fragmentos manejables, y luego se somete este material a molienda para reducir sustancialmente el tamaño de partícula.

El producto molido se dispone en montículos o pilas sobre plataformas, éstas suelen tener forros o membranas de contención para matizar el material. Las pilas son sometidas a lixiviación. Para lixiviar el material molido suele usarse una solución de cianuro por cada tonelada de agua. La concentración promedio del cianuro es del 0,05%. El producto es un lixiviado denominado “solución cargada”.

Los métodos que se utilizan para recuperar el oro de la solución cargada son: el *Merril-Crowe*, y el de absorción con carbón. En el *Merril-Crowe* se agrega zinc en polvo y sales de plomo a la solución. El oro se separa y precipita en forma de hidróxido, y el zinc en polvo se combina con el cianuro. Luego se funde el precipitado para obtener el oro.

El otro método, el del carbón, suele ser el más usado en explotaciones pequeñas y con bajo contenido de plata. En este caso, la solución cargada se impulsa a través de columnas de carbón activado. El oro y la plata de la solución se adhieren al carbón, y la solución estéril, que todavía contiene cianuro, se lleva a un embalse de almacenamiento. El oro y la plata se separan del carbón con sosa cáustica caliente, y la solución pasa luego por una celda con ánodo de acero inoxidable y cátodo para chapar el material.

b. El método del mercurio

El material obtenido de ríos y de zonas mineras pasa por varios tamices. Allí entran en contacto con el mercurio, que al amalgamarse con el oro permite su

separación. Esta amalgama se calienta en una retorta para que el mercurio vaporice y quede únicamente el oro⁶.

2. Nanopartículas de Oro

2.1 Introducción histórica

Las nanopartículas de oro (AuNPs) son las nanopartículas metálicas más estables y presentan aspectos fascinantes tales como: comportamiento de partículas individuales, propiedades relacionadas con el tamaño, así como magnéticas y ópticas (efecto del tamaño cuántico)⁷. El oro coloidal (o AuNPs) se utilizó para hacer vidrio color rubí y para colorear cerámicas, uso que sigue vigente.

La reputación del oro soluble hasta la Edad Media fue de poderes curativos fabulosos para muchas enfermedades, entre ellas: cardíacas, venéreas, disentería, epilepsia, tumores y diagnósticos de sífilis. Se habla de este tema detalladamente en el que se considera el primer libro sobre oro coloidal, publicado por el filósofo y médico Francisci Antonii en 1618; en éste se incluye información sobre la formación de soluciones de oro coloidal y sus usos médicos.

En 1676 el químico alemán Johann Kunckels publicó un libro de 7 capítulos hablando de “oro bebible que contenía oro metálico en una disolución ligeramente rosa y neutral con propiedades curativas. De hecho, él concluyó, mucho antes que Michael Faraday que “el oro debe estar presente en un grado en el que el ojo humano no lo puede percibir”.

En 1857 Faraday reportó la formación de oro coloidal en forma de disolución rojo intenso, obtenido a partir de disolución acuosa de tetracloroaurato con fósforo en CS₂; también investigó las propiedades ópticas de películas delgadas preparadas de soluciones coloidales secas y observó un cambio de coloración de morado-azul a verde al agregar presurización.

Se acuñó el término coloide, del francés colle, por Graham en 1861. En el siglo XX, se estudiaron varias formas de síntesis, especialmente después de los

aportes de Schmid y Brust, por lo que ahora hay un auge en revisiones sobre las AuNPs⁷.

2.2 Síntesis

La síntesis de AuNPs se ha propuesto de muchas maneras, en este apartado se presentarán algunas de ellas:

a. Reducción vía citrato

Dentro de los métodos convencionales de síntesis de AuNPs por medio de la reducción de derivados de Au (III), la más popularmente utilizada por un tiempo largo ha sido la reducción con citrato de HAuCl_4 en medio acuoso, que fue introducido por Turkevich en 1952⁹⁻¹³. El resultado son nanopartículas de un tamaño aproximado de 20 nm.

En 1973, Frens¹⁰ reportó su síntesis con tamaños seleccionados previamente (16 y 147 nm) por medio del control de su formación; el método propuesto consistía en variar la relación entre reductor/ agente estabilizador.

Este método se utiliza actualmente cuando es necesario preparar un precursor para la fabricación de materiales basados en las nanopartículas.

Una nueva propuesta consta de la agregación simultánea de la sal de citrato con surfactante anfifílico, variando la relación estabilizador/ oro es posible variar y controlar el tamaño¹⁴, en la figura 1 se presenta de manera gráfica.

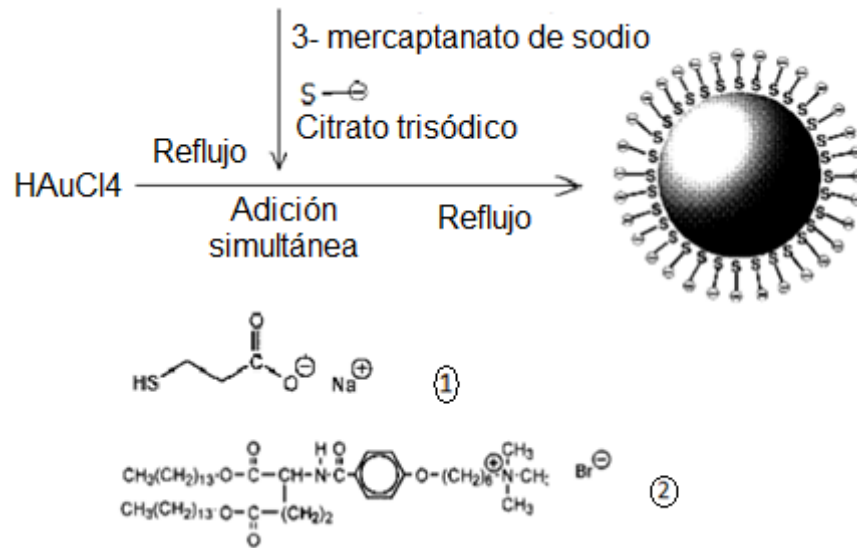


Figura 1. Procedimiento de preparación de AuNPs estabilizadas en medio acuoso con ligandos mercapto.

b. El método de Brust- Schiffrin: Síntesis en dos fases y estabilización con grupos tiol

El cluster $[\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6]$ fue reportado en 1981, con un rango de dispersión de tamaño de partícula muy corto ($1,4 \pm 0,4 \text{ nm}$) para el estudio de nanomateriales con comportamiento de puntos cuánticos, a pesar de las condiciones tan delicadas para su síntesis¹⁵.

Los primeros en reportar estabilidad de AuNPs a partir de alcanotioles fueron Mulvaney y Giersig, quienes mostraron la posibilidad de usar grupos tiol con cadenas de diferente longitud⁵².

El método de Brust-Schiffrin ha tenido gran impacto debido a la estabilidad y los tamaños obtenidos (rangos de diámetro entre 1,5-5,2 nm).

Es un hecho que las nanopartículas fabricadas mediante este método pueden ser aisladas y redisueltas en disolventes orgánicos sin descomposición o agregación irreversible, por lo que pueden ser utilizadas como compuestos moleculares y orgánicos estables.

Esta técnica se basa en el sistema de dos fases de Faraday⁵⁵ y usa los ligantes tiol que forman un enlace fuerte con el oro debido al carácter blando del Au y S¹⁶. AuCl_4^- es transferido hacia el tolueno utilizando bromuro de

tetraoctilamonio como el reactivo de transferencia de carga y reducido por NaBH₄ en la presencia de dodecanotiol (figura 2)¹⁶. La fase orgánica cambia de color naranja a café oscuro en pocos segundos debido a la adición de NaBH₄ (ecuaciones 1 y 2):

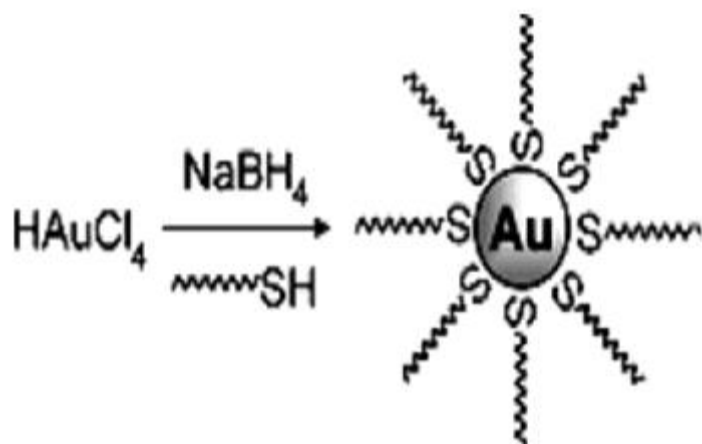
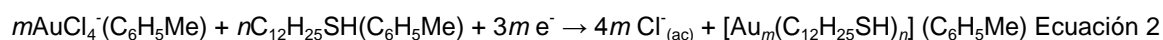
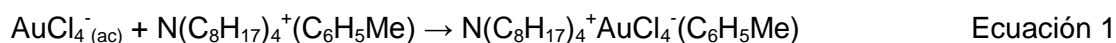


Figura 2. Formación de AuNPs cubiertas con compuestos orgánicos por medio de la reducción de compuestos de Au (III) en presencia de grupos tioles.

Las fotografías obtenidas por TEM muestran rangos de diámetro de 1-3 nm, con un máximo de distribución de 3,5 con predominancia de estructuras cuboctaédricas e icosaédricas. A mayor relación molar tiol/oro disminuyen los tamaños del centro, así como la adición de reductores fuertes y soluciones enfriadas llevaba a la producción de esferas más pequeñas y monodispersas.

Es posible obtener tamaños de ≤ 2 nm por medio de un enfriamiento inmediato a la reducción o por el uso de ligandos estéricamente voluminosos. Brust et al. extendieron su trabajo a esta síntesis en una sola fase, lo cual abrió paso a la síntesis de AuNPs estabilizadas vía ligandos funcionales de tiol. Los grupos protegidos por monocapa (MPCs) fueron también mencionados utilizando grupos tiol^{17, 23}.

La proporción tior/AuCl₄⁻ utilizada determina el tamaño de las AuNPs (por ejemplo, 1:6 da como promedio máximo de diámetro 5,2 nm, con una dispersión de 10%).

Murray et al. reportaron y estudiaron el sitio de ligantes con porciones controladas de ligandos tior por varios tioles funcionales²⁹ (ver figura 3)

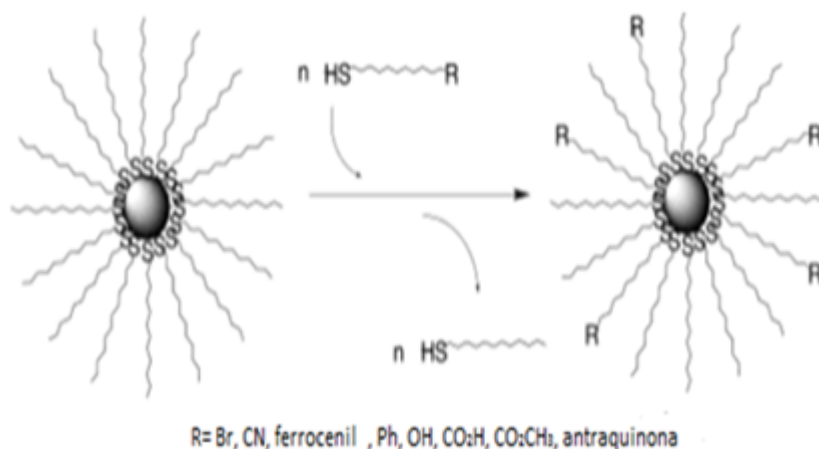


Figura 3. Esquema general para la reacción de intercambio del ligando entre AuNPs y alcanotior del tipo Brust y otros tioles funcionalizados.

Reactivos alternativos al NaBH₄ para la síntesis de AuNPs por medio de la reducción de Au (III) son superhidruros y hexadecilanilina.

Otros ligantes que contienen azufre y se pueden utilizar son: xantatos, disulfuros, di y tritioles; aunque los tioéteres no se unen con fuerza a las AuNPs; la solución la dieron Rheinhout y su grupo de trabajo¹⁸. Los grupos disulfuro no son buenos estabilizadores como agente tior, lo cual será útil para la catálisis.

c. Otros posibles ligantes

- Fosfinas, óxidos de fosfina, aminas y carboxilatos

El método de síntesis bifásico propuesto por Brust ([Au₅₅(PPh₃)₁₂Cl₆]) utilizó PPh₃ para mejorar el del grupo de Schmid el cual utilizó HAuCl₄·3H₂O, N(C₈H₁₅)₄Br en agua, y NaBH₄. Se estimó que su fórmula era [Au₁₀₁(PPh₃)₂₁Cl₅] y que 3,7% (considerado impurezas) correspondía a [Au(PPh₃)Cl]¹⁹.

Otros complejos se han utilizado, en particular complejos de aminas de Au(I) como precursores para la síntesis de AuNPs²⁰.

- Isocianuro, acetona y yodo

Las películas de isocianuro de arilo han atraído la atención debido a su aplicación potencial como cables moleculares, y las 1,4-diisocianuro-AuNP forman estructuras de agregados grandes que se han examinado por espectroscopia IR y Raman, mostrando un enlace del centro de las AuNPs por medio del único par libre del carbono^{44,45}.

Se obtuvieron AuNPs puras por el reemplazo de citrato por acetona; fueron estables al ataque de BH_4^- o HCl.

La adsorción del yodo desplazó los iones citrato de las AuNPs guiándolo a superestructuras que es posible formar también con la adición de KI⁴⁶.

d. Surfactantes, membranas, polielectrolitos, micelas inversas y microemulsiones

El uso de microemulsiones²¹, micelas de copolímeros, micelas inversas, surfactantes, membranas y otros anfífilos es un campo amplio para la investigación de síntesis⁴³ de AuNPs en presencia o ausencia de ligantes tiol.

La síntesis consiste en un sistema bifásico con un surfactante que causa la formación de una microemulsión o micela manteniendo un microambiente favorable, junto con una extracción de los iones metálicos de la fase acuosa a la orgánica; esta propuesta presenta una ventaja ante el sistema bifásico.

El papel dual del surfactante y la interacción del grupo tiol con la superficie de las AuNPs controla el crecimiento y, por ende, hay una estabilización de las AuNPs o nanocristales.

Los polielectrolitos cubiertos de AuNPs y derivados de ácidos carboxílicos con diámetros menores a 10 nm han sido logrados por medios electrostáticos de polielectrolitos cargados opuestamente.

Se han sintetizado AuNPs a nivel membrana con PIM⁴⁹ constituidas por Aliquat 336, 1-dodecanol y PVC utilizando como agente reductor EDTA; dentro de esta investigación se utilizaron los agentes reductores ácido ascórbico, citrato trisódico, NaBH_4 para conocer la respuesta de la reducción con cada uno de ellos.

De acuerdo con los resultados reportados, se presenta una relación directamente proporcional entre el aumento de concentración del agente reductor, tiempo y velocidad de agitación y temperatura con el aumento de tamaño de partícula. El tamaño estimado para esta síntesis es de 20 nm y la longitud de onda máxima se encuentra entre 525-550 nm, un parámetro adicional a considerar es el pH ya que juega un papel importante en la reacción.

e. Técnicas de caracterización

Existen muchas técnicas de caracterización, sin embargo, la más utilizada es la microscopía de transmisión de electrón de alta resolución (HR-TEM), la cual da una fotografía del centro de oro de las AuNPs, pero las dimensiones del centro también pueden ser determinadas por medio de microscopía de scanner de túnel (STM), AFM, dispersión de rayos X de ángulo pequeño (SAXS)²³, láser de desorción-ionización de espectrometría de masas (LDI-MS)²⁴, y difracción de rayos X (XRD).

Los espectros obtenidos en UV-Vis e IR proporcionan la identificación del ligando que se confirma con RMN, la desventaja es que átomos ligados cerca del centro dan señales muy gruesas y difíciles de analizar.

Este fenómeno se debe a:

1. Ensanchamiento por la relajación de espín-espín (T₂), es el factor principal.
2. Variación de los sitios de enlace alrededor de la partícula entre el oro y sulfuro
3. Gradiente en la densidad del empaque de los ligandos tiolato provenientes de la región del centro hasta la periferia.

Las imágenes de la microscopía de fuerza atómica (AFM) muestran que a temperatura ambiente hay interacción entre las partículas, llevando a la formación de agregados y un tamaño disminuido que es función del tamaño de la micela reversa utilizada para la síntesis.

f. Polímeros

Los polímeros más utilizados para la estabilización de las AuNPs son polivinilpirrolidona (PVP) y PEG. Otro polímero que ha cobrado gran importancia es el CTA²⁶. Hay tres maneras de obtener compuestos de polímero con AuNPs:

1. Síntesis *in-situ* de las nanopartículas en la matriz, ya sea por reducción del metal disuelto en sales⁵³.
2. Por evaporación de los metales en la superficie del polímero caliente, lo cual implica una polimerización de la matriz alrededor de las nanopartículas⁵⁴.
3. “Prefabricación” de AuNPs en un polímero de poliestireno unido a un grupo tiol. El agente reductor utilizado es el NaBH₄, el cual es agregado *in situ*, también se puede usar alcohol²⁷.

La reducción de iones metálicos en la presencia de polímeros se elige comúnmente porque la complejación de los cationes metálicos con los átomos ligantes del polímero es crucial antes de la reducción; esto conlleva a una disminución de tamaño que tiene como consecuencia inmediata una mayor estabilidad²⁶.

La función principal del estabilizador es que evita la aglomeración y, por ende, la precipitación de las nanopartículas de la disolución.

2.3 Banda de plasmón de superficie (SPB)

La existencia del SPB se debe a las oscilaciones colectivas del gas electrónico en la superficie de las nanopartículas (en este caso, son 6 electrones de la banda de conducción para las AuNPs), que está directamente relacionado con el campo electromagnético de la luz resultante. Los estudios de SPB se han bifurcado en las áreas científicas y tecnológicas, sobre todo cuando las partículas son embebidas en matrices iónicas y vidrios²⁸.

El SPB provee información en el desarrollo de las estructuras de banda en metales y ha sido estudiado extensivamente en las propiedades ópticas y espectroscópicas de las AuNPs.

El término fue acuñado por Mie en 1908 en una publicación donde sostiene que la sección de unión total de absorción de la absorción de la superficie de banda es la sumatoria de todas las oscilaciones eléctricas y magnéticas.

Las resonancias (denominadas plasmón de superficie) se describieron cuantitativamente resolviendo la ecuación de Maxwell para partículas esféricas con las condiciones indicadas. Mie atribuye las bandas de plasmones de partículas esféricas a las oscilaciones del dipolo de los electrones libres en la banda de conducción ocupando los estados de energía inmediatos a los de Fermi.

Las características principales de los SPB son:

1. Se encuentra alrededor de los 520-530 nm.
2. Hay un decrecimiento preciso con la disminución de tamaño de los diámetros del centro (1,4-3,2 nm), debido a que en este punto los efectos cuánticos del tamaño se vuelven importantes para partículas con un tamaño de diámetro del centro menor a 3nm; también hay un ligero cambio de coloración a azul.
3. Las estructuras espectrales que simulan pasos indican las transiciones a los niveles discretos de la banda de conducción desocupados con diámetros de centro de las AuNPs entre 1,1 y 1,9 nm²⁹. En conclusión, no hay SPB en AuNPs que poseen un diámetro de centro menor a 2 nm.

A mayor valor de diámetro del centro, mayor será el valor de λ_{\max} . El valor máximo de SPB está influenciado por el tamaño de partícula, constante dieléctrica media y la temperatura. El índice de refracción están también relacionado con el cambio de SPB, una cosa más prevista por Mie en sus teorías.

La capa externa del ligante altera el índice de refracción y causa un cambio ya sea a azul o rojo, de modo que los datos obtenidos de espectroscopia en muchas ocasiones difieren de las predicciones de la teoría de Mie ya que son con base en nanopartículas sin ligantes o desnudas.

Se llegó a un acuerdo en el que la teoría es válida si se toma en cuenta el cambio en el que participa el ligante utilizado. Todas las AuNPs necesitan ser estabilizadas por un ligante o polímero, la banda de energía pocas veces coincide

con aquélla correspondiente a la teoría de Mie si no es considerado el cambio del estabilizador.

Con nanopartículas elípticas, el SPB cambia a longitudes de onda más altas ya que el espacio entre las partículas disminuye, este cambio puede ser perfectamente descrito como una función exponencial del espacio libre entre las dos partículas.

Las impurezas son fácilmente detectadas ya que hay una gran diferencia entre el índice de refracción de las AuNPs y del óxido o cloruro de oro.

Un parámetro muy importante es la carga del centro. El exceso de carga electrónica provoca cambios a mayor energía y, por ende, la deficiencia causa un cambio a energía menor.

El ancho del SPB aumenta con la disminución del tamaño de región intrínseca (menor a 25 nm) y disminuye con el aumento del tamaño de región intrínseca (mayor a 25 nm); la temperatura también provee de un efecto que, aunque no es tan importante, se ha encontrado.

Por medio del uso de cambios de SPB ha sido posible probar la interacción en la superficie de AuNPs con moléculas orgánicas funcionales. Por ejemplo, un cambio a rojo fue observado con un aumento de la constante dieléctrica de solventes, con solventes que no coordinan el centro de oro, pero el valor de SPB permanece igual cuando se trabaja con solventes polares que no se unen al centro³⁰.

2.4 Catálisis

El oro es popular por ser químicamente inerte, de hecho es uno de los metales más estables del grupo y es resistente a la oxidación. Alrededor de 1970, Parravano y su grupo de trabajo reportaron la investigación de oro en reacción de transferencia con oxígeno/hidrógeno y la reducción de NO utilizando dihidrógeno.

La catálisis con AuNPs, en particular los óxidos muy activos, es un área en expansión y un gran número de sistemas catalíticos para varias reacciones están siendo explorados y estudiados.

Las AuNPs participan en muchas reacciones como catalizadores, algunas de ellas son:

1. Catálisis de la oxidación de CO.
2. Catálisis redox electroquímica de la oxidación de CO y CH₃OH y reducción de O₂.
3. Catálisis de hidrogenación de sustratos insaturados.
4. Catálisis por AuNPs estabilizadas por tiolatos.

Otro tipo de catálisis en la que las AuNPs participan es para la oxidación de glicol a glicolato vía O₂³³, teniendo como catalizadores activos una microemulsión color rojo claro de Na[AuCl₄] y NaBH₄.

3. Técnicas de separación

De acuerdo al estado de agregación de los componentes, hay diversas técnicas de separación, el resumen se presenta en la tabla 2.

Tabla 2. Técnicas de separación de acuerdo al estado de agregación de los componentes.

Líquido-sólido	Líquido-líquido	Gas-sólido	Gas-líquido
Adsorción	Cromatografía líquido-líquido	Adsorción	Cromatografía gas-líquido
Cementación	Exclusión	Extracción por medio de membranas	Destilación
Extracción por medio de membranas	Extracción por par de disolventes	Sublimación fraccionada	Flotación iónica
Fundición fraccionada	Extracción por medio de membranas		
Intercambio iónico			
Permeación en gel			
Precipitación			

Los métodos más utilizados para separación de metales a nivel de trazas son: EPD, EFS y EM.

De los métodos presentados anteriormente, el más lento en comparación con EPD es EFS, pero EPD genera una gran cantidad de residuos que son

tóxicos y no es por lo general rentable; esto deja al método de extracción por medio de membranas (EM) como la mejor opción ya que requiere⁵:

- a. Uso de menor capital y costos operacionales
- b. Bajo consumo de energía
- c. Permite utilizar extractantes de costo alto
- d. Permite obtener un porcentaje de extracción y separación alto
- e. Permite concentrar las especies recuperadas durante la separación

de una etapa.

Estas técnicas (EM) se separan en 2 grupos de acuerdo a los distintos tipos de compuestos a separar y fuerzas motrices que las dirigen:

Tabla 3. Diferencias de agentes físicos y químicos utilizadas como técnicas de separación.

	Agentes físicos	Agentes químicos
Fuerzas motrices que las dirigen	Campos térmicos	Gradientes de potencial químico
	Campos gravitacionales	Acarreadores
	Campos electrónicos	Gradientes de pH
	Diferencias de presión	Gradientes de concentración
Ejemplos	Electrodialisis (EDIA)	Diálisis (DIA)
	Filtración (FIL)	Extracción por membranas de emulsión (ME)
	Microfiltración (MF)	Extracción por membranas líquidas soportadas (MLS)
	Ultrafiltración (UF)	Extracción por membranas de intercambio iónico (MII)
	Nanofiltración (NF)	Extracción por membranas compuestas (MCO)
	Electrosmosis (EO)	Extracción por membranas poliméricas de inclusión (PIM)
	Osmosis inversa (RO)	
	Difusión de gases (DG)	

4. Membranas

Una membrana es una barrera entre dos fases, la cual puede ser permeable a diversas especies; dependiendo de las características que posea y

de los componentes de las fases, es posible llevar a cabo una separación si las velocidades de los componentes a través de la membrana son distintas entre sí.

La membrana se soporta generalmente de un polímero, en la cual se busca un tamaño de poro definido de acuerdo a las características que se buscan en ésta. Otros factores importantes a considerar son: hidrofobicidad e hidrofiliidad del soporte, grosor, resistencia y estabilidad.

Las membranas se clasifican con base en su estructura y principio de separación. Los tres tipos de membranas básicos son⁴¹:

4.1: Membranas porosas

Poseen poros de diversos tamaños. La selectividad se determina por el tamaño de poro de la membrana en relación al tamaño de la partícula que se desea separar.

Su principio es la discriminación entre partículas por su tamaño (ver figura 4), se utilizan para microfiltración y ultrafiltración.

4.2: Membranas no porosas

Están constituidas por una fase líquida o sólida que se colocan entre dos fases, que generalmente son líquidas o gaseosas. La separación se debe a diferencias en solubilidad o difusión. Permiten la separación de partículas del mismo tamaño (ver figura 4).

Las propiedades intrínsecas del material polimérico contribuyen en gran parte en la selectividad y permeabilidad. En este apartado están comprendidas las membranas líquidas y poliméricas.



Figura 4. Representación de membranas con base en su estructura.

4.3 Membranas líquidas

Se clasifican en:

4.3.1: Membranas líquidas no soportadas (N-MLS)

Están formadas por fases líquidas; dentro de esta clasificación se encuentran:

a. Membranas líquidas de emulsión (MLE)

Estas fueron las primeras membranas utilizadas para intentar realizar extracciones en 1968. Estas membranas son capaces de separar desde componentes orgánicos hasta metálicos dentro de una amplia gama de aplicaciones: tratamiento de aguas de descarga, biotecnología, hidrometalurgia, producción de gas, entre otras.

Están constituidas de una fase de alimentación acuosa, una fase de membrana formada entre la fase orgánica y el acarreador y una segunda fase acuosa de recuperación. La formación de la emulsión se debe a la participación de un surfactante.

La fase de la membrana presenta un área superficial inmensa lo que permite a este sistema un transporte rápido (ver figura 5).

A pesar de ser una buena alternativa, no se ha logrado producir membranas de emulsión suficientemente estables para ser utilizadas a escala industrial³⁶, aunque han llegado a nivel semipiloto.

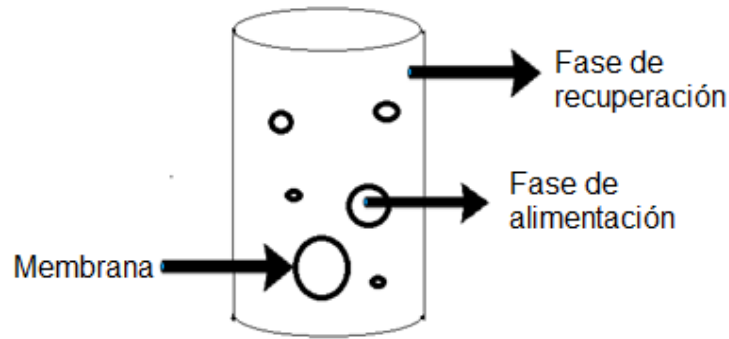


Figura 5. Representación de una membrana líquida de emulsión.

b. Membranas líquidas de bulto (MLB)

Están constituidas por una fase de alimentación acuosa, una fase orgánica que contiene el acarreador que funciona como membrana líquida, que a la vez separa la fase de recuperación también acuosa (ver figura 6).

Las disoluciones acuosas poseen diferente composición química; el acarreador modifica la permeabilidad y facilita la difusión selectiva por la membrana. Estas membranas encuentran aplicación en la caracterización fundamental de mecanismos de reacción, principalmente.



Figura 6. Representación de una membrana líquida de bulto.

4.3.2: Membranas líquidas soportadas (MLS)

Aproximadamente hace 40 años se reportaron los primeros trabajos sobre el empleo de capas delgadas de soluciones orgánicas inmovilizadas en soportes inertes microporosos para remover metales de manera selectiva a partir de una mezcla³⁷ (ver figura 7).

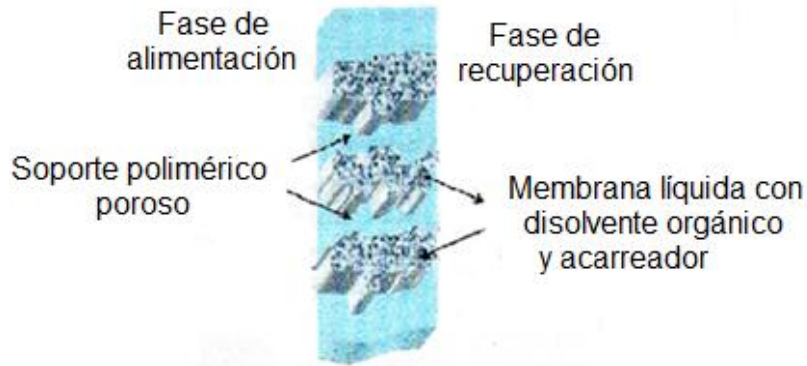


Figura 7. Representación de una membrana líquida soportada.

Aunque la extracción por MLS es una técnica prometedora, pocos sistemas se han podido adaptar ya que tienen una estabilidad baja y, por lo tanto, una vida útil muy corta.

Hay 2 efectos observados en membranas inestables: pérdida de la membrana líquida, la cual tiene una relación directa con el decaimiento de la permeabilidad en función del tiempo y “rompimiento” de la membrana, lo que provoca una conexión directa entre las fases acuosas y la anulación de función de la membrana.

La inestabilidad puede ser causada por:

- a. Disolución de fase acuosa en la membrana
- b. Disolución de membrana en la fase acuosa

Una de las posibles causas es la formación de emulsión entre la membrana y la fase acuosa³⁸. Dentro de esta clasificación se encuentran las membranas poliméricas de inclusión (PIM)

4.4 Membranas poliméricas de inclusión (PIM)

Bloch fue el primero en reportar trabajos con PIM, quien utilizó un sistema TBP/PVC/papel; estos trabajos los retomó Matsuoka con un cambio de sistema: TBP/CTA.

La gran ventaja que presentan frente las MLS es una estabilidad mucho mayor, con permeabilidad aceptable, o incluso sin un cambio importante de flujos; de igual manera el tiempo de vida útil supera de manera notable el de las MLS.

Su fabricación consta de estos componentes^{42,43}:

a. Polímero: Es la base de las membranas, generalmente se usa CTA o PVC.

b. Plastificante: Su función es aumentar el grosor y la maleabilidad de la membrana, lo cual tiene repercusiones directas en la estabilidad y permeabilidad.

En el presente trabajo se utilizó tris(2-n-butoxietilfosfato) (TBEP), pero también se utilizan 0-nitrofeniloctiléter (ONPOE) o tris(2-etilhexil)fosfato (TEHP). La selección de los plastificantes depende de sus propiedades y del analito que se desea extraer o transportar.

c. Extractante o acarreador: Su función es facilitar el transporte de la especie de la fase de alimentación a la de recuperación, o viceversa.

Los extractantes se utilizan en procesos de extracción de metales preciosos como alternativa a procesos convencionales como extracción por solvente⁴⁰.

En el presente trabajo se utilizó 1-undecanol, pero otros extractantes utilizados son: decanol o 2-undecanol, entre otros. De igual manera que en el plastificante, la selección del extractante determinará las propiedades y mecanismo que se lleven a cabo dentro de la membrana.

El flujo depende de la composición, grosor, porosidad y área superficial de la membrana, composición de la fase así como el volumen de ésta.

También son utilizadas para un sistema de celdas, en el que hay una fase de alimentación y una de recuperación. La agitación se lleva a cabo con motores, esto facilita el transporte al controlar el transporte convectivo y permitir que el transporte de las especies quede limitado únicamente por la difusión de éstas (ver figura 8).

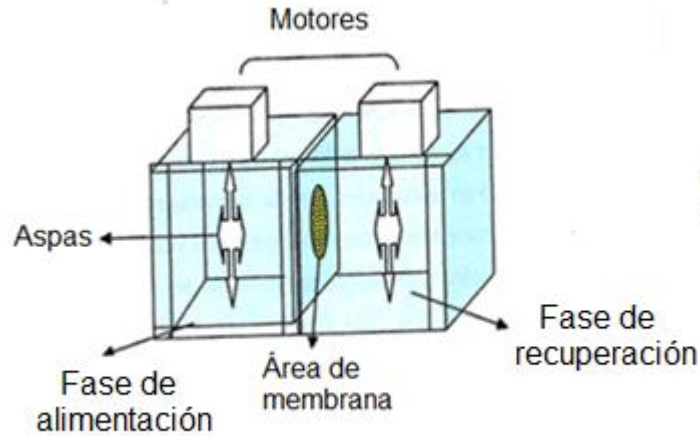


Figura 8. Sistema de celdas que utiliza membranas poliméricas de inclusión (PIM).

En la figura 9 se presenta gráficamente como actúan las PIM en un sistema de celdas, así como las fuerzas motrices que los pueden regir.

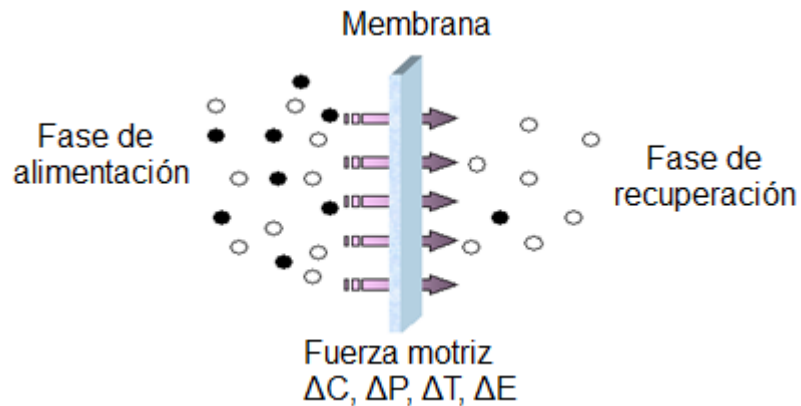


Figura 9. Representación gráfica de la manera de actuar de una PIM en un sistema de celdas.

5. Transporte

El transporte puede ser (ver figura 10):

- a. Uniporte: Únicamente una especie migra
- b. Antiporte o contratransporte: Dos especies participan, la migración de una es del lado inverso de la otra.
- c. Cotransporte: Dos especies migran en el mismo sentido.

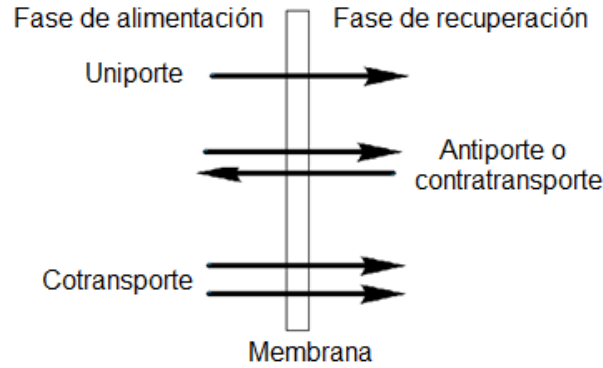


Figura 10. Tipos de transporte presentes en una membrana.

El transporte en la membrana se puede llevar a cabo con diversos mecanismos (ver figura 11):

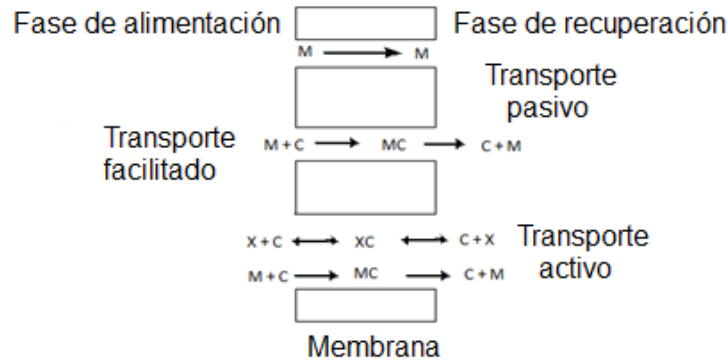


Figura 11. Mecanismos de transporte presentes en la membrana

a. Transporte pasivo: La especie migra en función de su gradiente de concentración hasta llegar a un equilibrio en las dos caras de la barrera (membrana).

b. Transporte activo: Una especie es capaz de migrar inclusive en contra de su gradiente de concentración debido al transporte acoplado de la otra especie, la cual provee la energía necesaria para que se lleve a cabo el transporte; este tipo es también llamado contrartransporte o antiporte.

c. Transporte facilitado: En este tipo de transporte intervienen los acarreadores, los cuales reaccionan con la especie migrante y crean un complejo sustrato-acarreador, de esta manera aumenta la velocidad del transporte. De acuerdo a lo explicado previamente, es posible que este transporte sea del tipo contrartransporte o cotransporte.

Para las membranas poliméricas se han reportado dos mecanismos de transporte facilitado³⁹:

1. Difusión del acarreador: El flujo del soluto está en función de la concentración del acarreador en la membrana. Paugman y colaboradores reportaron el mecanismo de transporte para cobre a través de una membrana de CTA conteniendo ácido laúrico como acarreador y tris(2-etilhexil) fosfato (TEHP) como plastificante.

2. Salto a sitio fijo: En este mecanismo las moléculas transportadas actúan saltando de sitio en sitio al mismo tiempo que el soluto se mueve.

Recientemente⁴⁸ se ha mostrado para el sistema In(III)/D2EHPA/TBEP ambos tipos de transporte, pueden ser casos especiales de un modelo más general en el cual el establecimiento de una ruta continua de permeación en la PIM es promovida por el movimiento y superposición de agregados de sitios de conducción. El movimiento de estos agregados está condicionado por las características de plastificación del sistema mientras que su distribución está determinada por la compatibilidad de los constituyentes de la membrana.

El movimiento de los agregados da pauta a un perfil de transporte parecido al salto a sitio fijo en el caso de que dicho movimiento esté restringido; de otra forma, la extrema interconexión de los agregados da lugar a un transporte de difusión por acarreador. En cualquier caso, al interior de los agregados el transporte ocurre por difusión de acarreador.



Capítulo II

Objetivos e hipótesis

1. Objetivo general

Optimizar un método de síntesis de nanopartículas de oro en un sistema de celda de transporte empleando membranas poliméricas de inclusión (PIM) conteniendo un alcohol como extractante.

2. Objetivos particulares

Estudiar la capacidad de transporte de Au(III) en membranas poliméricas de inclusión (PIM) utilizando triacetato de celulosa (TAC) como soporte polimérico, tris (2-n-butoxietilfosfato) (TBEP) como plastificante y 1-undecanol como extractante.

Optimizar la composición de las membranas poliméricas de inclusión.

Optimizar las composiciones de las disoluciones de las celdas de alimentación y recuperación, así como estudiar la relación analito/agente reductor y su influencia en la cinética de reacción.

Estudiar la cinética de transporte de la disolución de alimentación hacia la de recuperación.

3. Hipótesis

La utilización de una nueva metodología basada en el uso de membranas poliméricas de inclusión (PIM) conteniendo el extractante 1-undecanol y el plastificante tris(2-n-butoxietil)fosfato (TBEP) permitirá la síntesis de nanopartículas de oro (AuNPs) en la fase de recuperación, por el método de reducción vía citrato trisódico, de tamaño controlado y mayor estabilidad.



Capítulo III

Diseño experimental

1. Reactivos

1.1 Reactivos empleados para la preparación de las membranas poliméricas de inclusión (PIM)

1-undecanol (99% Aldrich)

Diclorometano, CH_2Cl_2 (ACS, J.T. Baker)

Triacetato de celulosa, TAC (Aldrich)

Tris (2-n-butoxietil) fosfato, TBEP (94% Aldrich)

1.2 Reactivos empleados para la preparación de la disolución de alimentación

Ácido clorhídrico, HCl (ACS, 37% Sigma-Aldrich)

Agua desionizada

Disolución estándar de oro para AAS, $\text{HAuCl}_4 \cdot \text{HCl}$ (1018 ppm de Au en 4,9% w/w de HCl, Aldrich)

1.3 Reactivos empleados para la preparación de la disolución de recuperación

Agua desionizada

Citrato trisódico dihidratado, $\text{Na}_3\text{cit} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (99% Aldrich)

Cloruro de sodio, NaCl (cristales, J.T. Baker)

Hidróxido de sodio, NaOH (gránulos, 97+% Aldrich)

Polietilenglicol 400, PEG (J.T.Baker)

2. Equipos

a. La purificación de agua se llevó a cabo en un purificador de Barnstead Thermolyne, modelo D4741.

b. Se utilizó una balanza analítica modelo Mettler AE 240.

c. Para la reacción se emplearon celdas de transporte (ver figura 8).

d. Para el análisis cuantitativo de Au se empleó un espectrómetro de absorción atómica por flama (FAAS) marca Perkin Elmer 3100.

e. Para el análisis cualitativo de las nanopartículas de oro contenidas en la disolución de recuperación se empleó un espectrofotómetro UV-Vis marca Ocean Optics USB4000, junto con el programa acoplado de Ocean Optics.

f. Para la medición de pH de las disoluciones se empleó un pH-metro marca Metrohm 620.

3. Procedimientos

3.1 Preparación de las membranas poliméricas de inclusión (PIM)

Las membranas se preparan agregando cantidades adecuadas de los componentes con exactitud.

a. En un vaso de precipitados se adicionan: el soporte polimérico (TAC, 0.05 g), el plastificante (TBEP, 0.4 g) y el extractante (1-undecanol, 0.2 g). Los porcentajes aproximados de los componentes son de manera aproximada 8%, 62% y 30% respectivamente.

b. Posteriormente se agregan 7 mL de CH_2Cl_2 como disolvente y se deja agitar por 45 minutos; se coloca la mezcla en una caja Petri y se deja reposar por 24 horas.

c. Al transcurrir 24 horas todo el disolvente se ha evaporado obteniéndose una película transparente, delgada y manejable. Se despega la membrana agregando poca agua destilada y permitiendo un desprendimiento lento de la membrana para su posterior colocación en las celdas.

Al término de este proceso, la membrana está constituida por el soporte polimérico, plastificante y extractante o acarreador.

3.2 Preparación de disoluciones

3.2.1 Disolución de HCl

La preparación de lleva a cabo de la siguiente manera:

a. Se agregan 75 mL de agua desionizada a un matraz aforado de 100 mL al cual se la adicionan 15 mL de HCl 12,17 M provenientes del envase del fabricante.

b. Se afora a 100 mL.

3.2.2 Disolución de NaOH

- a. Se pesan 4 g de NaOH en un vaso de precipitados de 50 mL para después agregar 15 mL aproximadamente de agua desionizada
- b. Esperar a que llegue a saturación y verter en un matraz aforado de 100 mL, realizar el procedimiento anterior hasta que todo se haya disuelto
- c. Aforar a 100 mL.

3.2.3 Disolución de alimentación

- a. Agregar 10 mL de $\text{HAuCl}_4 \cdot \text{HCl}$ 1018 ppm a la disolución; agitar ligeramente.
- b. Adicionar aproximadamente 60 mL de agua desionizada y agitar ligeramente.
- c. Adicionar 15 mL de una disolución de HCl 1M previamente preparada a un matraz aforado de 100 mL, posteriormente
- d. Aforar a 100 mL.

3.2.4 Disolución de recuperación

Se llevan a cabo varios pasos, estos son:

- a. En una probeta de 100 mL medir 71 mL de PEG 400.
- b. Pesar en un vaso de precipitados de 50 mL: 1,18 g de NaCl y 0,398 g de $\text{Na}_3\text{cit} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Agregar 20 mL y agitar hasta que se disuelvan los componentes. En caso de saturación verter el contenido en un matraz aforado de 200 mL y realizar la operación nuevamente hasta asegurar una dilución total. En el momento de dilución total trasvasar el contenido al matraz aforado.
- c. Adicionar el PEG 400 contenido en la probeta al matraz aforado, mezclar llevando la disolución del matraz aforado a la probeta hasta ver una disolución homogénea.
- d. Adicionar 4.4 mL de NaOH 1 M preparado previamente.
- e. Agitar y aforar.

Nota: La relación que se busca entre el analito ($\text{HAuCl}_4 \cdot \text{HCl}$) y el agente reductor ($\text{Na}_3\text{cit} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) es de aproximadamente 1:23.

3.3 Montaje de celdas y estudios de transporte

Las celdas están conformadas por dos compartimentos que tienen un motor de agitación independiente cada uno. El volumen agregado es de 100 mL. Entre ellos hay un orificio en el cual se coloca la membrana con precaución, para después ser unidos con ayuda de unas pinzas de presión (ver figura 8).

Durante el experimento se tomaron alícuotas de 2 mL cada 8 minutos que fueron colocadas en viales, tanto de la fase de alimentación como de la de recuperación hasta completar un tiempo de 240 minutos, para el posterior análisis y caracterización de cada una de ellas.

4. Técnicas de caracterización

4.1 Cuantificación de Au (III)

Según las especificaciones del fabricante, las condiciones de trabajo para la cuantificación de Au (III) por FAAS son:

Tabla 4. Condiciones de trabajo para la cuantificación de Au (III) vía espectrometría FAAS.

Parámetro	Observaciones
λ (nm)	242,8
Volumen de flujo	0,5
Flama (aire/acetileno)	Sí

La flama observada es de color azul en su totalidad, lo que indica que es oxidante.

La cuantificación se llevó a cabo con las alícuotas tomadas de la fase de alimentación en los tiempos determinados previamente.

4.2 Procedimiento de caracterización de AuNPs vía UV-Vis

Los espectros se obtuvieron con tiempos de integración de 25 m



Capítulo IV

Resultados y discusión

1. Montaje de celdas

El montaje de celdas fue explicado en el capítulo III, las siguientes imágenes son el resultado del montaje con la adición de las disoluciones de alimentación y recuperación.

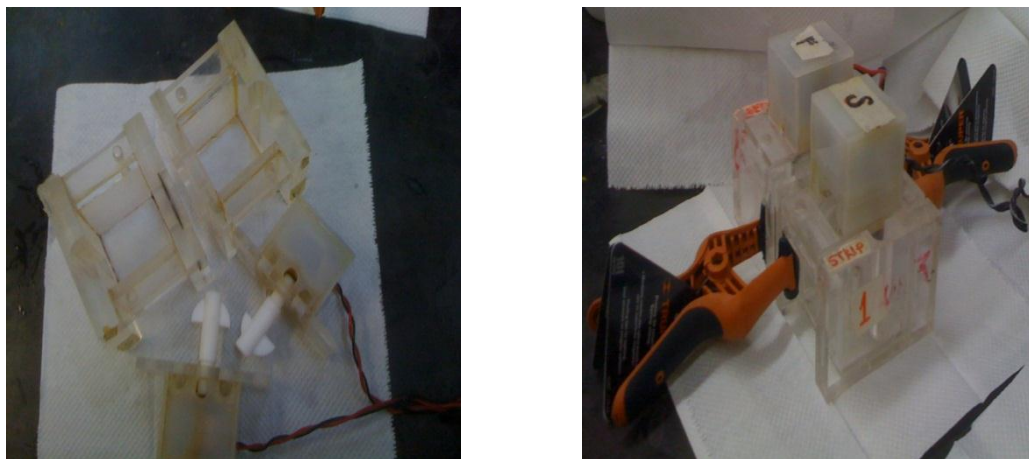


Figura 12. Montaje de celdas para llevar a cabo el transporte y síntesis de AuNPs por medio de la reducción de Au(III).

2. Membranas poliméricas de inclusión (PIM)

La composición de la membrana preparada para el transporte es la siguiente:

Tabla 5. Composición de las membranas poliméricas de inclusión preparadas.

	Componente	Peso (g)	Porcentaje (%)
Soporte polimérico	TAC	0,04997	7,73
Plastificante	TBEP	0,39875	61,66
Extractante o acarreador	1-undecanol	0,19795	30,61

La membrana resultante es transparente, muy frágil por lo que es importante tener precaución al momento de retirarla de la caja Petri así como en el montaje de celdas. Las membranas iniciales preparadas tenían la misma composición, sin embargo, la cantidad agregada de cada uno de los componentes era de la mitad. Las membranas resultantes tenían las mismas características pero eran tan frágiles que sufrían una ruptura en el momento de ser retiradas de

la caja Petri, por lo que se decidió duplicar la cantidad pero manteniendo las composiciones propuestas.

A pesar de que los porcentajes tradicionales y generalmente utilizados son los siguientes: 20% soporte polimérico, 60% plastificante y 20% el extractante, en este caso la diferencia se debe a que estudios previos⁵⁶ realizados dentro del equipo de trabajo muestran que estos porcentajes son los idóneos para el funcionamiento de la membrana para el transporte de Au (III) de la fase de alimentación a la de recuperación, basados en los experimentos previos y los valores obtenidos de permeabilidad.

La membrana que se utilizó en el presente trabajo se encuentra en el rango de composición de los estudios previos así como en los valores de permeabilidad bajo las condiciones en las que fue preparada y manipulada para la reacción y metodología propuesta.

3. Disoluciones de alimentación y recuperación

Las composiciones y concentraciones de cada una de las disoluciones preparadas para la reacción son:

3.1 Disolución de alimentación

Tabla 6. Valores correspondientes a los componentes de la disolución de alimentación.

	Reactivo	Volumen (mL)	PM (g/mol)	Concentración
Facilitador de transporte	HCl	15,1 mL de una disolución 1M previamente preparada	36,46	0,151 M
Analito	HAuCl ₄ *HCl	10 mL de la solución estándar de oro atómico para AAS	339,79	2,94 X10 ⁻⁴ M 100 ppm

El volumen final fue de 100 mL. La disolución resultante es de color amarillo claro y no presenta turbidez.

El pH de la disolución fue de 1,1 al inicio de la reacción, el final fue de 1.

En el apartado final de este capítulo se analizará el papel fundamental que juegan los valores de pH de cada una de las disoluciones en el transporte, reacciones redox y estabilización de las AuNPs.

3.2 Disolución de recuperación

Tabla 7. Valores correspondientes a los componentes de la disolución de recuperación.

	Reactivo	Peso (g)	Volumen (mL)	PM (g/mol)	Densidad (g/mL)	Concentración (M)
Facilitador de transporte	NaCl	1,188		58,44		0,10164
Agente reductor y estabilizador	Na ₃ cit*2H ₂ O	0,399		294,1		0,00678
Estabilizador	PEG 400		71	400	1,1	1,001
Regulador de pH	NaOH		4,4 mL de una disolución 1M	40		0,02200

El volumen final de la disolución fue de 200 mL, para usarse también como banco al hacer análisis con espectrofotometría UV-Vis. El color obtenido después de las 24 horas a las que se dejó en reposo es amarillo fuerte.

El pH de la disolución fue de 12,7 al inicio de la reacción, el final fue de 11,2 (ver tabla 12)

3.3 Relación agente reductor/ analito

Las concentraciones del analito y el agente reductor (HAuCl₄*HCl y Na₃cit*2H₂O respectivamente) se relacionan en lo que se conoce como relación analito/agente reductor. Este dato es importante para poder fijar un rango de pH en el que es posible trabajar para poder sintetizar AuNPs que tengan las propiedades y características deseadas.

En artículos relacionados al tema¹³, se reportan diferentes valores:

(a) Las relaciones 0,7:1 y 2:1 muestran nanopartículas con un tamaño característico que no puede ser controlado debido a que se aglomeran rápidamente.

(b) Una relación 3,5:1 (propuesta por Frens inicialmente¹⁰) mostró que el tamaño de partícula no podía ser controlado ya que después de la nucleación, en la difusión y crecimiento se observó una aglomeración de las nanopartículas.

(c) Una relación 7:1 presenta buen tamaño de partícula y comportamiento idóneo en la fase de difusión y crecimiento controlado.

(d) Al llegar a relaciones 17,5:1 y 28:1 se observó una invalidación al mecanismo de nucleación. Por ello ya no consideran válida la hipótesis de que pueden tener un tamaño controlado.

En el presente trabajo se utilizó una relación 23:1 en la que se pudo ver claramente que el tiempo de nucleación fue de aproximadamente 48 minutos, que concuerda con los datos y análisis que se presentarán en el apartado de AuNPs, donde hay un comportamiento sin decaimientos ni desapariciones de plasmones de acuerdo a los datos obtenidos vía espectrofotometría UV-Vis, que es lo que se espera de éstas.

El tiempo de difusión y crecimiento controlado corresponde al resto de la reacción, 192 minutos, donde es difícil hacer una distinción entre los tiempos de difusión y crecimiento controlado con base a los gráficos obtenidos vía espectrofotometría UV-Vis, en su mayoría se debe a decaimientos o desaparición de plasmones, en algunos casos hay una mezcla de los dos

4. Optimización del sistema

Los resultados obtenidos al cambiar el agente reductor y algunas de las concentraciones son:

4.1 Hidroxilamina como agente reductor

Las composiciones de las disoluciones son:

Tabla 8. Composiciones de las disoluciones de alimentación y recuperación utilizando como agente reductor hidroxilamina.

Disolución	Reactivo	Concentración
Alimentación	HCl	0,08 M
	HAuCl ₄ *HCl	100 ppm ó 0,294 M
Recuperación	NaCl	1M
	H ₂ NOH*HCl	7,4 mM
	PEG	0,2 M

La relación analito/agente reductor es 1:25.

Tabla 9. Composiciones de las membranas utilizando como agente reductor hidroxilamina.

Componentes	Porcentaje correspondiente (%)
CTA	7
TBEP	30
1-undecanol	63

Al realizar la reacción y toma de alícuotas, así como la cuantificación de transporte del analito, los resultados obtenidos son:

Tabla 10. Valores correspondientes a la curva de calibración utilizando como agente reductor hidroxilamina.

ppm	Abs
0	0,027
5	0,082
10	0,144
15	0,202
20	0,258
40	0,473
60	0,679

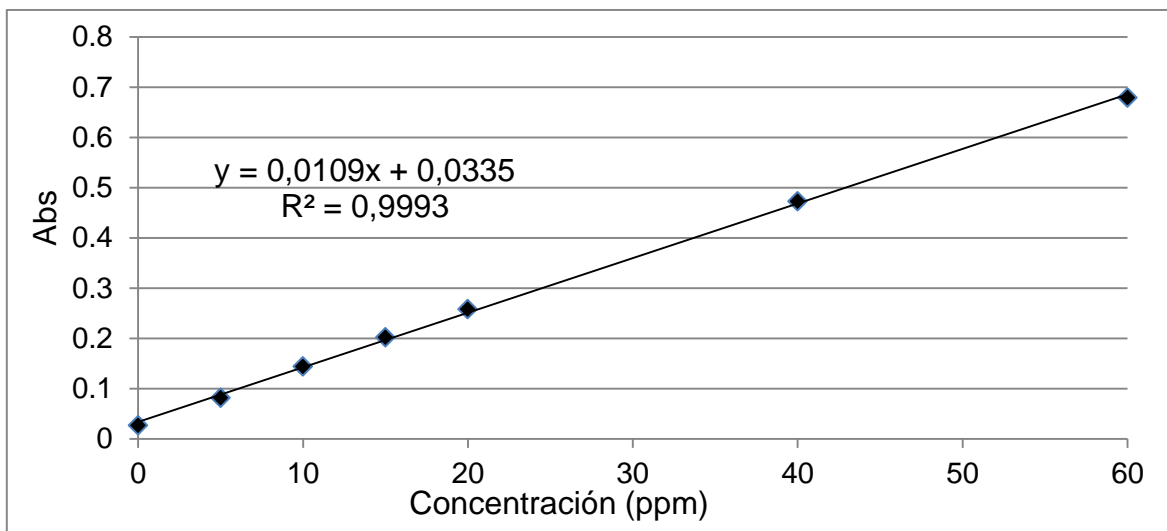


Gráfico 1. Valores correspondientes a la curva de calibración utilizando como agente reductor hidroxilamina.

Los valores obtenidos de absorbancia y concentración con respecto al tiempo de reacción son:

Tabla 11. Valores de absorbancia, concentración y porcentaje de analito transportado con respecto al tiempo de reacción utilizando como agente reductor hidroxilamina.

Tiempo de reacción (min)	Abs	Concentración (ppm)	Analito transportado (%)
0	0,586	101,38	0
30	0,398	66,88	34,03
60	0,282	45,60	55,02
90	0,213	32,94	67,51
120	0,145	20,46	79,82
150	0,112	14,40	85,79
180	0,078	8,17	91,95

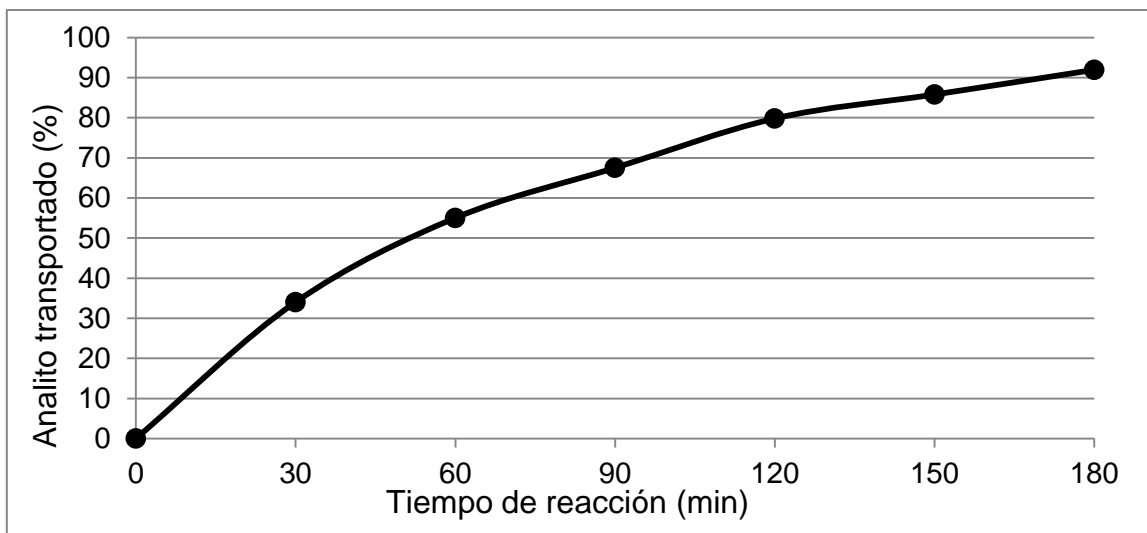


Gráfico 2. Valores de transporte del analito con respecto al tiempo de reacción utilizando como agente reductor hidroxilamina.

El transporte fue más rápido que con el citrato, sin embargo, en el momento de llevarse a cabo la reducción las AuNPs resultantes, éstas se aglomeraban formando un color azul y precipitando en menos de dos horas. Se le puede atribuir a que en este sistema no hay NaOH en la disolución de recuperación, ya que controlando el valor de pH probablemente se obtengan AuNPs que presenten la misma estabilidad que al utilizar citrato.

4.2 Citrato trisódico como agente reductor

Después de realizar investigación bibliográfica se encontró que el citrato es un agente reductor¹³ (además de regulador de pH y estabilizador) con resultados más favorables que los obtenidos con la hidroxilamina, por lo que primero se buscó la reducción con citrato.

Tabla 12. Composiciones de las disoluciones utilizando citrato trisódico como agente reductor.

Disolución	Reactivo	Concentración
Alimentación	H ₂ AuCl ₄ *HCl HCl	100 ppm ó 0,294 mM 0,15 M
Recuperación	NaCl Na ₃ cit*2H ₂ O PEG NaOH	0,1 M 6,8 mM 1 M 0,022 M

Tabla 13. Composiciones de las membranas utilizando citrato trisódico como agente reductor.

Componentes	Porcentaje correspondiente (%)
TAC	7
TBEP	31
1-undecanol	62

Tabla 14. Valores correspondientes a la curva de calibración de Au(III) utilizando citrato trisódico como agente reductor.

ppm Au(III)	Abs
0	0,02
5	0,088
10	0,154
15	0,219
20	0,282
40	0,524
60	0,773

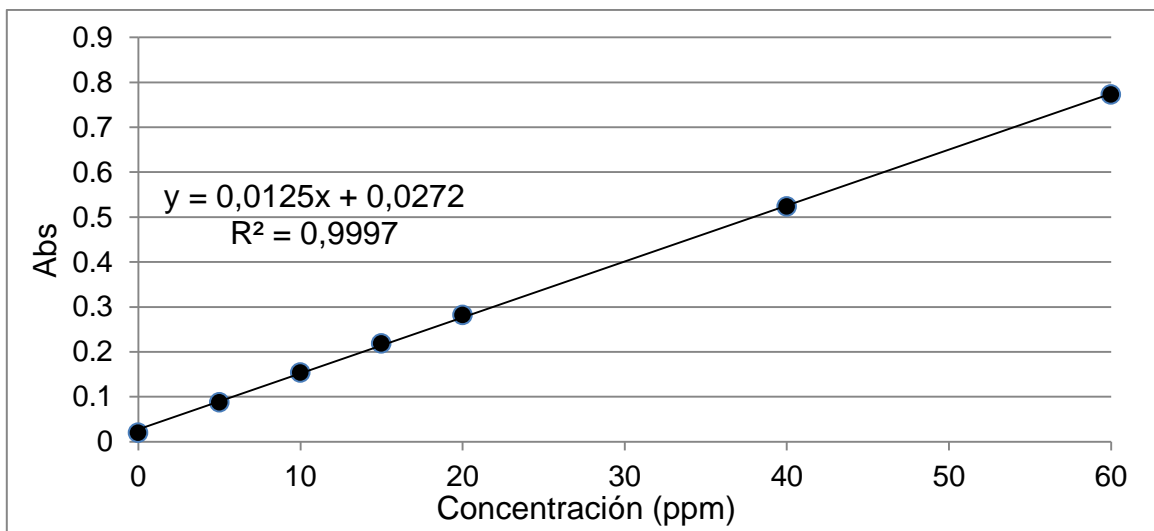


Gráfico 3. Valores correspondientes a la curva de calibración de Au(III) utilizando citrato trisódico como agente reductor.

Con este agente reductor hay diferencias de tiempo de alícuota en comparación con la hidroxilamina, esto llevó a la propuesta final de cada 8 minutos hasta llegar a 240 minutos, además de poder monitorear y detectar los cambios de manera más fácil.

Tabla 15. Valores de absorbancia, concentración y porcentaje de Au(III) transportado con respecto al tiempo utilizando citrato trisódico como agente reductor.

Tiempo de reacción (min)	Abs	Concentración (ppm)	Au (III) transportado (%)
0	0,745	114,85	0
7	0,658	100,93	12,12
14	0,643	98,53	14,21
25	0,591	90,21	21,46
35	0,533	80,93	29,54
45	0,517	78,37	31,76
55	0,491	74,21	35,39
60	0,435	65,25	43,19
65	0,418	62,53	45,56
70	0,376	55,81	51,41
80	0,37	54,85	52,24
85	0,337	49,57	56,84
95	0,337	49,57	56,84
100	0,3	43,65	62,00
105	0,28	40,45	64,78
115	0,265	38,05	66,87
120	0,249	35,49	69,10
125	0,233	32,93	71,33
135	0,204	28,29	75,37
140	0,193	26,53	76,90
150	0,155	20,45	82,20
165	0,136	17,41	84,84
180	0,112	13,57	88,19
195	0,096	11,01	90,42
210	0,085	9,25	91,95
225	0,059	5,09	95,57
240	0,039	1,89	98,36

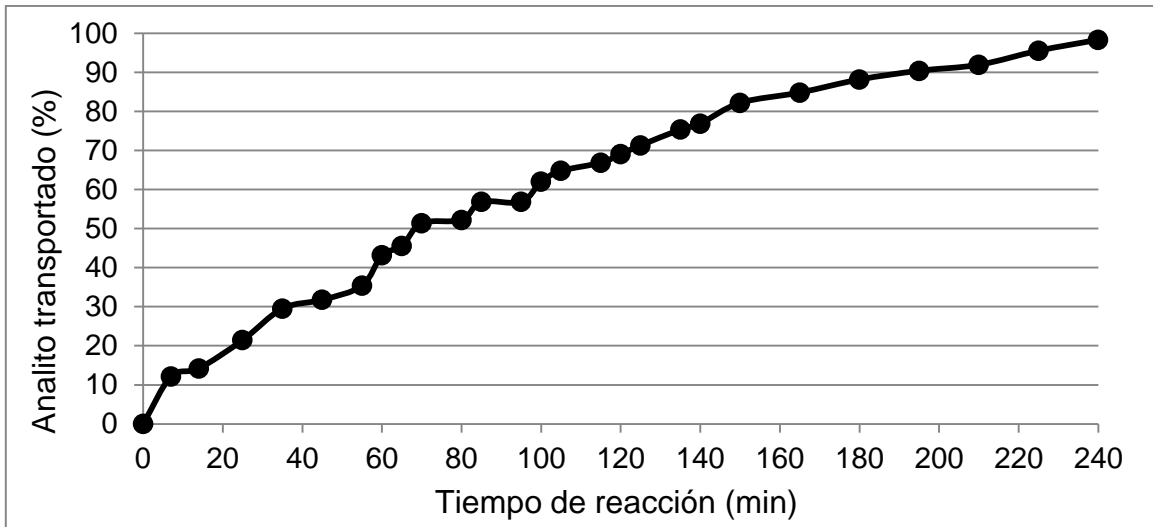


Gráfico 4. Valores de transporte del Au (III) con respecto al tiempo de reacción utilizando citrato trisódico como agente reductor.

A pesar de que en este caso el transporte se llevó a cabo más lento, el resultado fueron nanopartículas estables que no sedimentaron en 95 días. Como se mencionó anteriormente, este resultado se debe al uso del regulador de pH además de una concentración mucho más alta del estabilizador.

5. Propuesta de posible mecanismo de transporte

La propuesta de mecanismo de transporte se establece en la figura 13 es:

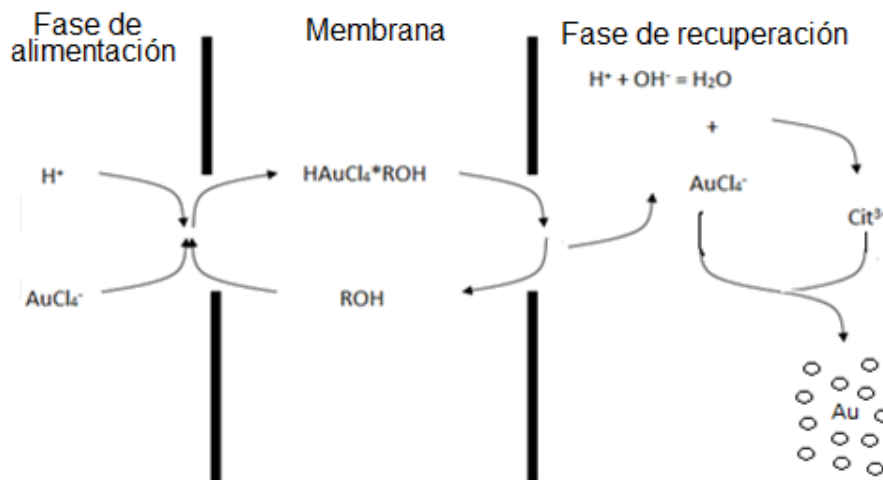


Figura 13. Propuesta de mecanismo de transporte de Au (III) a través de la membrana polimérica de inclusión (PIM).

El transporte que se lleva a cabo en esta propuesta es el cotransporte o transporte facilitado, debido a que las especies que participan son el Au (III) y los protones contenidos en la disolución de alimentación. La reacción de reducción se lleva a cabo en la interfase membrana-disolución de recuperación, ya que si fuera en el seno de la disolución el Au estaría unido a grupos hidroxilo y no cloruros, lo cual cambia el mecanismo.

Como se ilustra en la figura 13, el mecanismo de transporte de (Au (III)) se lleva a cabo de la siguiente manera:

a. Al estar en disolución el analito con HCl hay un cotransporte, en el cual las dos especies que se transportan de acuerdo a su gradiente de concentración son AuCl_4^- y Cl^- .

b. Dentro de la membrana se forma un complejo sustrato-analito en forma de $\text{HAuCl}_4 \cdot \text{ROH}$, se crea por un mecanismo de solvatación.

c. Al llegar a la interfase hay una disociación y ocurren dos reacciones, una en la cual se produce H_2O al reaccionar el protón con los iones hidróxido presentes en la disolución de recobro y la reducción del analito por la acción del citrato.

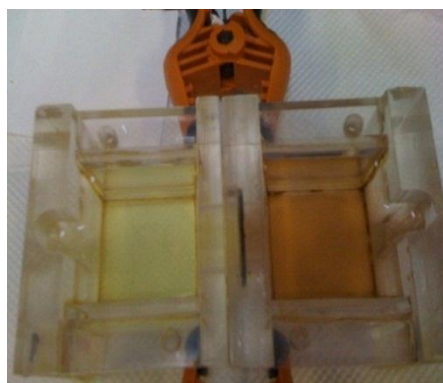
6. Ensayo cualitativo del transporte, reducción del analito y formación de las AuNPs

De manera cualitativa fue posible observar el transporte del analito así como la reducción y formación de AuNPs. Las imágenes presentadas a continuación (ver figuras 14a y 14b) fueron seleccionadas porque permiten observar de manera clara los cambios de la disolución de recuperación con respecto al tiempo.

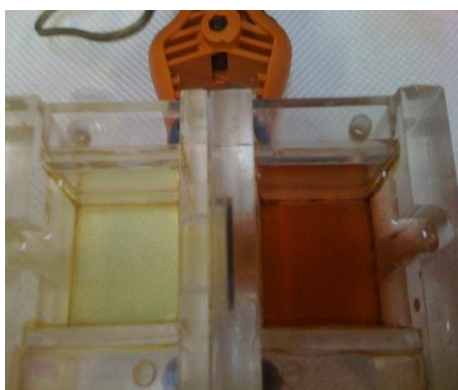
Algunos tiempos de reacción no se presentan ya que tienen comportamientos similares, por ello, solo se mostrarán dos que serán representativos de los demás.



(a)



(b)



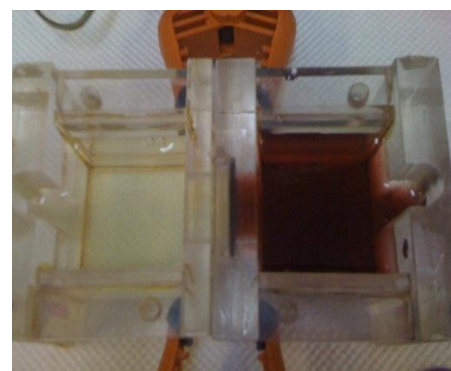
(c)



(d)

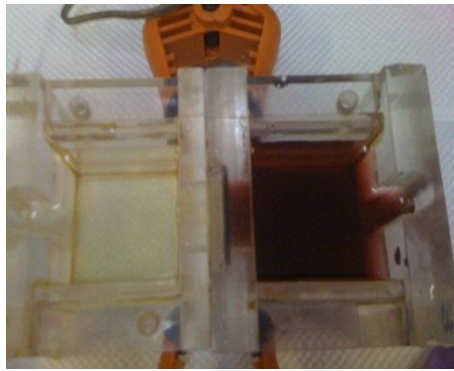


(e)

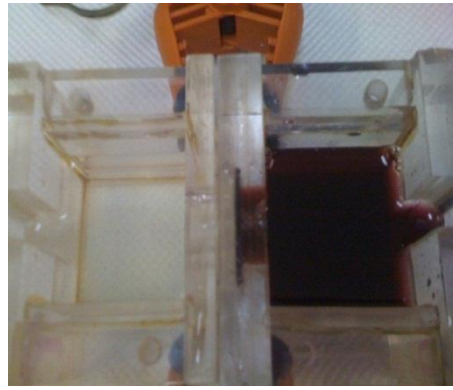


(f)

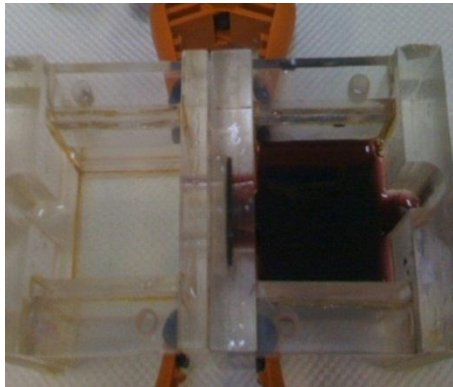
Figura 14a. Determinación cualitativa del transporte de Au(III) de la disolución de alimentación así como de la reducción y formación de AuNPs en la disolución de recuperación. Los tiempos de reacción en minutos de cada una de las imágenes son: (a) 0, (b) 8, (c) 16, (d) 24, (e) 32, (f) 40.



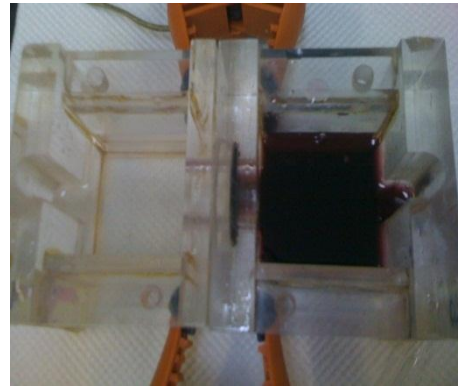
(g)



(h)



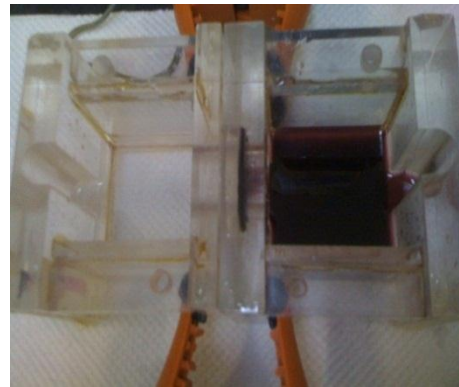
(i)



(j)



(k)



(l)

Figura 14b. Determinación cualitativa del transporte de Au(III) de la disolución de alimentación así como de la reducción y formación de AuNPs en la disolución de recuperación. Los tiempos de reacción en minutos de cada una de las imágenes son: (g) 48, (h) 104, (i) 112, (j) 160, (k) 176, (l) 240.

Además de las imágenes registradas en los tiempos predeterminados (que son los que se habían establecido de igual manera como tiempos de toma de

muestra), otras imágenes fueron captadas debido a eventos importantes en la reacción. Estas son las mostradas en la Figura 15:

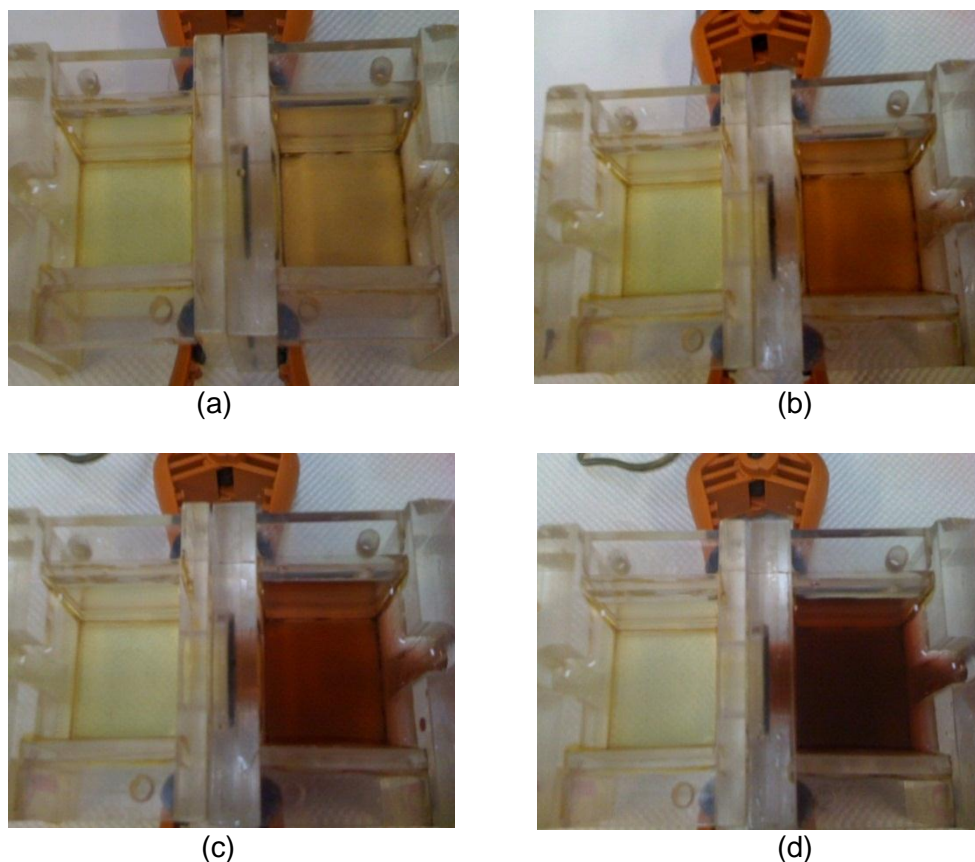


Figura 15. Determinación cualitativa del transporte de Au(III) de la disolución de alimentación así como de la reducción y formación de AuNPs en la disolución de recuperación. Los tiempos de reacción en minutos de cada una de las imágenes son: (a) 5,30, (b) 10,30, (c) 19,30 y (d) 36.

Las observaciones específicas de las imágenes previamente presentadas son:

- Cambio de coloración de la disolución de recuperación de amarillo a naranja claro, lo cual representa la concentración en la que ya eran apreciables las AuNPs sintetizadas.
- Cambio de coloración de la disolución de recuperación de naranja claro a rosa, quiere decir que la concentración de AuNPs se incrementó.
- Cambio de coloración de la disolución de recuperación de rosa a rojo claro.

d. Cambio de coloración de la disolución de recuperación de rojo claro a rojo fuerte; a partir de este momento la disolución mantuvo la misma coloración (que se puede relacionar con la concentración).

7. Transporte del Au(III)

Se empleó espectrometría de absorción atómica por flama (FAAS). Para cuantificar el transporte de Au (III) a través de la membrana polimérica de inclusión de la fase de alimentación a la de recuperación. Se realizó una curva de calibración con disoluciones hechas a partir de una disolución estándar la cual se presenta en el gráfico 5 (los datos se encuentran en la tabla 21 del Anexo I):

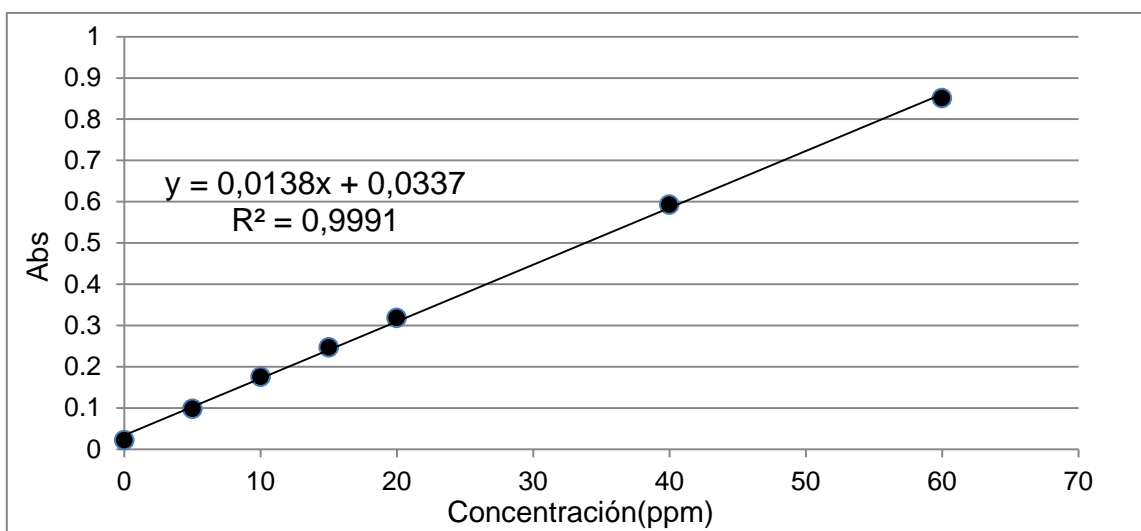


Gráfico 5. Gráfico correspondiente a la curva de calibración de Au(III) vía un espectrómetro de absorción atómica por flama (FAAS).

Al haber obtenido la ecuación con la forma $y = mx + b$ ($y = 0,0138x + 0,0337$) se calcularon las concentraciones de las alícuotas tomadas por medio de una interpolación para después realizar un gráfico con los datos de concentración (ppm) vs. tiempo de reacción (min). Los datos de concentración calculados así como los valores correspondientes a cada una de las alícuotas tomadas en los tiempos predeterminados de reacción se encuentran en el Anexo I en la tabla 21.

Tabla 16. Valores de absorbancia, desviación estándar y desviación estándar relativa determinados en la disolución de alimentación en el transcurso del experimento correspondientes al transporte de Au(III).

Número de alícuota	Tiempo de reacción (min)
1	0
2	8
3	16
4	24
5	32
6	40
7	48
14	104
15	112
21	160
23	176
31	240

Tabla 17. Valores correspondientes a las concentraciones y porcentaje de Au(III) en el transporte a través de la membrana polimérica de inclusión (PIM).

Número de alícuota	Tiempo de reacción (min)	Concentración (ppm)	% de (Au(III)) transportado
1	0	104,246	0
2	8	98,884	5,144
3	16	88,739	14,875
4	24	88,104	15,570
5	32	75,116	27,944
6	40	66,710	36,007
7	48	64,826	37,814
14	104	27,870	73,266
15	112	24,826	76,185
21	160	10,768	89,670
23	176	7,725	92,590
31	240	2,362	97,734

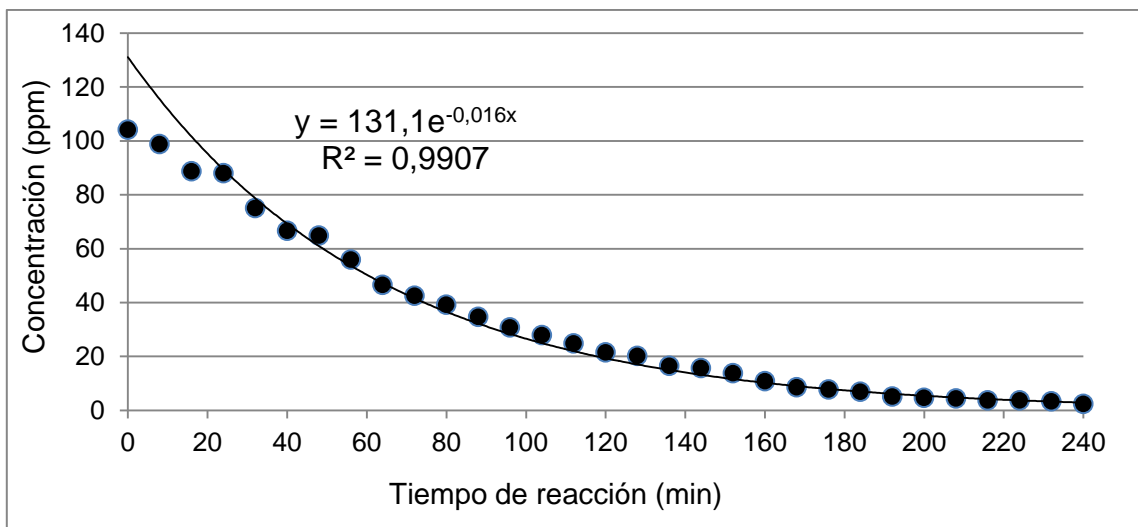


Gráfico 6. Gráfico que se ajusta a una curva exponencial, los datos graficados son concentración (ppm) vs. tiempo de reacción (min).

Los valores que corresponden al gráfico 2 se encuentran en la tabla 15 del Anexo I. Es importante aclarar que no fueron tomados en cuenta los valores calculados para las alícuotas 32-34 (con tiempo de reacción: 330, 500 y 1440 minutos, respectivamente) por dos razones: a) el 100% del analito ya había sido transportado y b) no era posible ajustar la gráfica a una curva logarítmica si se tomaban en cuenta. Inclusive, no fueron tomados en cuenta para los demás tratamientos y procesamiento de datos.

Este gráfico nos ayuda a dilucidar el orden de la cinética de transporte. Al realizar el gráfico para corroborar que la reacción tiene un orden 1 se pueden utilizar los valores obtenidos a partir de su realización, ya que por medio de la ecuación de la recta es posible conocer el valor de la permeabilidad de la membrana.

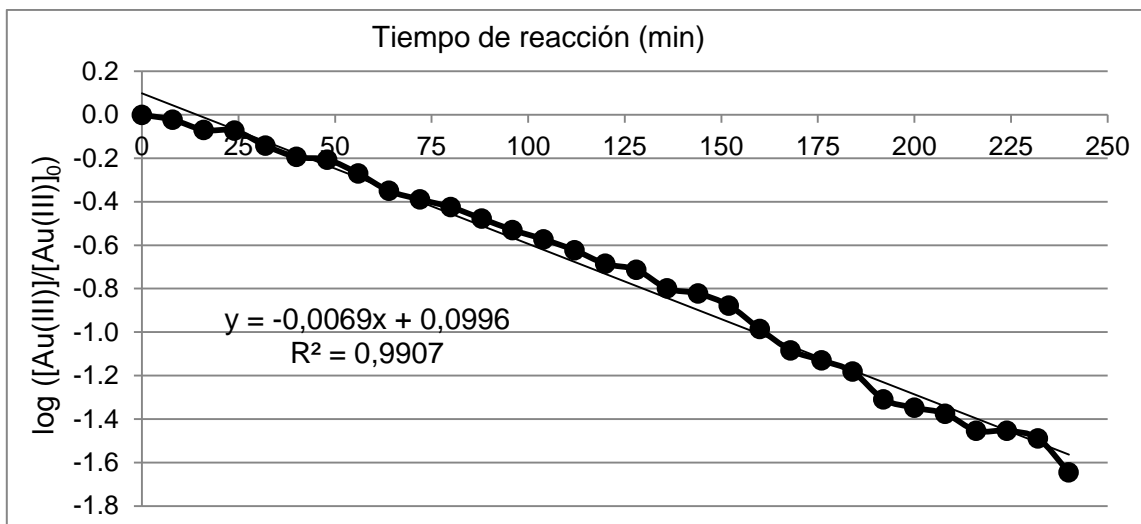


Gráfico 7. Datos graficados (tiempo de reacción (min) vs. $\log ([Au(III)]/[Au(III)]_0)$) correspondientes al transporte de Au (III) a través de la membrana polimérica de inclusión (PIM).

Los datos se encuentran en la tabla 23 del Anexo I. Al comparar los resultados de este gráfico con los de uno de orden cero, es posible concluir que la cinética de transporte es de primer orden ya que los valores obtenidos son mejores y se ajustan mejor a una tendencia lineal, además de concordar con la propuesta de mecanismo mencionada anteriormente.

Utilizando la ecuación de la recta del gráfico 3 es posible conocer el valor de la permeabilidad de la membrana preparada por la metodología propuesta, este valor es: 0.0069 cm/min. De acuerdo a los valores reportados para las PIM esta membrana tiene una permeabilidad aceptable, ya que los valores aproximados que debe tener es de 0.01 cm/min, por lo que se puede concluir que se encuentra dentro del rango aceptable de valores esperados, así como las características y comportamiento.

8. Caracterización de las AuNPs

Las AuNPs fueron caracterizadas por medio de la obtención de espectros vía espectrofotometría UV-Vis.

Esta técnica fue utilizada para cuantificar la degradación de las AuNPs contenidas en la disolución de recuperación, en este caso se hizo a través de los

valores de absorbancia correspondientes a los plasmones de cada una de las alícuotas analizadas. El programa para obtener los datos fue SpectraSuite, los cuales tuvieron un tratamiento en Origin.

La longitud reportada de los plasmones de las AuNPs es de 520-530 nm. Si las nanopartículas son esféricas se espera estabilidad de su parte, lo que se traduce en bandas bien definidas sin presencia de decaimientos ni de corrimientos del máximo. Al haber realizado el tratamiento de datos de cada una de las alícuotas, éstas se analizarán de acuerdo a las gráficas obtenidas así como con las tablas auxiliares. Los datos son:

8.1 Tiempo de reacción: 0 minutos

Esta alícuota representa el inicio de la reacción, debido a que no ha pasado tiempo de agitación la apariencia de las disoluciones contenidas en la celda no han tenido un cambio ni de composición ni de coloración. El gráfico obtenido al haber realizado el tratamiento de datos es el siguiente:

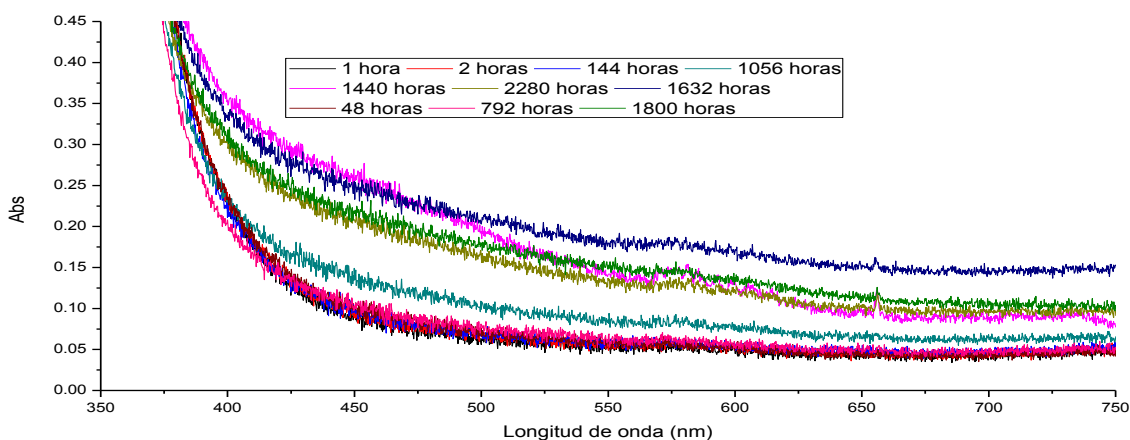


Gráfico 8. Gráfico correspondiente a la alícuota tomada al $t=0$ minutos.

Al saber que la longitud de onda de las AuNPs es de aproximadamente 520 nm y al observar que no hay una banda clara en ese valor, de hecho no hay nodo alguno en este gráfico, se puede constatar que no ha comenzado el proceso de nucleación; algo que lo confirma es que el porcentaje de analito transportado en este momento es 0 %, por lo que no hay materia prima para que haya

comenzado. Los valores de absorbancia no serán analizados debido al comportamiento de las AuNPs.

Este gráfico al no ser útil para estimar la longitud de onda ni tamaño de partícula debido a su naturaleza y comportamiento cumple el papel de “blanco”, ya que las siguientes alícuotas tuvieron un cambio de longitud de onda además de ya contener AuNPs.

8.2 Tiempo de reacción: 8 minutos

El gráfico obtenido después del tratamiento de datos utilizando el programa Origin es el siguiente:

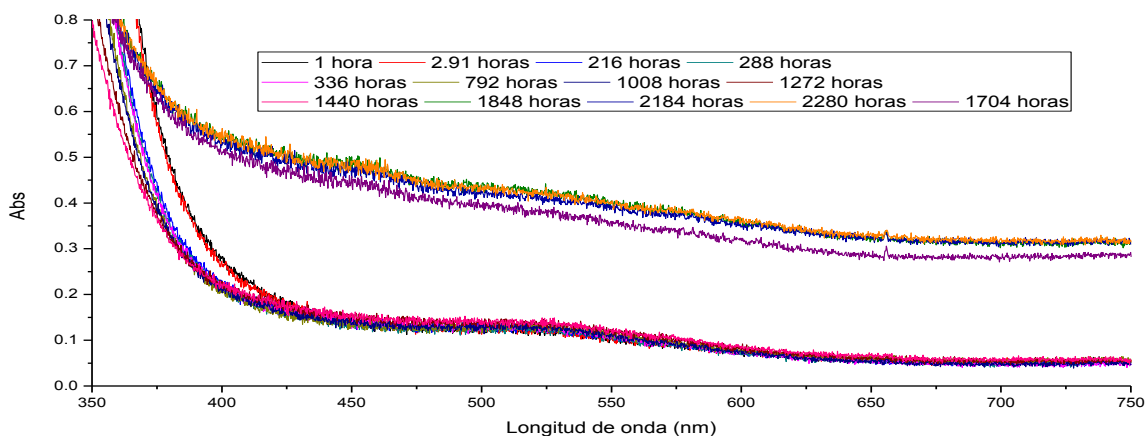


Gráfico 9. Gráfico correspondiente a la alícuota tomada al $t=8$ minutos.

El aspecto físico de la disolución de alimentación fue de un tono amarillo más claro que el de la alícuota anterior y la de recuperación cambió a naranja, lo que implica que ya se está llevando a cabo la nucleación después de la reducción correspondiente, de hecho, la nucleación comenzó en el minuto 5:30, que puede ser apreciado en la figura 15c.

En este gráfico hay dos tendencias dentro de las líneas: una que va desde 1 hora-1056 horas transcurridas desde el fin de la reacción en la que a pesar de tener un valor mayor de absorbancia no se presentan plasmones; la otra tendencia se presenta desde 1140-2280 horas después del fin de la reacción en la que la absorbancia tiene valores muy bajos. Sin embargo es posible observar una muy pequeña banda que tiene un valor de longitud de onda de

aproximadamente 525 nm. El rango es de 500-550 nm para que mantenga tanto el tamaño como la forma esférica.

La razón por la cual se dan estas dos tendencias se puede deber al tiempo que han tenido de reposo así como una concentración remanente del reductor que pudo haber logrado la reducción del resto del Au (III) que estaba contenido en la reacción, al no haber agitación continua como se dio en la reacción, la velocidad disminuyó considerablemente.

A pesar de haber comenzado la nucleación, la relación AuNPs/agente reductor es muy pequeña por lo que pudo haber afectado la naturaleza y comportamiento de las AuNPs. Además, el porcentaje de analito transportado todavía es bajo (5,14%).

Al no haber un cambio en la longitud de onda ni el ancho del plasmón nos muestra que a pesar de ser poco visible siguen manteniendo su estabilidad y no hay interacción entre partículas.

A partir del análisis de las tendencias se realizó un nuevo gráfico en el que se muestran los valores de la segunda para poder entender de manera más clara el comportamiento y naturaleza de las nanopartículas en el momento de las lecturas:

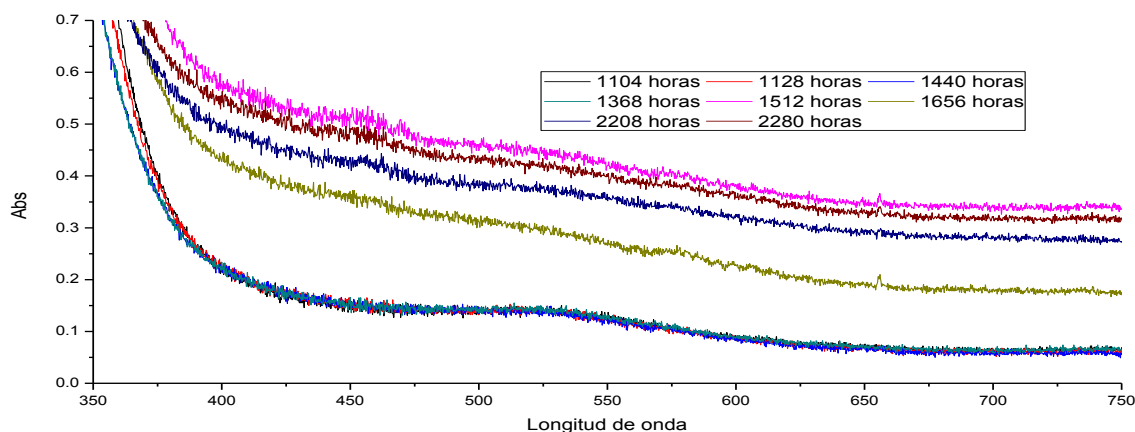


Gráfico 10. Datos correspondientes a las lecturas tomadas desde la hora 1104-2280 de la alícuota tomada a los 8 minutos del inicio de la reacción.

Con el gráfico 10 es posible dilucidar otras dos tendencias: la superior, en la que no hay una banda determinada ni presencia de plasmón y la inferior, donde

hay presencia de plasmón, que aunque sea de absorbancia baja ya es posible observar una longitud de onda de aproximadamente 525 nm. Este comportamiento mencionado anteriormente se asemeja al esperado de las AuNPs.

Lo curioso de la observación anterior es que las lecturas que muestran estabilidad son de 1104-1440 horas desde el fin de la reacción, lo cual indica que hay un periodo de tiempo intermedio en el que se llevó a cabo la nucleación después de un periodo largo en el que no hubo ni nucleación ni difusión, para después seguir con el mecanismo. Estos gráficos y análisis explican porque este tiempo de reacción no muestra estabilidad alguna.

Como última instancia se hizo un último gráfico (Gráfico11) en el que se tomaron los datos de las lecturas que mostraron el comportamiento esperado.

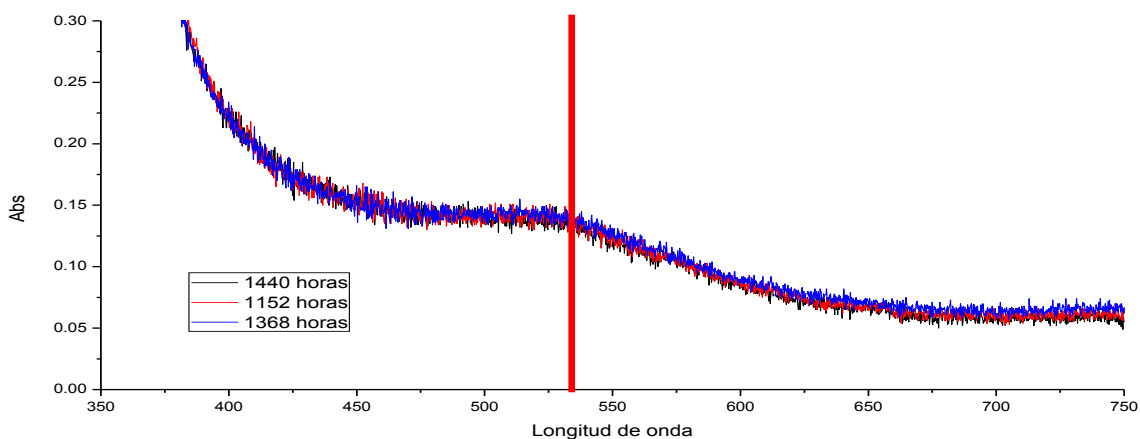


Gráfico 11. Valores y bandas correspondientes a los tiempos desde el fin de la reacción 1104-1440 horas de la alícuota correspondiente a los 8 minutos desde el inicio de reacción.

Al observar el gráfico 11 se puede concluir que los tiempos mencionados anteriormente mantienen los mismos valores tanto de longitud de onda como de absorbancias, es decir, mantienen la estabilidad; a pesar de no ser una banda que tenga un comportamiento de campana de Gauss, es decir, de plasmón, pero es claro ver que tiene el comportamiento deseado para su posterior análisis.

8.3 Tiempo de reacción: 16 minutos

El gráfico obtenido después de hacer el tratamiento de datos es el siguiente:

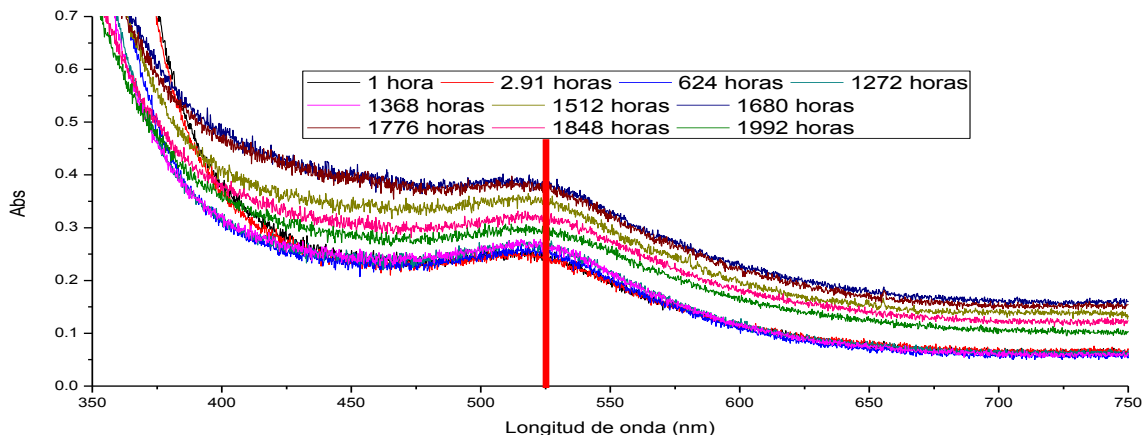


Gráfico 12. Gráfico correspondiente a la alícuota tomada al $t= 16$ minutos.

El gráfico 12 es muy distinto a los gráficos 8 y 9, ya que a pesar de que el 8 tiene una sola tendencia y el 9 dos, en las que hay presentes decaimientos, no hay un comportamiento similar o igual en todas las lecturas registradas que puedan ser útiles para poder estimar la longitud de onda máxima. En este momento el porcentaje de analito transportado es de 14,9%, no hay cambios de máximos ni de absorbancia máxima o decaimientos por lo que puede ser considerado como el mejor tiempo de reacción para estudiar el comportamiento de las AuNPs, así como la alícuota tomada a los 24 minutos.

De acuerdo a lo anterior, es posible observar que cada una de las lecturas registradas tiene el mismo comportamiento y que no hay cambios en los plasmones, esto indica que la naturaleza y comportamiento de las AuNPs en este punto son óptimos.

Es importante hacer notar que no hay ningún tipo de decaimiento, lo que confirma que en este tiempo de reacción está todavía la etapa de nucleación. Los valores aproximados de absorbancia son de 0,3 con una longitud de onda de 515 nm aproximadamente, hay variaciones en cuanto a las lecturas pero no son significativas.

Estudios previos muestran que las AuNPs que tienen un máximo aproximado de 530 nm tienen un tamaño de partícula de 5-20 nm, por lo que es posible confirmar que son similares a las reportadas⁵⁰.

8.4 Tiempo de reacción: 24 minutos

El gráfico resultante del tratamiento de datos es el siguiente:

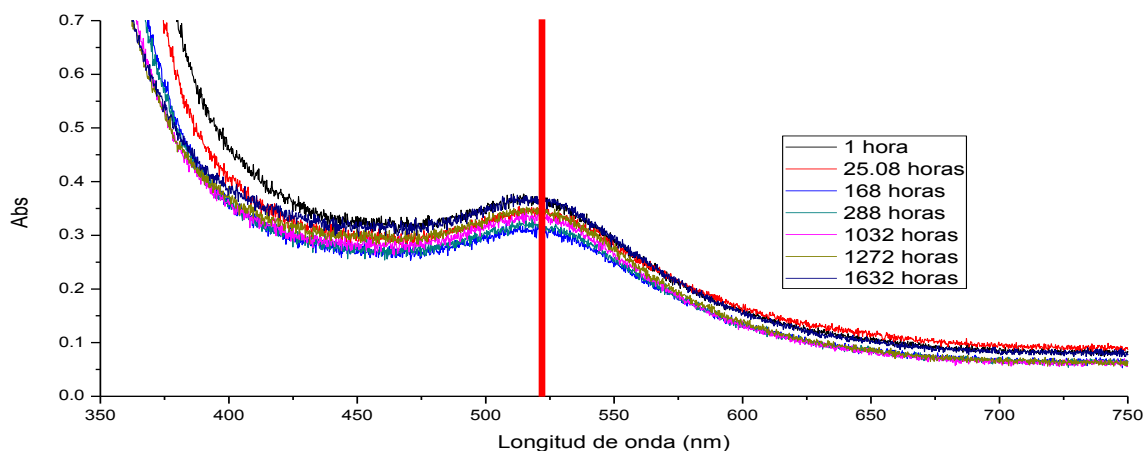


Gráfico 13. Gráfico correspondiente a la alícuota tomada al $t=24$ minutos.

Así como en el apartado anterior, es posible ver una banda que es estable, ya que no hay cambios importantes de máximos ni de absorbancias; el porcentaje de analito transportado en este momento es de 15,6%, que es muy similar al valor reportado para la alícuota tomada a los 16 minutos de la reacción, por lo que se puede considerar este rango de tiempo para un análisis exhaustivo, utilizándolas como muestras representativas. Los rangos aproximados de valores de absorbancia son de 0,343 con una longitud de onda de máxima absorción de 520 nm aproximadamente.

La diferencia que podría existir con respecto al gráfico 8 es el valor de absorbancia máxima, pero al tener las mismas características es posible confirmar que continúa la fase de nucleación sin presentar decaimientos, además de poseer una gran estabilidad considerando el rango de lecturas que corresponden desde la primera hora desde el fin de la reacción hasta 2270 horas después.

8.5 Tiempo de reacción: 32 minutos

El gráfico resultante del tratamiento de datos es el siguiente:

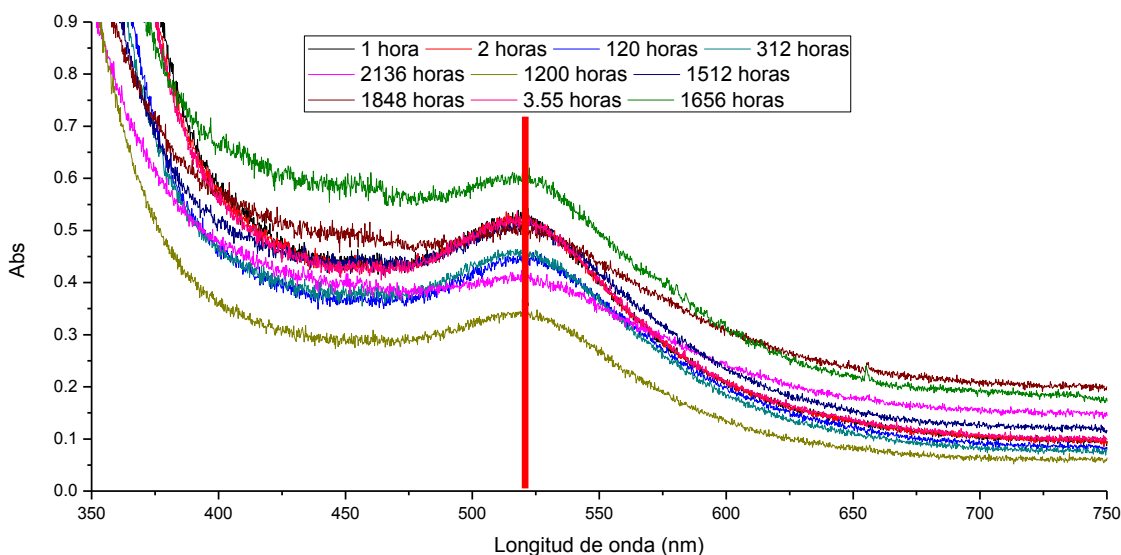


Gráfico 14. Gráfico correspondiente a la alícuota tomada al $t=32$ minutos.

El gráfico 14 presenta el mismo comportamiento que los gráficos 12 y 13, sin embargo, tiene dos lecturas que salen del promedio, estas corresponden a los tiempos después del fin de la reacción de 1200 y 1656 horas. Los valores aproximados de absorbancia máxima que salen de la media a pesar de tener diferentes valores de Abs (0,32 y 0,57, correspondientemente), presentan el mismo máximo (520 nm aproximadamente) por lo que es importante señalar que es muy posible que tengan el mismo tamaño de partícula; éstos pueden deberse a que se está llevando a cabo la transición entre la nucleación y la difusión y crecimiento de las AuNPs. El valor promedio de Abs es de 0,44. En este tiempo de reacción el porcentaje de analito transportado es de 27,9%, que es muy superior a los mencionados en los incisos anteriores, y en el cual ya no presenta el mismo comportamiento el gráfico; esto confirma que el rango de transporte de 14,9-15,6% tiene los mejores resultados y considerarlos para un análisis individual sería idóneo.

8.6 Tiempo de reacción: 40 minutos

El gráfico resultante del tratamiento de datos es el siguiente:

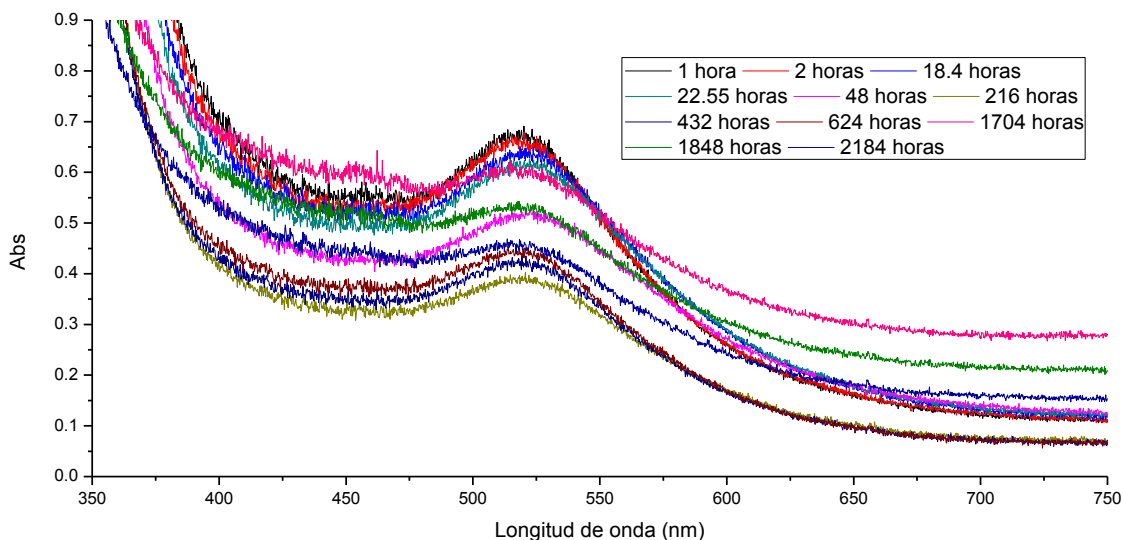


Gráfico 15. Gráfico correspondiente a la alícuota tomada al t= 40 minutos.

Como se explicó previamente, la nucleación se llevó a cabo del minuto 0 al minuto 48 de la reacción, por lo que al llegar al punto de transición se espera que existan decaimientos e irregularidades en las lecturas, como sucedió con las lecturas correspondientes al gráfico 15; aunado a las observaciones previas el valor de analito transportado en este tiempo de reacción es de 36,0% por lo que la concentración del agente reductor ya debe ser mucho menor y, por ende, la relación entre éste y el analito de igual manera, esto puede explicar el comportamiento. De acuerdo a lo mencionado, se puede dividir en tres gráficos nuevos o tendencias:

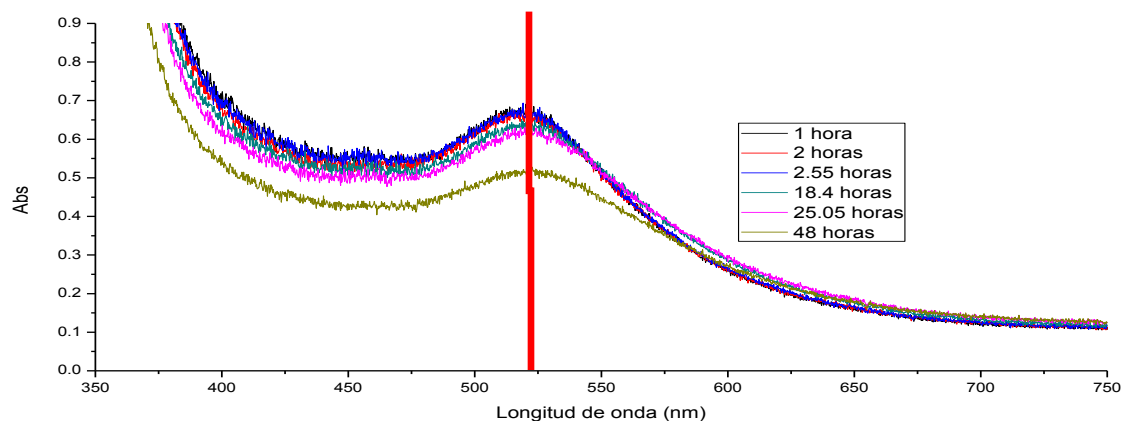


Gráfico 16. Gráfico correspondiente a los tiempos desde el fin de reacción 1-48 horas perteneciente a la alícuota tomada a los 40 minutos de reacción.

A pesar de tener una banda que sale del promedio, no es tanta la diferencia de valores de absorbancia reportados ya que en el rango de longitudes de onda de 500-550 nm los valores promedio son 0,492-0,526, mientras que el valor promedio de la otra banda es de 0,442 por lo que no es una diferencia significativa. También fue considerado esto como la primera división del gráfico original ya que no hay variación de máximo, cosa que sí sucede con los siguientes gráficos, que se encuentra aproximadamente en 520-525 nm en este caso.

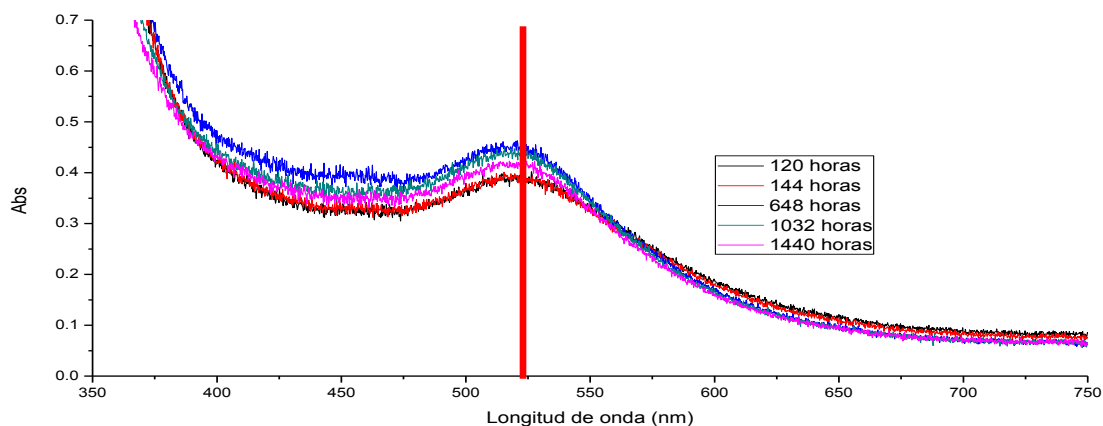


Gráfico 17. Gráfico correspondiente a los tiempos desde el fin de reacción 120-1656 horas perteneciente a la alícuota tomada a los 40 minutos de reacción.

El siguiente bloque presenta el mismo máximo que el gráfico 16, sin embargo, los valores de absorbancia varían (0,373-0,417), esto se puede deber a la transición entre la nucleación y la difusión y crecimiento.

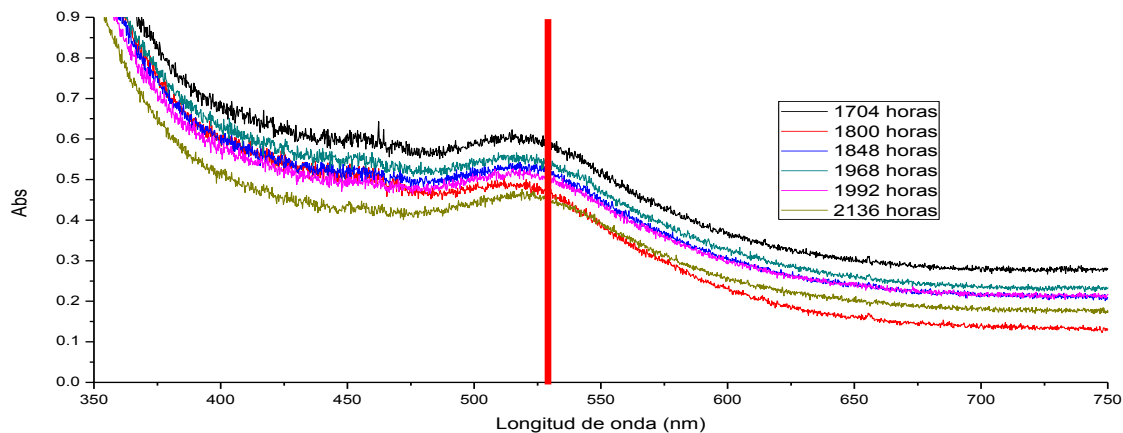


Gráfico 18. Gráfico correspondiente a los tiempos desde el fin de reacción 1680-2280 horas perteneciente a la alícuota tomada a los 40 minutos de reacción.

Los gráficos 16 y 17 presentaban diferentes valores de absorbancia pero valores similares de máximos, sin embargo en el gráfico 18 hay un corrimiento del máximo que representa cambio en tamaño y estructura de las AuNPs, en este caso son minoría, en los siguientes apartados se verá que esto es cada vez más evidente. El valor aproximado del máximo de este gráfico es de 530 nm.

8.7 Tiempo de reacción: 48 minutos

El gráfico resultante del tratamiento de datos es el siguiente:

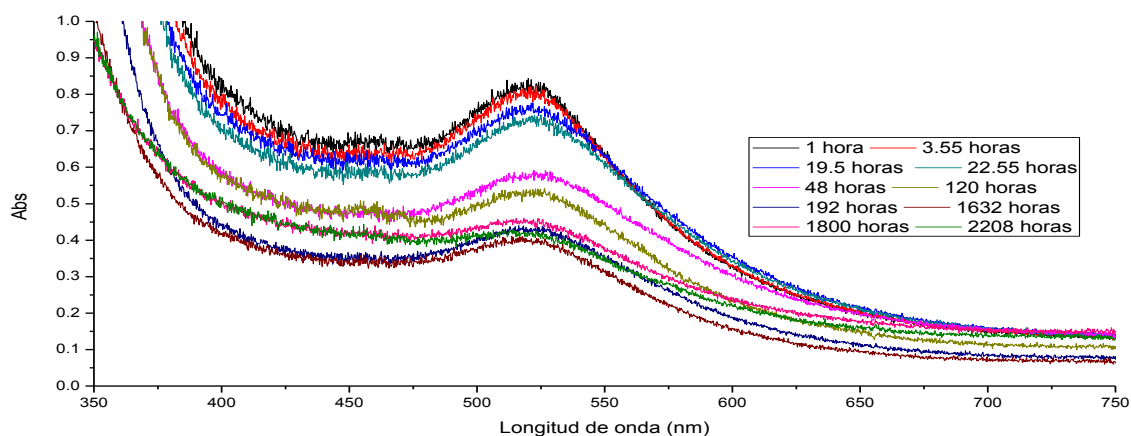


Gráfico 19. Gráfico correspondiente a la alícuota tomada al t= 48 minutos.

Como se predijo en la alícuota correspondiente a los 40 minutos de reacción, al estar más cerca de la transición del mecanismo debe haber irregularidades y diferencias claras entre los tiempos de las lecturas, como ocurrió en este caso. El porcentaje de analito transportado es de 37,8%, que es muy similar al obtenido en el tiempo de reacción 40 minutos.

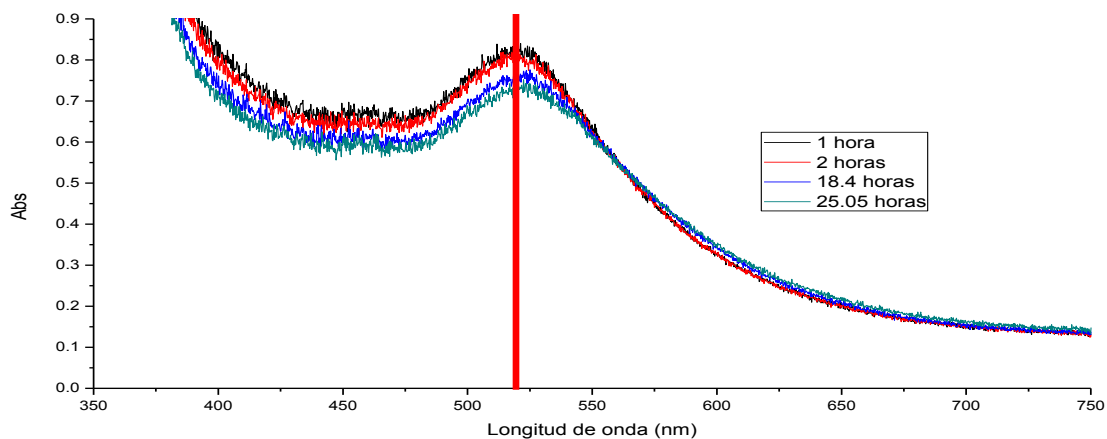


Gráfico 20. Gráfico correspondiente a las bandas de 1 hora-25,05 horas al término de la reacción de la alícuota de 48 minutos.

Esta sección se eligió porque presentan valores de absorbancia similares, ya que los demás valores son muy distintos y no podrían estar dentro de la media. Dentro del rango de 500-550 nm se encuentran valores promedio de absorbancia de 0,6935-0,766. La longitud de onda máxima está aproximadamente en 515 nm.

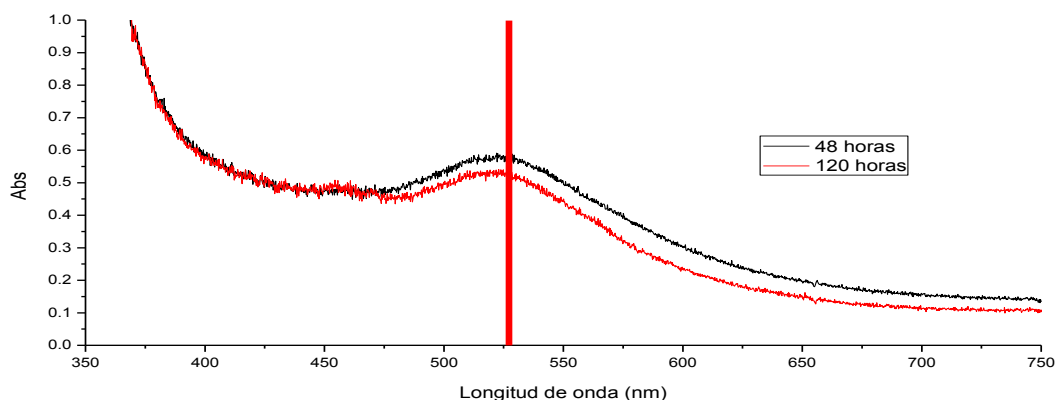


Gráfico 21. Gráfico correspondiente a las bandas de 48 y 120 horas al término de la reacción de la alícuota de 48 minutos.

En esta sección se encuentran solo dos bandas, se eligió así porque presentan valores de longitud de onda máxima probablemente similar a la del gráfico 20 pero las absorbancias son muy diferentes; además se diferenció de las bandas del gráfico 19 ya que a pesar de presentar absorbancias similares hay un corrimiento del máximo en el gráfico 20. Las absorbancias están alrededor de 0,5039-0,5549 y el valor aproximado de la longitud de onda máxima es 520-525 nm.

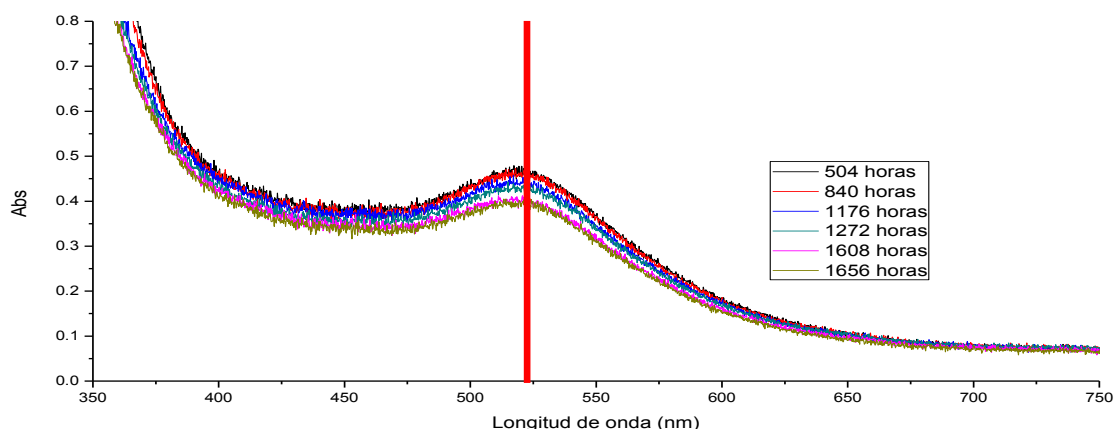


Gráfico 22. Gráfico correspondiente a las bandas de 144-2280 horas al término de la reacción de la alícuota de 48 minutos.

Como se mencionó previamente, esta sección presenta valores similares de absorbancias pero hay un cambio en el máximo, que se encuentra aproximadamente en 515-520 nm. Son claros el decaimiento las bandas no tan definidas como en los gráficos 20 y 21. Los valores aproximados de absorbancia son 0,3684-0,4515. Lo que se espera para los siguientes tiempos de reacción son decaimientos cada vez más claros, inclusive la pérdida de plasmones.

8.8 Tiempo de reacción: 104 minutos

El gráfico resultante del tratamiento de datos es el siguiente:

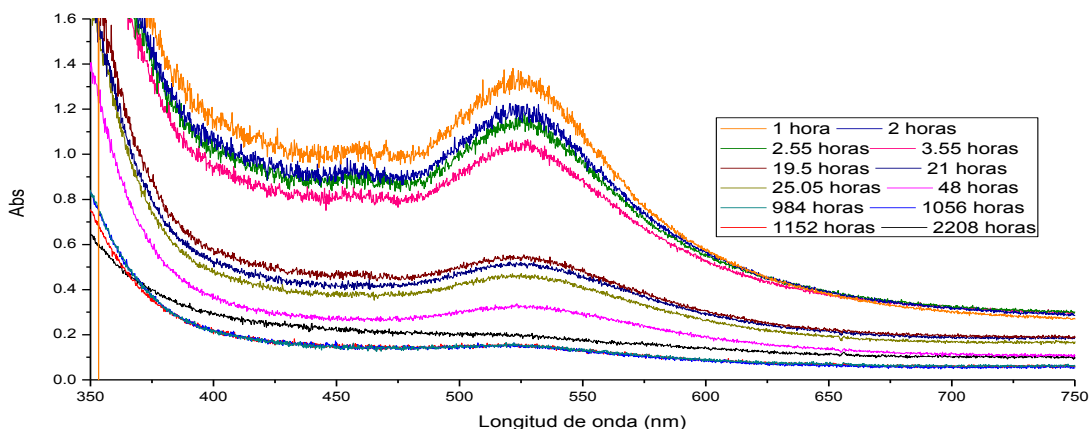


Gráfico 23. Gráfico correspondiente a la alícuota tomada al t= 104 minutos.

Como se supuso, en este apartado se obtuvo un gráfico que presenta decaimientos evidentes, así como cambios de valores de absorbancias y máximos, lo cual facilita la división para comprender mejor la transición entre la fase de nucleación y la de difusión y crecimiento.

El porcentaje de analito transportado es de 73,3%, por lo que se puede concluir que al cambiar la relación agente reductor/analito los valores de absorbancia y los máximos de manera tan clara y significativa, así como los decaimientos están más claros y justificados los resultados presentados.

En este caso se hicieron 4 gráficos:

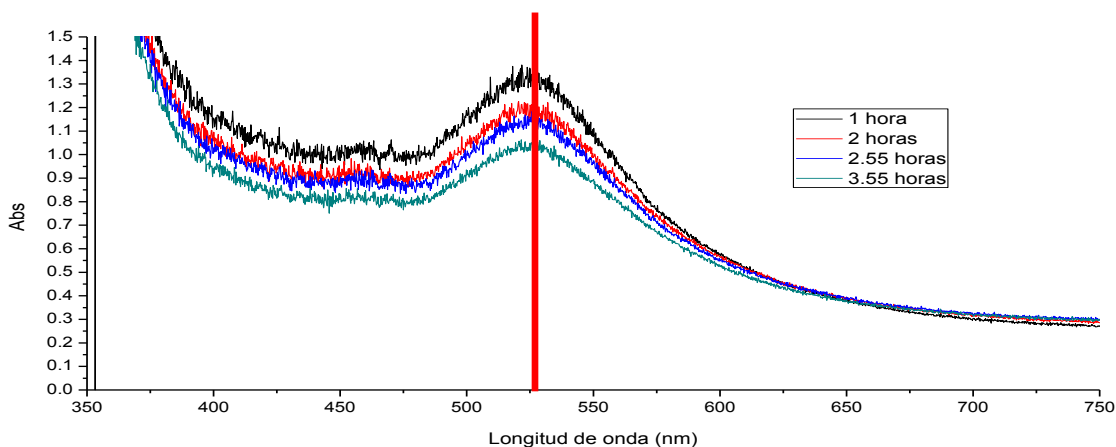


Gráfico 24. Gráfico correspondiente a las bandas de 1-3,55 horas al término de la reacción de la alícuota de 104 minutos

En esta primera sección se puede observar una banda definida con valores de absorbancia muy similares, el valor aproximado del máximo es de 520 nm; a pesar de haber diferencias en éstas, el comportamiento en cuanto a los máximos es muy similar. Los valores observados son muy altos en comparación con las otras secciones, además de cambios muy marcados de máximos y corrimientos.

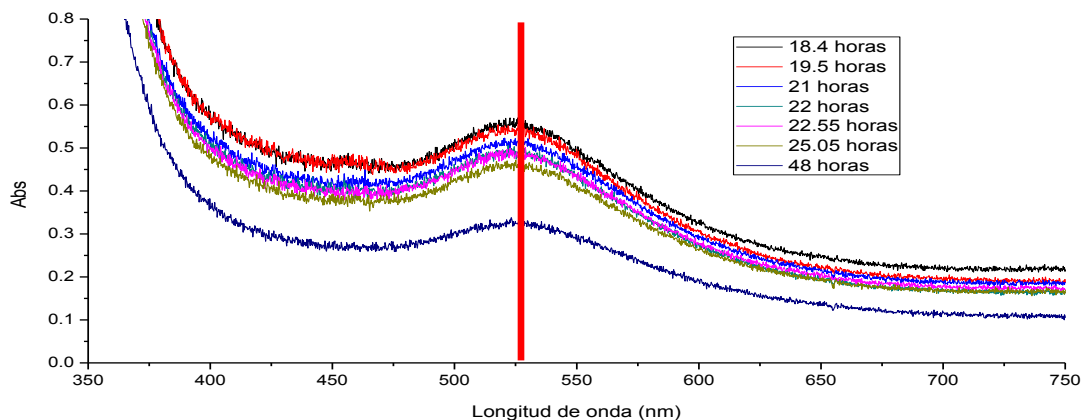


Gráfico 25. Gráfico correspondiente a las bandas de 18,4-48 horas al término de la reacción de la alícuota de 104 minutos.

En esta sección a pesar de que aparentemente hay dos secciones, hay solo una, ya que a pesar de presentar valores muy distintos de absorbancia máxima los valores de longitud de onda son iguales (525-530 nm), ya que en la siguiente sección hay decaimientos. Los valores aproximados son de 0,5, aunque en el tiempo después del fin de la reacción hay un valor aproximado de 0,3.

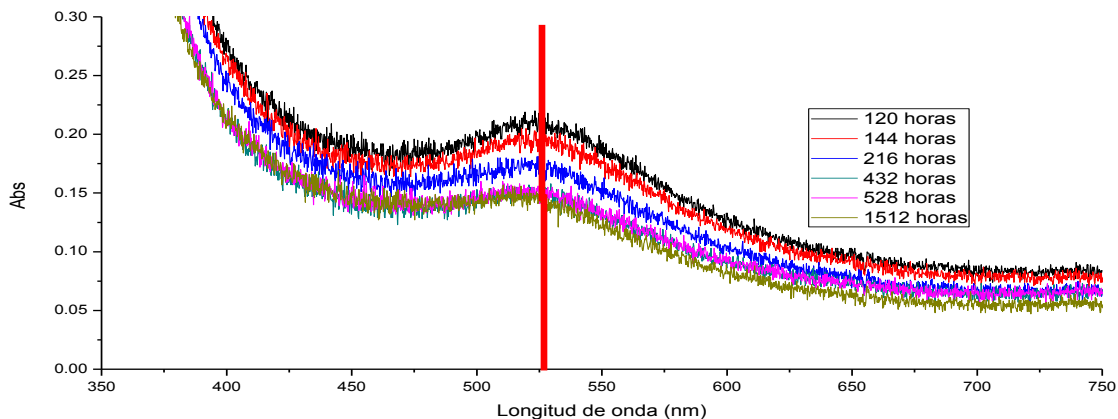


Gráfico 26. Gráfico correspondiente a las bandas de 120-1656 horas al término de la reacción de la alícuota de 104 minutos.

En el gráfico 34 es posible observar un decaimiento, aunque no hay corrimiento del máximo, el ancho de la banda aumentó de manera significativa y hay un decrecimiento de los valores de absorbancia, que se encuentran alrededor de 0,2.

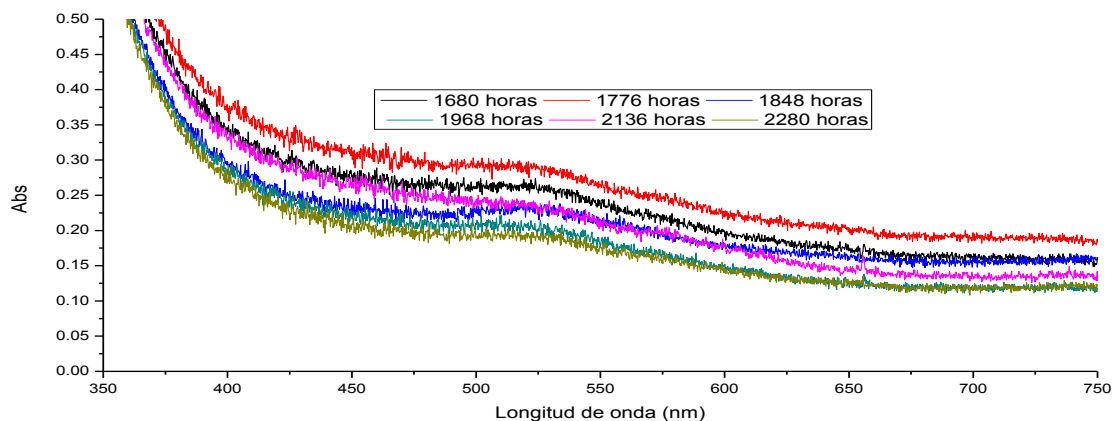


Gráfico 27. Gráfico correspondiente a las bandas de 1680-2280 horas al término de la reacción de la alícuota de 104 minutos.

La sección final de este tiempo de reacción corresponde a las últimas lecturas donde no se espera estabilidad, así como corrimientos e inclusive decaimientos claros. Todo esto se confirma con el conocimiento del tiempo de reacción que se encuentra en la etapa de difusión y crecimiento así como el porcentaje de analito transportado y la disminución de la relación agente reductor/analito.

8.9 Tiempo de reacción: 112 minutos

El gráfico resultante del tratamiento de datos es el siguiente:

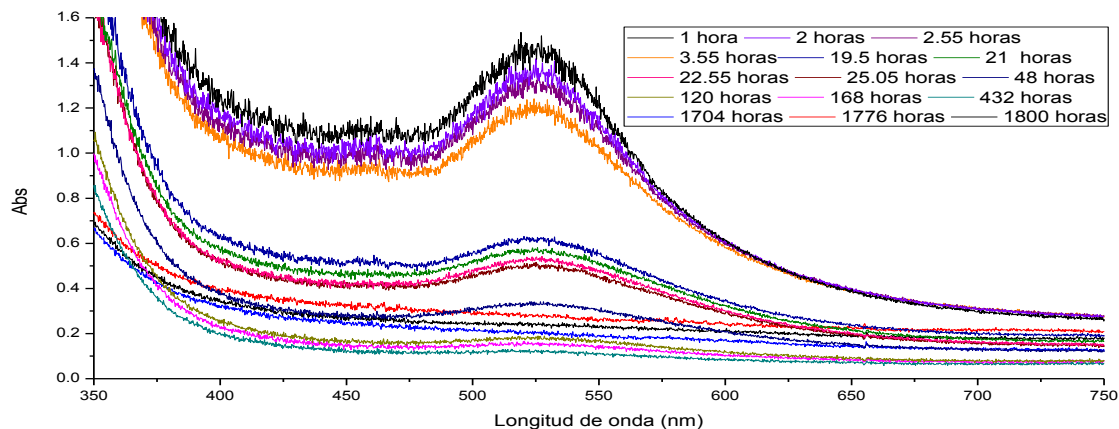


Gráfico 28. Gráfico correspondiente a la alícuota tomada al t= 112 minutos.

Los gráficos 31 y 36 presentan muchas similitudes: el comportamiento y cambios de máximos como de valores de absorbancia, corrimientos y decaimientos muy claros, a diferencia de otros gráficos. Éstas se deben al tiempo de toma de alícuota además de tener un porcentaje de analito transportado muy cercano, en este caso es de 76,2%, por lo que se esperaba un comportamiento muy similar si no es que igual. Como bien se supuso, al corresponder a la etapa de difusión y crecimiento el comportamiento presentado no es el esperado, por lo que la división de secciones sirve para distinguir todas las tendencias que hay dentro de un mismo tiempo de reacción y sus lecturas correspondientes.

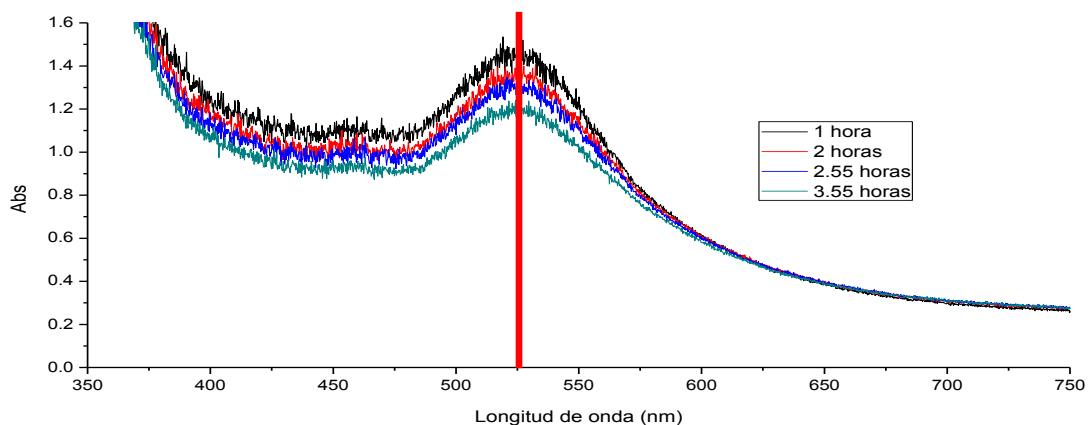


Gráfico 29. Gráfico correspondiente a las bandas de 1-3,55 horas al término de la reacción de la alícuota de 112 minutos.

Como en el gráfico 20, las bandas corresponden a las primeras lecturas, y se espera que los valores máximos de longitud de onda y absorbancia se presenten en éstos, ya que se va perdiendo la estabilidad. El máximo se encuentra alrededor de 525-530 nm y la absorbancia en 1,3. La distinción de secciones con respecto al gráfico 26 se debe a la diferencia de valores,

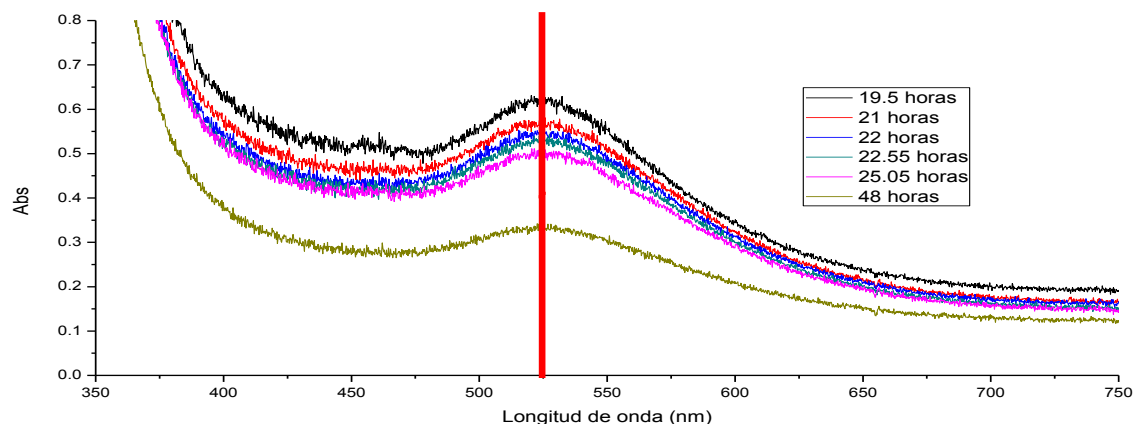


Gráfico 30. Gráfico correspondiente a las bandas de 18,4-48 horas al término de la reacción de la alícuota de 112 minutos.

El valor de longitud de onda máximo no cambió, sin embargo, los valores aproximados de absorbancia son de 0,6, con la excepción de la banda correspondiente a las 48 horas. Al igual que en el gráfico 33, decidió mantenerse esta banda ya que presenta el mismo máximo a pesar de tener un valor distinto, además de que en el gráfico 39 se presentan un corrimiento y decaimiento.

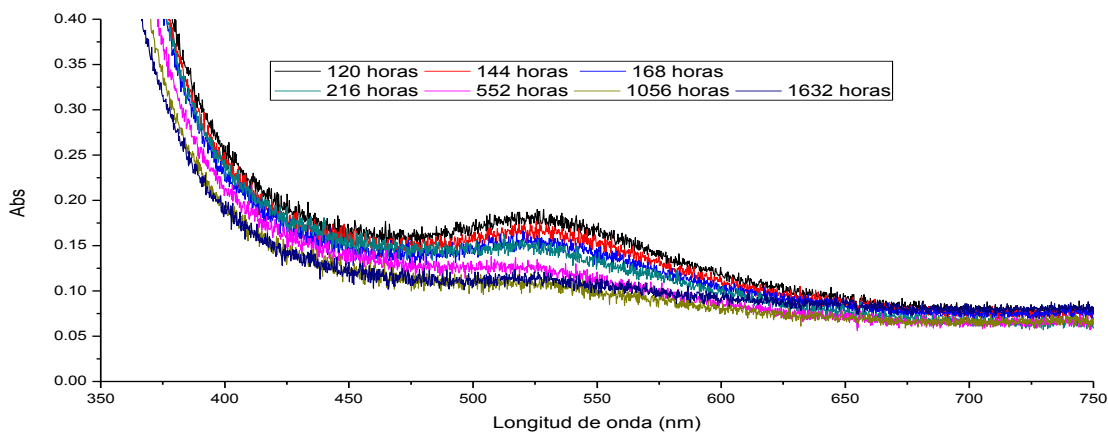


Gráfico 31. Gráfico correspondiente a las bandas de 120-1656 horas al término de la reacción de la alícuota de 112 minutos.

Como se puede observar, el decaimiento es tal que ya no es posible determinar ni el valor máximo de longitud de onda ni de absorbancia, aunque en el siguiente gráfico el cambio es aún más marcado.

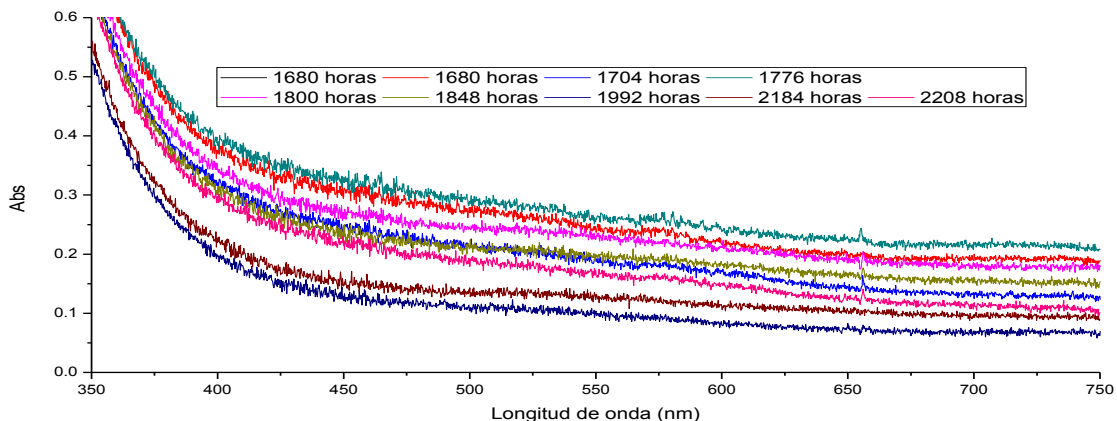


Gráfico 32. Gráfico correspondiente a las bandas de 1680-2280 horas al término de la reacción de la alícuota de 112 minutos.

En el gráfico 40 hay un decaimiento total, lo que confirma que se encuentra en la parte de mecanismo de difusión y crecimiento. Estas bandas corresponden a las últimas lecturas.

8.10 Tiempo de reacción: 160 minutos

El gráfico obtenido es el siguiente:

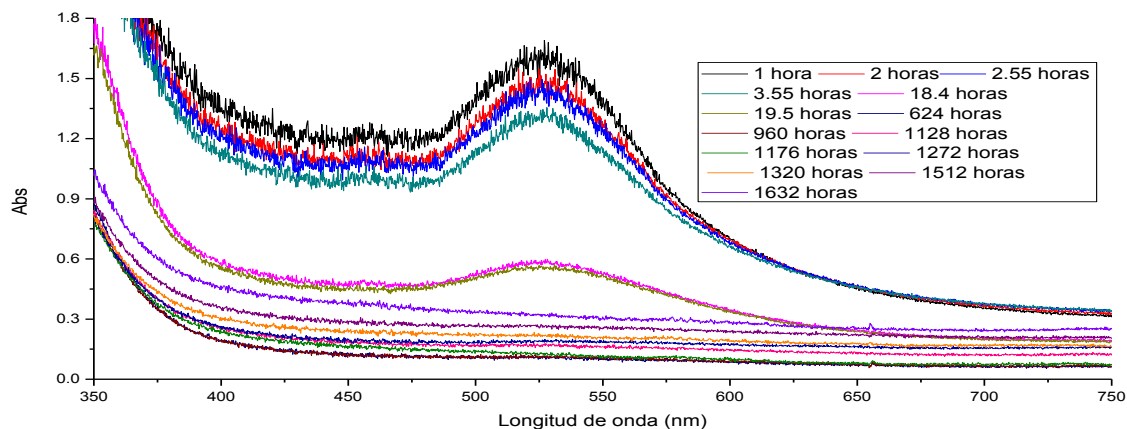


Gráfico 33. Gráfico correspondiente a la alícuota tomada al t= 160 minutos.

La alícuota tomada a los 160 minutos de reacción tiene secciones ya muy definidas, ya que está en la etapa de difusión y crecimiento, así como un cambio muy grande de la relación agente reductor/analito en comparación con el inicio de reacción. Al tener en consideración estas variables es importante decir que a pesar de ser analizada en este trabajo y ser considerada como ejemplo para explicar el mecanismo, no sería útil caracterizar las AuNPs. El porcentaje de analito transportado es de 89,7%, y a pesar de estar en el tiempo intermedio de reacción, ya que fueron 240 minutos, se encuentra ya en un transporte avanzado por lo que se esperan irregularidades en los valores y gráficos obtenidos debido al cambio en la relación agente reductor/analito. Las secciones correspondientes a este tipo de reacción son:

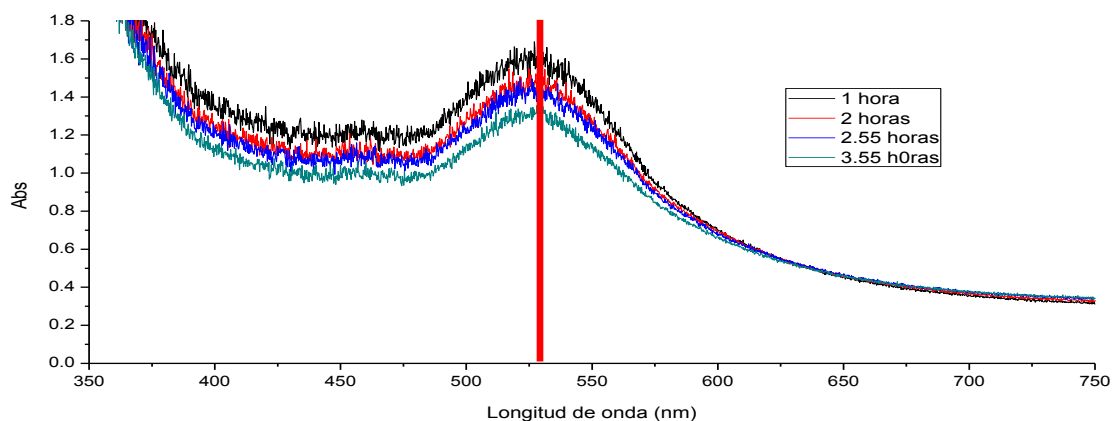


Gráfico 34. Gráfico correspondiente a las bandas de 1-3,55 horas al término de la reacción de la alícuota de 160 minutos.

El máximo se encuentra alrededor de 525-530 nm y la absorbancia en promedio se encuentra alrededor de 1,5. Estos valores son los de valores más altos y ese es el parámetro de diferenciación entre los gráficos 30 y 31, ya que no hay cambio de longitud de onda máxima.

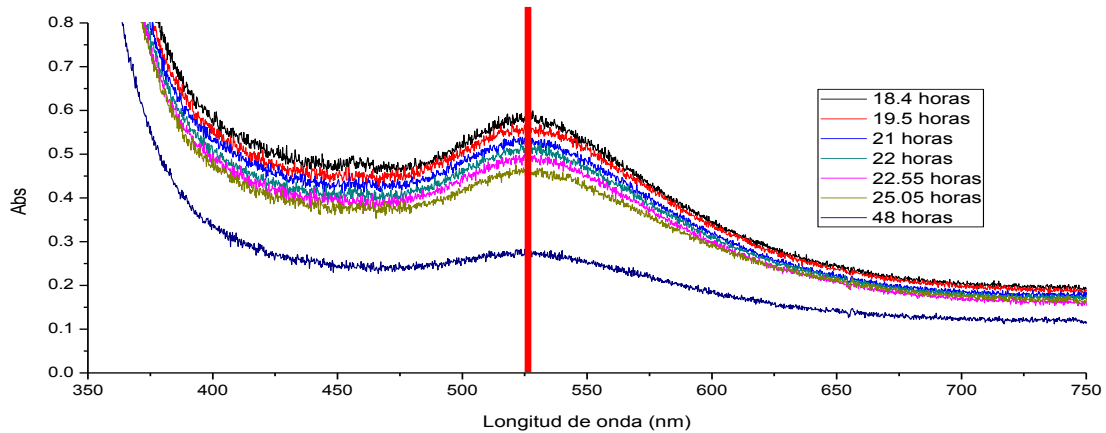


Gráfico 35. Gráfico correspondiente a las bandas de 18,4-48 horas al término de la reacción de la alícuota de 160 minutos.

Como se mencionó anteriormente, el valor máximo se encuentra entre 525-530 nm pero los valores de absorbancia promedios se encuentran alrededor de 0,5, con la excepción de la banda correspondiente a las 48 después del fin de la reacción.

Como en el gráfico 38, la misma explicación se da para la elección de la estancia de esta banda en vez de permanecer al gráfico 44.

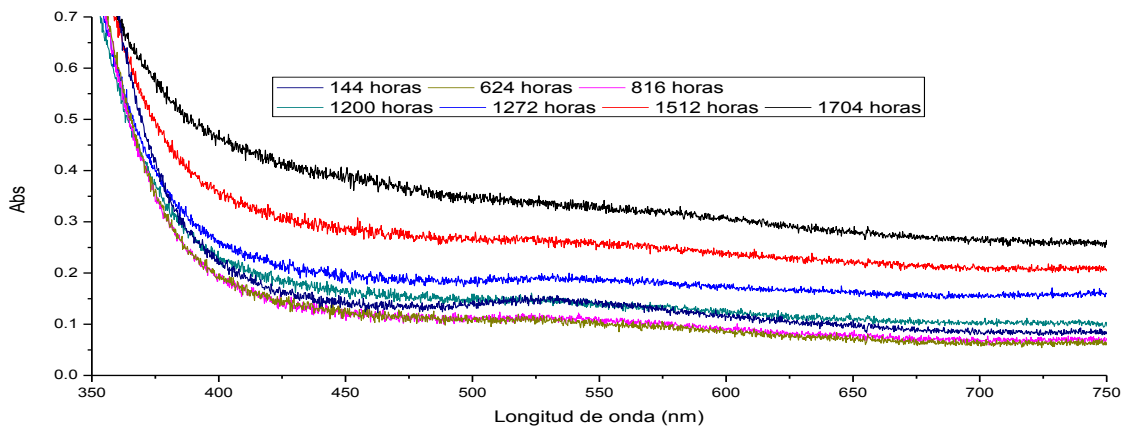


Gráfico 36. Gráfico correspondiente a las bandas de 120-2280 horas al término de la reacción de la alícuota de 160 minutos.

Desde las 120-2280 horas desde el fin de la reacción hay un decaimiento evidente y claro, es tal que ya no hay presencia de plasmón. Estos valores corresponden a los últimos tiempos y lecturas desde el fin de la reacción.

8.11 Tiempo de reacción: 176 minutos

El gráfico obtenido tras haber hecho el tratamiento de datos es el siguiente:

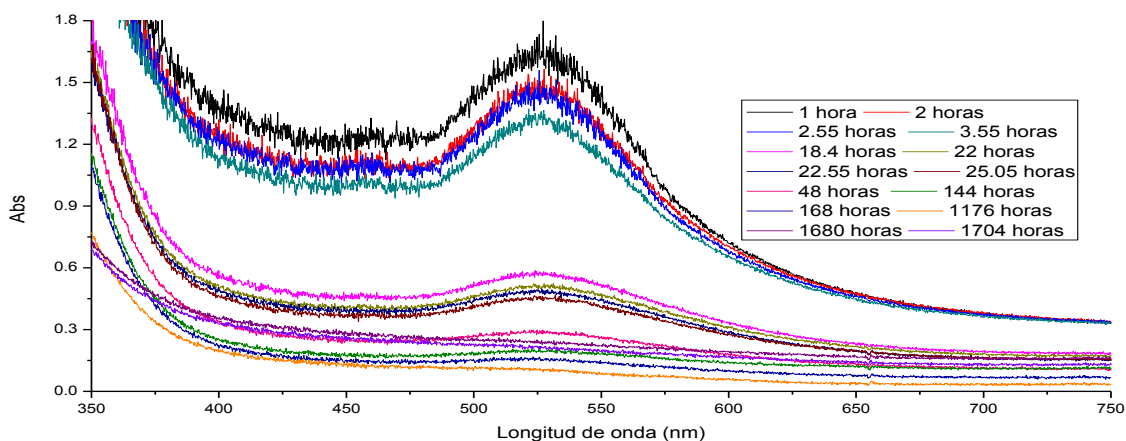


Gráfico 37. Gráfico correspondiente a la alícuota tomada al $t = 176$ minutos.

Se ha observado que al avanzar el tiempo de reacción ha sido más fácil diferenciar las tendencias o secciones que presentan cada uno de los gráficos obtenidos, en este caso han pasado 176 minutos y a pesar de ser 8 minutos más en comparación con el inciso j, es mucho más sencillo diseñar las secciones en este caso.

El porcentaje de analito transportado es de 92,6%, que es prácticamente la totalidad de éste, por lo que la relación agente reductor/analito es muy diferente a los valores que se podrían estimar de los tiempo de reacción analizados en este apartado, además de haber una diferencia de 2,9% en un lapso de 8 minutos, lo que indica que ya hay un equilibrio y que el remanente del analito que se transportará se logrará hacer en lapsos de tiempo prolongados.

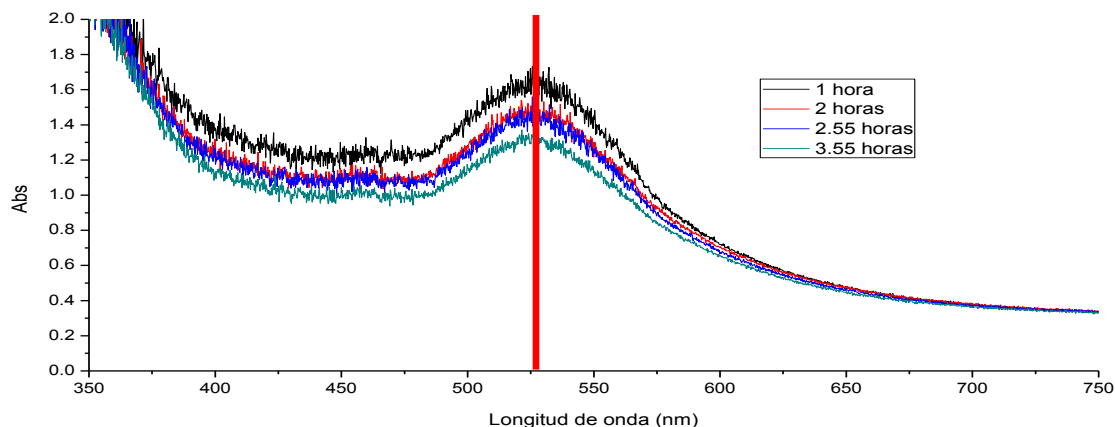


Gráfico 38. Gráfico correspondiente a las bandas de 1-3,55 horas al término de la reacción de la alícuota de 176 minutos.

El gráfico 46 muestra lo mismo que han mostrado los gráficos 32, 37 y 42: las bandas correspondientes a los tiempos desde el fin de la reacción 1-3,55 presentan absorbancias muy altas (en comparación con las correspondientes a los demás tiempos desde el fin de reacción) y un máximo de aproximadamente 525-530 nm.

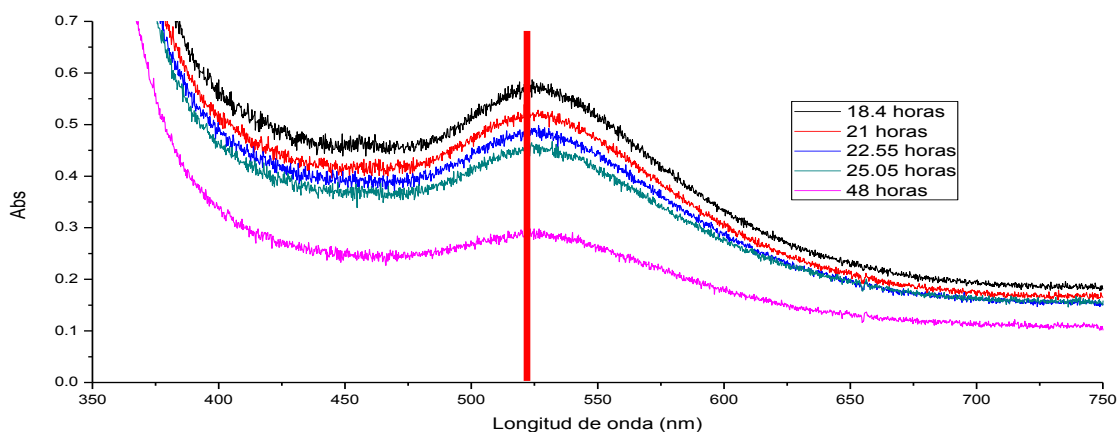


Gráfico 39. Gráfico correspondiente a las bandas de 18,4-48 horas al término de la reacción de la alícuota de 176 minutos.

Así como el gráfico 46 presentaba similitudes con otros, éste las presenta con los gráficos 33,38 y 43, tienen las mismas características: el mismo máximo que el gráfico correspondiente a los tiempos 1-3,55 pero valores absorbancia distintos, así como una banda que se sale de la media.

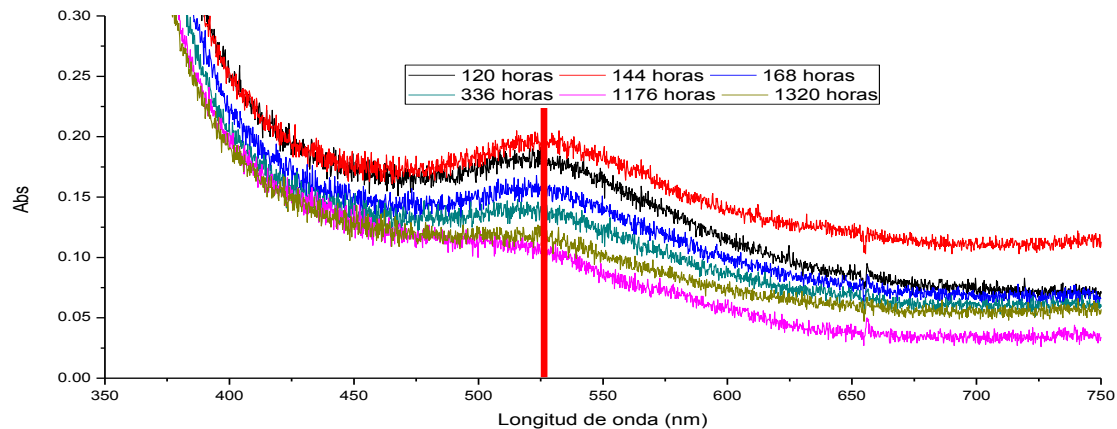


Gráfico 40. Gráfico correspondiente a las bandas de 120-1656 horas al término de la reacción de la alícuota de 176 minutos.

En este gráfico es posible observar un corrimiento del máximo que corresponde a 530-535 nm aproximadamente, además de un decaimiento claro con el que es ya difícil estimar la absorbancia correspondiente.

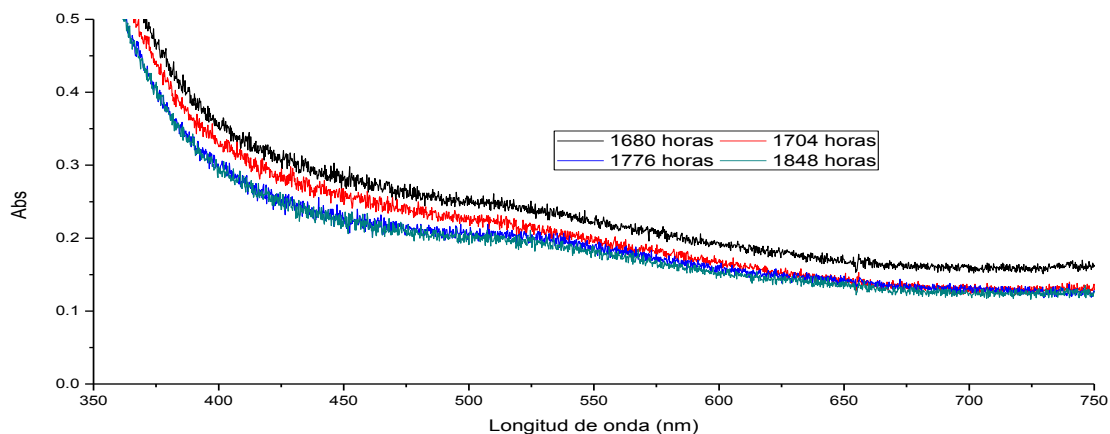


Gráfico 41. Gráfico correspondiente a las bandas de 1680-2280 horas al término de la reacción de la alícuota de 176 minutos.

Este gráfico ya no puede ser analizado, ya que además de tener un corrimiento no tiene un máximo que pueda ser determinado, en este caso el decaimiento puede considerarse total

8.12 Tiempo de reacción: 240 minutos

El gráfico obtenido tras haber hecho el tratamiento de datos es el siguiente:

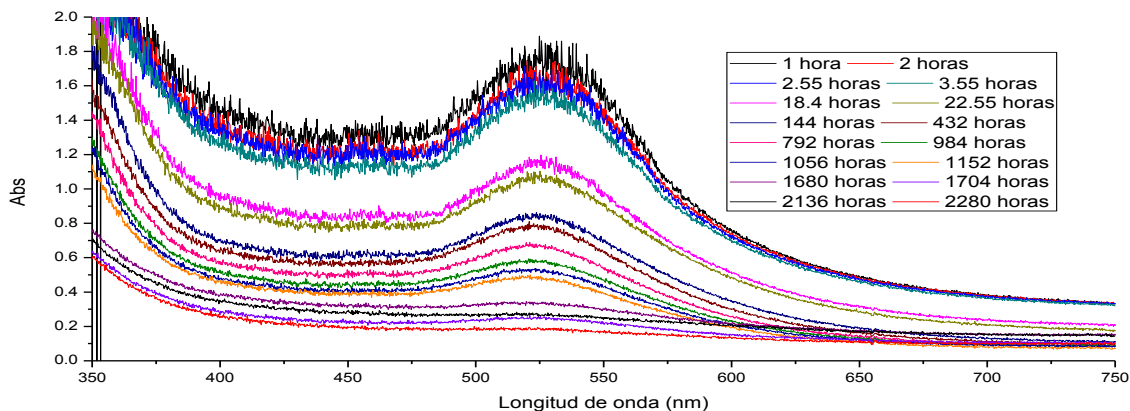


Gráfico 42. Gráfico correspondiente a la alícuota tomada al t= 240 minutos.

El porcentaje de analito transportado correspondiente a este inciso es de 97,7%, que se puede considerarse como totalmente transportado ya que el remanente es menor al 3%. Este tiempo corresponde al fin de la reacción, y tiene un comportamiento distinto al de los tiempos de reacción anteriores, en el que la concentración remanente del agente reductor ya no cumplirá esa función si no que ahora, junto con el PEG, será estabilizador de las AuNPs¹³.

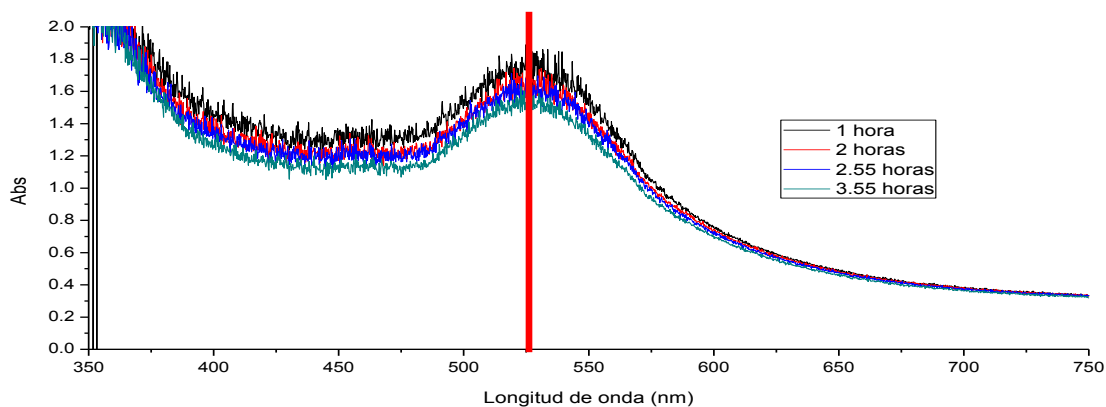


Gráfico 43. Gráfico correspondiente a las bandas de 1-3,55 horas al término de la reacción de la alícuota de 240 minutos.

Este gráfico presenta el mismo comportamiento que los gráficos 32, 37, 42 y 46; el haber notado todas estas similitudes nos lleva a concluir que los mejores tiempos desde el fin de la reacción para ser analizados son de 1-3,55 horas, ya que al presentar siempre las mismas bandas y valores nos confirma la estabilidad,

proporcionada por el PEG, y la seguridad de considerarlas para análisis posteriores o, inclusive, específicos.

El máximo se encuentra en 525-530 nm.

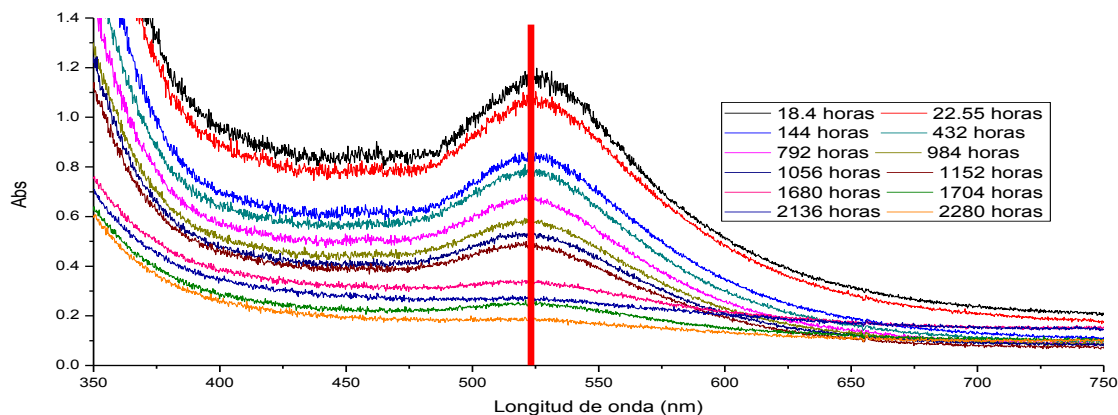


Gráfico 44. Gráfico correspondiente a las bandas de 18,4-1632 horas al término de la reacción de la alícuota de 240 minutos.

A diferencia de la segunda sección presentada en los incisos anteriores, en este inciso el decaimiento se dio desde lecturas tempranas desde el fin de la reacción, esto se debe al porcentaje de analito transportado así como la relación agente reductor/analito, pero principalmente al porcentaje de analito transportado.

El máximo se encuentra en 525-535 nm, sin embargo hay un ensanchamiento de las bandas y, en las últimas lecturas, ya no hay presencia de plasmones.

9. pH

El pH fue una de las variables más importantes a considerar y monitorear durante toda la metodología propuesta, los momentos donde fue de vital importancia fue:

- Preparación de las disoluciones de alimentación y recuperación al agregar ácidos o bases según fuera necesario para llegar al pH deseado.
- Monitoreo de pH en las dos disoluciones al inicio y final de la reacción.
- Monitoreo de cada una de las alícuotas tomadas correspondientes a los tiempos de reacción, de cada una de las lecturas.

d. Análisis de las disoluciones por separado así como en conjunto al comprobar que la reacción se llevó a cabo de manera óptima.

De acuerdo a los incisos mencionados previamente, se ahondará en cada uno de los temas justificando porque eran necesarios valores de pH tan específico.

9.1 Condiciones de trabajo de las disoluciones de alimentación y recuperación.

Los valores correspondientes al pH de las disoluciones cuando fueron preparadas son:

Tabla 18. Valores de pH de cada una de las disoluciones y los reactivos responsables de este.

Disolución	Valor de pH	Reactivo responsable de dicho valor
Alimentación	1,38	$\text{HAuCl}_4 \cdot \text{HCl}$ HCl
Recuperación	12,84	$\text{Na}_3\text{cit} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ PEG 400 NaOH

Estos valores fueron elegidos, ya que al insertar y modificar los parámetros por medio de los programas Hydra y Medusa, los diagramas obtenidos fueron los siguientes:

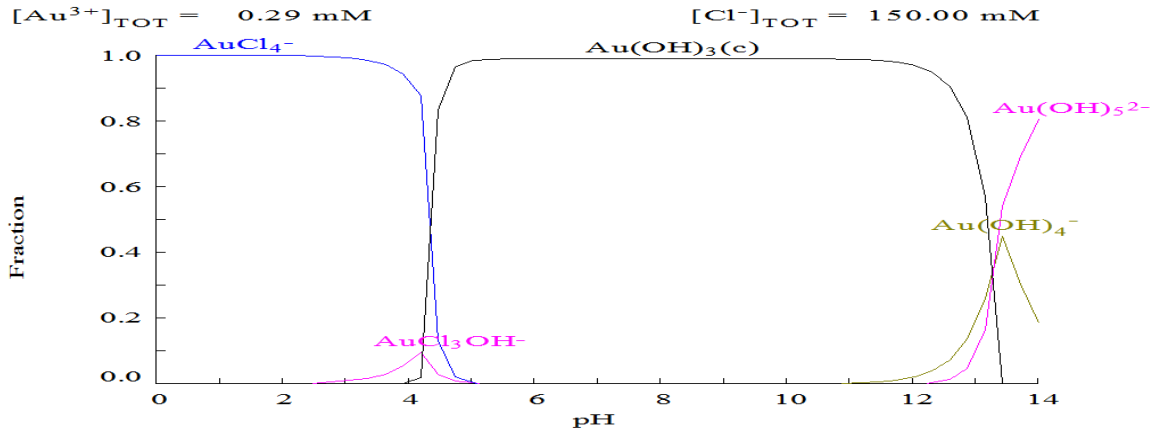


Figura 16. Diagrama correspondiente a las especies existentes en la disolución de alimentación de acuerdo al pH de ésta.

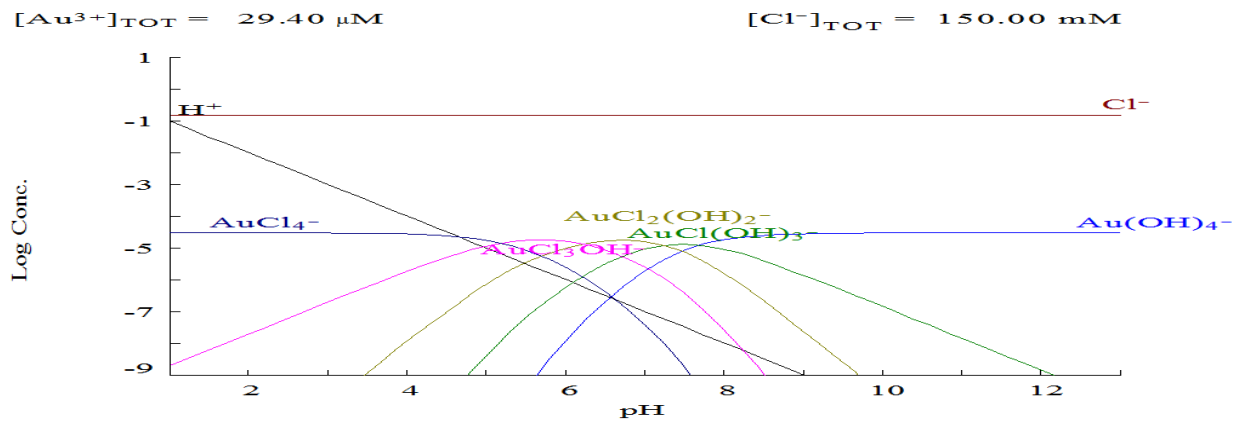


Figura 17. Diagrama correspondiente a las especies existentes en las disoluciones de acuerdo al pH de éstas.

Con base en las figuras 16 (para la disolución de alimentación) y 17 (para la disolución de recuperación), los rangos de pH y su justificación para cada una de las disoluciones es:

a. Disolución de alimentación

El rango de valores de pH es de 1-2,5 ya que la única especie presente es AuCl_4^- . No se buscó utilizar valores de pH menores a 1 porque pueden llegar a ser inestables los ácidos y porque puedo haber cambiado de manera significativa el valor de la disolución de recuperación al llevar a cabo la reacción y el transporte.

b. Disolución de recuperación

Los valores de pH para esta disolución se encuentran entre 12-13, ya que a pesar de estar presente la especie $\text{AuCl}(\text{OH})_3^-$ (la más reactiva)¹³, la especie predominante y, lo más importante, la menos reactiva es $\text{Au}(\text{OH})_4^-$, por lo que es importante cuidar los valores obtenidos al preparar la disolución.

La reactividad y valores de pH de cada una de las especies que pueden estar presentes en la disolución de recuperación son:

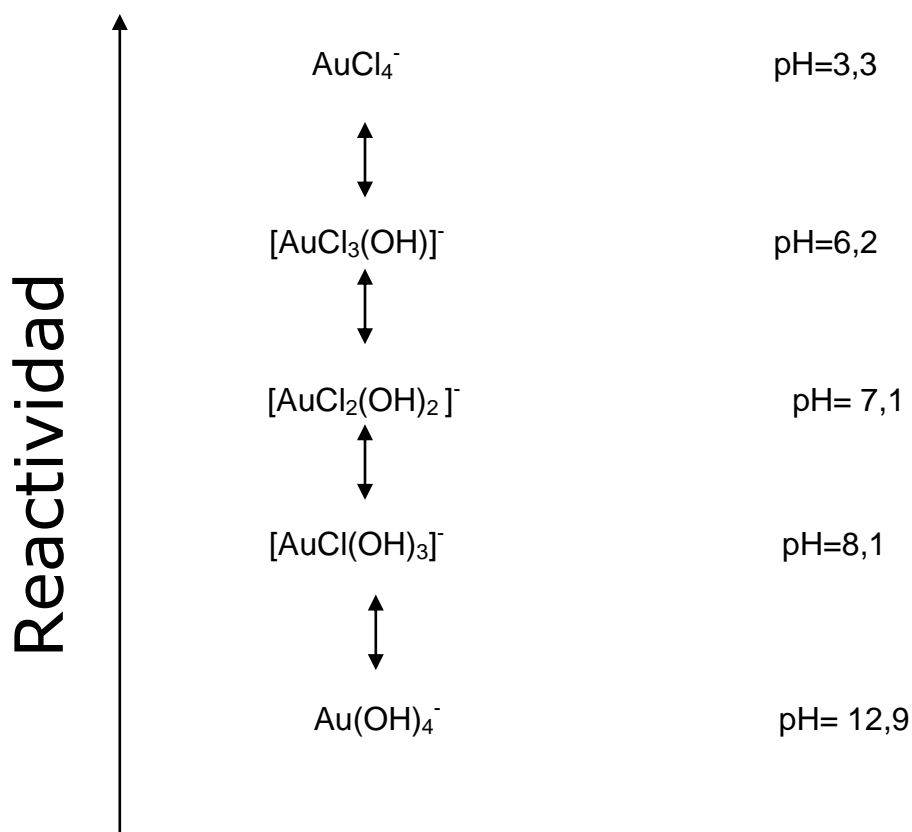


Figura 18. Escala de especies presentes en la reacción de acuerdo al pH de la disolución, en la cual la más reactiva para la reducción es AuCl_4^- y la menos $\text{Au}(\text{OH})_4^-$.

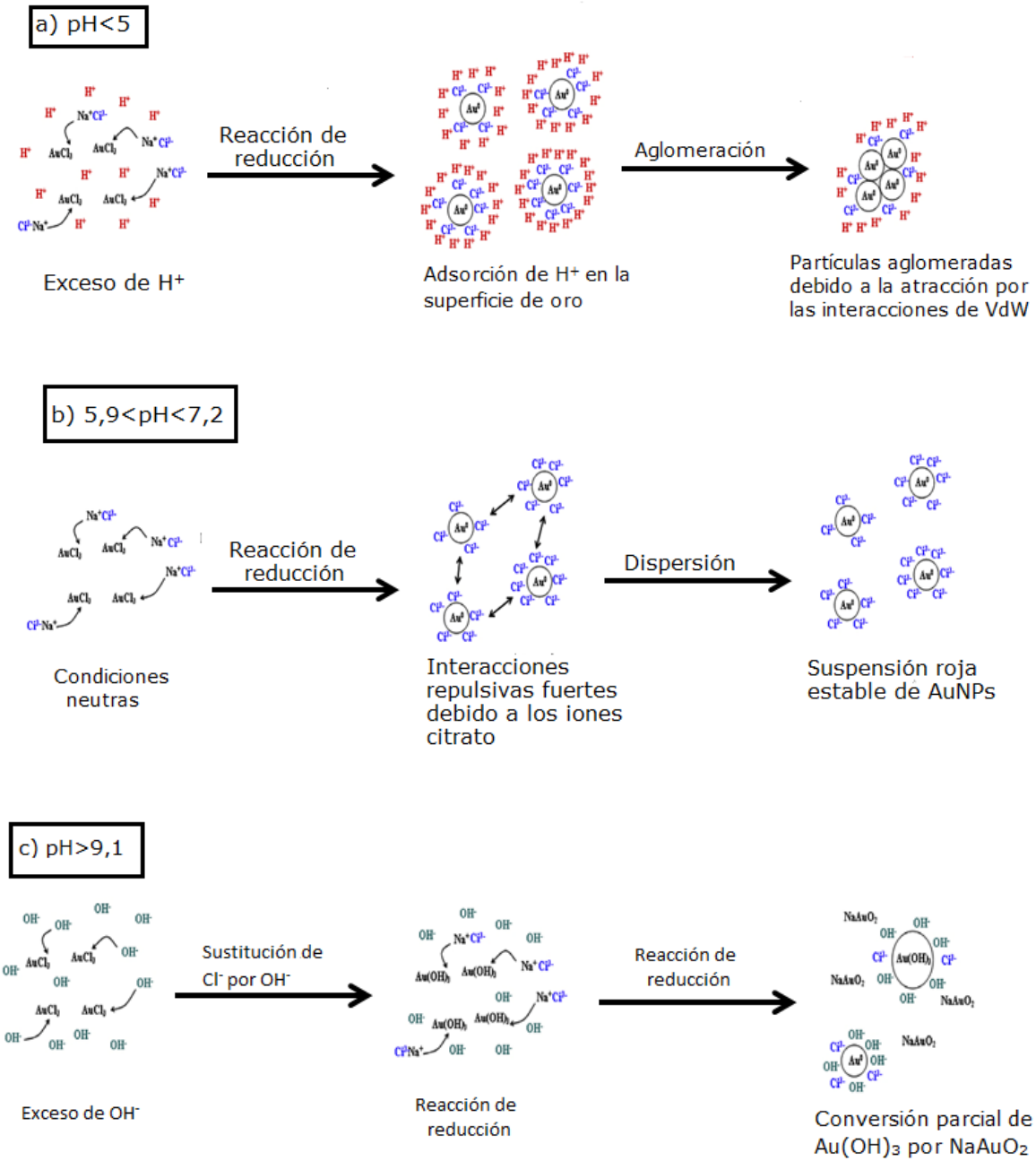


Figura 19. Esquemas que representan los mecanismos propuestos de acuerdo a los valores de pH de la disolución⁵¹.

9.2 Cambio de pH respecto al inicio y final de reacción de las disoluciones.

Tabla 19. Valores correspondientes al pH inicial y final de las disoluciones de alimentación y recuperación.

Disolución	pH inicial	pH final
Alimentación	1,1	1,0
Recuperación	12,7	11,2

Como se puede observar de los valores reportados en la tabla 12, así como en las figuras 18 y 19, a pesar de haber un cambio en los valores inicial y final, ambos se encuentran dentro de los rangos permitidos para que predominen las especies deseadas para llevar a cabo tanto el transporte como la reducción, además de la estabilización de las AuNPs.

En el proceso de optimización de las membranas y reacción, se utilizaron otros valores de pH en los que a pesar de tener un transporte satisfactorio, la reducción o no se llevó a cabo o había una aglomeración inmediata, a lo que seguía una precipitación lo que imposibilitaba la caracterización de las nanopartículas.

Cuando las nanopartículas precipitaban se encontraban en las longitudes de onda correspondientes al azul.

9.3 Valores de pH de la disolución de recuperación correspondientes a los tiempos de reacción estudiados.

El gráfico obtenido después del tratamiento de datos de los valores de pH de la disolución de recuperación en los tiempos marcados de acuerdo a las tablas 24 y 25 en el Anexo es:

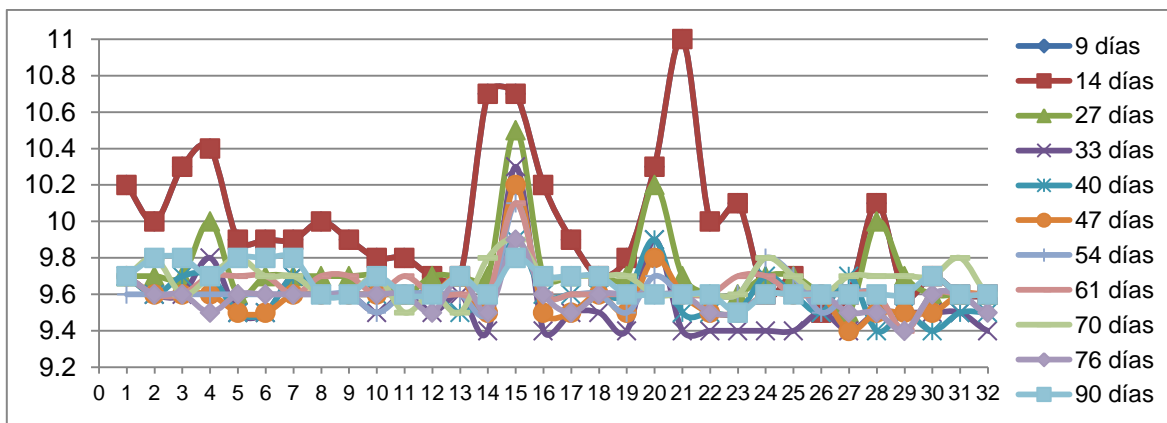


Gráfico 45. Gráfico correspondiente a las variaciones de pH de las alícuotas 1-31 a los tiempos predeterminados de la disolución de recuperación.

Como se observa en el gráfico 53, a pesar de presentar variaciones en los valores de pH de acuerdo al tiempo transcurrido, se encuentran dentro de los permitidos ($\text{pH} > 9,2$) para que predomine la especie menos reactiva y se pueda llevar a cabo tanto la reducción del analito como la estabilización de las AuNPs.

Las alícuotas 14 y 21, correspondientes a los tiempos de reacción de 104 y 160 minutos respectivamente, son las que muestran mayor diferenciación de valores de pH presentado con respecto a tiempo, sin embargo, se encuentra dentro de los valores donde se cumplen las mismas condiciones en comparación con las demás alícuotas.

En este caso se decidió mostrar los datos de todas las alícuotas para probar que los resultados obtenidos son consistentes y por ello se tomaron como referencia solo algunos tiempos de reacción.

Las técnicas de preparación de muestra y caracterización que se buscaron hacer fueron: TEM y SEM, AFM, uso de estufa para calentar hasta $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ y desecador para buscar la deshidratación total de la muestra.

A pesar de hacer estos intentos no se logró ya que la muestra no se secaba por completo, debido a la concentración tan alta de PEG, y por ello no fue posible observar y determinar el tamaño de partícula para complementar con los datos y análisis vía espectrofotometría UV-vis.



Capítulo V

Conclusiones y perspectivas

Conclusiones

Se optimizaron las membranas poliméricas de inclusión variando las composiciones y posteriormente se estudió su capacidad de transporte.

Se optimizaron las composiciones de las disoluciones de alimentación y recuperación.

Se propuso una metodología novedosa e innovadora para el transporte y reducción de AuCl_4^- vía citrato como agente reductor para la posterior caracterización y estudio de las AuNPs sintetizadas.

Se estudió la relación analito/agente reductor y su influencia en la cinética de la reacción, así como la acción del citrato como agente reductor y estabilizador de las AuNPs.

Se estudió el cambio de composición de la disolución de alimentación conforme al paso de tiempo de la reacción por medio de la caracterización vía FAAS.

Se propuso un posible mecanismo de reacción desde la extracción y transporte del analito hasta la reducción de éste.

Se estudiaron los cambios de pH de la disolución de recuperación hasta los 46 días desde el fin de reacción para relacionarlo con los espectros obtenidos de UV-Vis de cada uno de los tiempos de reacción elegidos.

Perspectivas

Encontrar una preparación de muestra adecuada para la determinación del tamaño de partícula. Las propuestas de métodos son TEM, SEM, AFM.

Realizar una pre-extracción de Au(III) contenido en un número muy alto de desechos electrónicos.

Realizar análisis vía espectrofotometría UV-Vis en el momento de toma de las alícuotas de la disolución de recuperación para confirmar los tiempos de nucleación, difusión y crecimiento de las AuNPs.



Capítulo VI

Bibliografía

¹ <http://herramientas.educa.madrid.org/tabla/1historia/au.html>

² <http://www.arqhys.com/construccion/oro-propiedades.html>

³ <http://www.lenntech.es/periodica/elementos/au.htm>

⁴ <http://www.uam.es/docencia/elementos/spV21/sinmarcos/elementos/au.html>

⁵ <http://jeisonferneymontaa.blogspot.com/>

⁶ <http://www.funam.org.ar/extraccionoro.htm>

⁷ Daniel M.-C.; Astruc D. Gold nanoparticles: Assembly, Supramolecular Chemistry, Quantum-Size-Related Properties, and Applications toward Biology, Catalysis, and Nanotechnology, *Chemical Reviews* **2004**, 104, 293-346

⁸ Schmid, G.; Meyer-Zaika, W.; Pugin, R.; Sawitowski, T.; Majoral, J.P.; Caminade, A.M.; Turrin, C.O. Naked Au-55 clusters: dramatic effect of a thiol-terminated dendrimer, *Chemistry—A European Journal* **2000**, 6(9), 1693–1697.

⁹ Turkevich, J.; Stevenson, P. C.; Hillier, J. Nucleation and Growth Process in the Synthesis of Colloidal Gold. *Discuss. Faraday Soc.* **1951**, 11, 55-75.

¹⁰ J. Turkevich. Colloidal gold. Part I historical and preparative aspects, morphology and structure, *Gold Bull.* **1985**, 18 (3), 86–91.

¹¹ J. Turkevich. Colloidal gold. Part II colour, coagulation, adhesion, alloying and catalytic properties, *Gold Bull.* **1985**, 18 (4), 125–131.

¹² Kimling, J.; Maier, M.; Okenve, B.; Kotaidi, V.; Ballot, H.; Plech, A. Turkevich method for gold nanoparticle synthesis revisited, *J. Phys. Chem.* **2006**, B 110, 15700–15707.

¹³ Ji, X.; Song, X.; Li, J.; Bao, Y.; Yang, W.; Peng, X. Size control of gold nanocrystals in citrate reduction: the third role of citrate, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 13939–13948.

- ¹⁴ Yonezawa, T.; Kunitake, T. Practical Preparation of AnionicMercapto Ligand-Stabilized Gold Nanoparticles and Their Immobilization. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* **1999**, *149*, 193-199.
- ¹⁵ Schmid, G.; Pfeil, R.; Boese, R.; Bandermann, F.; Meyer, S.; Calis, . H. M.; van der Velden, J. W. A. [Au₅₅{P(C₆H₅)₃}₁₂Cl₆] - A Gold Cluster of Unusual Size. *Chem. Ber.* **1981**, *114*, 3634-3642.
- ¹⁶ Brust, M.; Walker, M.; Bethell, D.; Schiffrin, D. J.; Whyman, R. J. Synthesis of Thiol-Derivatized Gold Nanoparticles in a Twophase Liquid-Liquid System. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 801-802.
- ¹⁷ Templeton, A. C.; Hostetler, M. J.; Kraft, C. T.; Murray, R. W. Reactivity of Monolayer-Protected Gold Cluster Molecules: Steric Effects. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 1906-1911.
- ¹⁸ Li, X.-M.; de Jong, M. R.; Inoue, K.; Shinkai, S.; Huskens, J.; Reinhoudt, D. N. Formation of Gold Colloids Using Thioether Derivatives as Stabilizing Ligands. *J. Mater. Chem.* **2001**, *11*, 1919-1923.
- ¹⁹ Weare, W. W.; Reed, S. M.; Warner, M. G.; Hutchison, J. E. Improved Synthesis of Small (*d*CORE _ 1.5 nm) Phosphine- Stabilized Gold Nanoparticles. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 12890-12891.
- ²⁰ Heath, J. R.; Brandt, L.; Leff, D. V. Synthesis and Characterization of Hydrophobic, Organically-Soluble Gold Nanocrystals Functionalized with Primary Amines. *Langmuir* **1996**, *12*, 4723-4730.
- ²¹ Chen, F.; Xu, G.-Q.; Hor, T. S. A. Preparation and Assembly of Colloidal Gold Nanoparticles in CTABStabilized Reverse Microemulsion. *Mater. Lett.* **2003**, *57*, 3282- 3286.
- ²² Hasan, M.; Bethell, D.; Brust, M. The Fate of Sulfur-Bound Hydrogen on Formation of Self-Assembled Thiol Monolayers on Gold: 1H NMR Spectroscopic Evidence from Solutions of Gold Clusters. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 1132-1133.

- ²³ Templeton, A. C.; Wuelfing, W. P.; Murray, R. W. Monolayer- Protected Cluster Molecules. *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 27-36.
- ²⁴ Gutiérrez-Wing, C.; Ascencio, J. A.; Pérez-Alvarez, M.; Marin- Almazo, M.; José-Yacamán, M. On the Structure and Formation of Self-Assembled Lattices of Gold Nanoparticles. *J. Cluster Sci.* **1998**, *9*, 529-545.
- ²⁵ Brust, M.; Fink, J.; Bethell, D.; Schiffrin, D. J.; Kiely, C. J. Synthesis and Reactions of Functionalised Gold Nanoparticles. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 1655- 1656.
- ²⁶ Kumar R., Pandey A., Tyagi A.K., Dey G.K., Ramagiri S., Bellare J., Goswami A. In situ formation of stable gold nanoparticles in polymer inclusion membranes, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2009, *337*, 523-530.
- ²⁷ Porter, L. A., Jr.; Ji, D.; Westcott, S. L.; Graupe, M.; Czernuszewicz, R. S.; Halas, N. J.; Lee, T. R. Gold and Silver Nanoparticles Functionalized by the Adsorption of Dialkyl Disulfides. *Langmuir* **1998**, *14*, 7378-7386.
- ²⁸ Mulvaney, P. Surface Plasmon Spectroscopy of Nanosized Metal Particles. *Langmuir* **1996**, *12*, 788-800.
- ²⁹ Schaaf, T. G.; Shafiqullin, M. N.; Khoury, J. T.; Vezmar, I.; Whetten, R. L.; Cullen, W. G.; First, P. N.; Gutierrez-Wing, C.; Ascencio, J.; Jose-Yacamun, M. J. Isolation of Smaller Nanocrystal Au Molecules: Robust Quantum Effects in Optical Spectra. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 7885-7891.
- ³⁰ Malikova, N.; Pastoriza-Santos, I.; Schierhorn, M.; Kotov, N. A.; Liz-Marza'n, L. M. Layer-by-Layer Assembled Mixed Spherical and Planar Gold Nanoparticles: Control of Interparticle Interactions. *Langmuir* **2002**, *18*, 3694-3697.
- ³¹ Mukherjee, P.; Ahmad, A.; Mandal, D.; Senapati, S.; Sainkar, S. R.; Khan, M. I.; Ramani, R.; Parischa, R.; Ajayakumar, P. V.; Alam, M.; Sastry, M.; Kumar, R. Bioreduction of AuCl₄ – Ions by the Fungus, *Verticillium sp.* and Surface Trapping of the Gold Nanoparticles Formed. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, *40*, 3585- 3588.

- ³² Ratul Kumar D; Nayanmoni Gogoi; Utpal Bora, Green synthesis of gold nanoparticles using *Nyctanthes arbortristis* flower extract. *Bioprocess Biosyst Eng*, **2011**, 34, 615
- ³³ Porta, F.; Prati, L.; Rossi, M.; Scari`, G. Synthesis of Au (0) Nanoparticles from W/O Microemulsions. *Colloids Surf.* **2002**, 211, 43-48.
- ³⁴ Qu, S.; Du, C.; Song, Y.; Wang, Y.; Gao, Y.; Liu, S.; Li, Y.; Zhu, D. Optical Nonlinearities and Optical Limiting Properties in Gold Nanoparticles Protected by Ligands. *Chem. Phys. Lett.* **2002**, 356, 403-408.
- ³⁵ Salazar, G. Tesis de Licenciatura, Facultad de Química, UNAM, **1999**
- ³⁶ Way, J.D.; Ho, W.S.W., Chemical separation with liquid membranes, ACS Symposium Series 642, BARSTCH; R.A. and WAY, J.D. eds., Washington, **1996**.
- ³⁷ Bloch R. Membrane Science and Technology, Processes, Porc. Symp. 1969, Flinn, J.E., ed., Plenum Press, New York, **1970**.
- ³⁸ Melling J. Liquid membrane processes in hydrometallurgy: A review, Warren Spring Lab., UK, **1979**.
- ³⁹ Monroy Barreto M., Caracterización de las membranas poliméricas de inclusión para la separación de Indio, Tesis de maestría de Ciencias Químicas, Facultad de Química, UNAM, **2002**.
- ⁴⁰ Bautista Flores A., Separación selectiva de Pb(II) en medios cloruros mediante membranas poliméricas de inclusión empleando como acarreadores sulfuro de triisobutil fosfina (Cyanex 471X) y tris(2-etilhexil)fosfato (TEHP), Tesis de maestría de Ciencias Químicas, Facultad de Química, UNAM, **2004**.
- ⁴¹ Mulder Marcel, Basic principles of membrane technology, Ed. Kluwer Academic Publisher, Holanda, **1991**.
- ⁴² Nghiem L.; Mornane P.; Potter I.; Perera J.; Cattrall R.; Kolev S., Extraction and transport of metal ions and small organic compounds using polymer inclusion membranes (PIMs), *Journal of Membrane Science* **2006**, 281, 7-41.

- ⁴³ Fontàs C.; Tayeb R.; Dhahbi M.; Gaudichet E.;Thominette F.; Roy P.; Steenkeste K.; Fontaine-Aupart M.; Tingry S.; Tronel-Peyros E.; Seta P., Polymer inclusion membranes: The concept of foxed sites membrane revised , *Journal of Membrane Science* **2007**,290, 62-72.
- ⁴⁴ Kim, H. S.; Lee, S. J.; Kim, N. H.; Yoon, J. K.; Park, H. K.; Kim, K. Adsorption Characteristics of 1,4- Phenylene Diisocyanide on Gold Nanoparticles: Infrared and Raman Spectroscopy Study. *Langmuir* **2003**, 19, 6701-6710.
- ⁴⁵ Joo, S.-W.; Kim, W.-J.; Yoon, W. S.; Choi, I. S. Adsorption of 4,4 ϕ -Biphenyl Diisocyanide on Gold Nanoparticle Surfaces Investigated by Surface-Enhanced Raman Scattering. *J. RamanSpectrosc.* **2003**, 34, 271-275.
- ⁴⁶ Cheng, W.; Dong, S.; Wang, E. Iodine-Induced Gold Nanoparticle Fusion/ Fragmentation/Aggregation and Iodine-Linked Nanostructured Assemblies on a Glass Substrate.*Angew. Chem., Int. Ed.* **2003**, 42, 449-452.
- ⁴⁷ Paulini, R.; Frankamp, B. L.; Rotello, V. M. Effects of Branched Ligands on the Structure and Stability of Monolayers on Gold Nanoparticles.*Langmuir* **2002**, 18, 2368-2373.
- ⁴⁸ Rodriguez de San Miguel E., Monroy-Barreto M., Aguilar J.C., Ocampo A.L., de Gyves J., Structural effects on metal ion migration across polymer inclusion membranes: Dependence of membrane properties and transport profiles on the weight and volume fractions of the components, *Journal of Membrane Science*,**2011**, 379, 416–425.
- ⁴⁹ Bonggotgetsakul Ya Ya N., Cattrall Robert W., KolevSpas D., The preparation of a gold nanoparticle monolayer on the surface of a polymerinclusion membrane using EDTA as the reducing agent, *Journal of Membrane Science*,**2011**, 379, 322-329.

- ⁵⁰ Andres, R. P.; Bein, T.; Dorogi, M.; Feng, S.; Jenderson, J. I.; Kubiak, C. P.; Mahoney, W.; Osifchin, R. G.; Reiferverger, R. "Coulomb Staircase" at Room Temperature in a Self-Assembled Molecular Nanostructure. *Science* **1996**, *272*, 1323-1325.
- ⁵¹ Muangnapoh T.; Sano N., Yusa S.; Viriya-empikul N.; Charinpanitkul T., Facile strategy for stability control of gold nanoparticles synthesized by aqueous reduction method, *Current Applied Physics*, **2010**, *10*, 708-714.
- ⁵² Giersig, M.; Mulvaney, P. Preparation of ordered colloid monolayers by electrophoretic deposition. *Langmuir* **1993**, *9*, 3408-3413.
- ⁵³ Selvan, S. T.; Spatz, J. P.; Klock, H.-A.; Müller, M. Gold- Polypyrrole Core-Shell Particles in Diblock Copolymer Micelles. *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 132-134.
- ⁵⁴ Sayo, K.; Deki, S.; Hayashi, S. A Novel Method of Preparing Nano-Sized Gold and Palladium Particles Dispersed in Composites That Uses the Thermal Relaxation Technique. *Eur. Phys. J. D* **1999**, *9*, 429-432.
- ⁵⁵ Faraday, M. Experimental Relations of Gold (and other Metals) to Light. *Philos. Trans.* **1857**, *147*, 145-181.
- ⁵⁶ Dr. Julio Cesar Aguilar Cordero, comunicación personal.



Anexos

Anexo I:
Transporte
de Au(III)

Tabla 20. Datos correspondientes a la curva de calibración obtenida en el espectrómetro de absorción atómica por flama (FAAS) para la cuantificación de Au (III).

Concentración (ppm)	Abs	SD	RSD
0	0,022	0,0007	2,9738
5	0,098	0,0008	0,8345
10	0,175	0,003	1,7384
15	0,247	0,0041	1,6781
20	0,318	0,0041	1,2995
40	0,593	0,0038	0,6466
60	0,851	0,0007	0,0861

Tabla 21. Datos obtenidos para la cuantificación de Au(III) utilizando un espectrómetro de absorción atómica por flama (FAAS) en $\lambda = 242,8$ nm.

Alícuota	Tiempo de reacción(min)	Abs	SD	RSD
1	0	0,753	0,0064	0,849
2	8	0,716	0,005	0,6974
3	16	0,646	0,0083	1,285
4	24	0,641	0,0006	0,0937
5	32	0,552	0,0103	1,8675
6	40	0,494	0,0018	0,3557
7	48	0,481	0,0099	2,0508
8	56	0,42	0,0058	1,3754
9	64	0,355	0,0005	0,1521
10	72	0,327	0,0018	0,5406
11	80	0,304	0,0006	1,9827
12	88	0,273	0,0018	0,6751
13	96	0,246	0,0018	0,7504
14	104	0,226	0,0026	1,156
15	112	0,205	0,0018	0,8665
16	120	0,182	0,0019	1,0182
17	128	0,173	0,001	0,5776
18	136	0,148	0,0002	0,1539
19	144	0,142	0,0012	0,8379
20	152	0,129	0,0006	0,472
21	160	0,108	0,0014	1,3249
22	168	0,093	0,0013	1,3794
23	176	0,087	0,0015	1,7165
24	184	0,081	0,0006	0,7078
25	192	0,069	0,0006	0,8115
26	200	0,066	0,0004	0,5699
27	208	0,064	0,0004	0,648
28	216	0,059	0,0006	1,0717
29	224	0,059	0,0003	0,4612
30	232	0,057	0,0014	2,4275
31	240	0,05	0,0002	0,3608

Tabla 22. Valores correspondientes a la concentración y porcentaje del analito transportado a través de la membrana polimérica de inclusión (PIM).

Alícuota	Tiempo de reacción(min)	Concentración (ppm)	% del analito (Au(III)) transportado
1	0	104,246	0
2	8	98,884	5,144
3	16	88,739	14,875
4	24	88,104	15,57
5	32	75,116	27,944
6	40	66,71	36,007
7	48	64,826	37,814
8	56	55,986	46,295
9	64	46,565	55,331
10	72	42,507	59,224
11	80	39,174	62,422
12	88	34,681	66,731
13	96	30,768	70,485
14	104	27,87	73,266
15	112	24,826	76,185
16	120	21,493	79,383
17	128	20,188	80,634
18	136	16,565	84,109
19	144	15,696	84,944
20	152	13,812	86,751
21	160	10,768	89,67
22	168	8,594	91,756
23	176	7,725	92,59
24	184	6,855	93,424
25	192	5,116	95,092
26	200	4,681	95,1
27	208	4,391	95,788
28	216	3,667	96,483
29	224	3,667	96,483
30	232	3,377	96,761
31	240	2,362	97,734

Tabla 23. Datos correspondientes al $\log ([\text{Au (III)}]/[\text{Au(III)}]_0)$ para realizar un gráfico de orden uno y el despeje del valor de permeabilidad de la PIM.

Tiempo de reacción (min)	$\log ([\text{Au(III)}]/[\text{Au(III)}]_0)$
0	0,0001
8	-0,0229
16	-0,0699
24	-0,0731
32	-0,1423
40	-0,1939
48	-0,2063
56	-0,2700
64	-0,3500
72	-0,3896
80	-0,4251
88	-0,4780
96	-0,5300
104	-0,5729
112	-0,6232
120	-0,6858
128	-0,7130
136	-0,7989
144	-0,8223
152	-0,8778
160	-0,9859
168	-1,0839
176	-1,1302
184	-1,1821
192	-1,3091
200	-1,3477
208	-1,3755
216	-1,4537
224	-1,4537
232	-1,4895
240	-1,6448

Anexo II:

AuNPs

Tabla 24. Valores correspondientes al pH registrado de las alícuotas 1-16, correspondientes a los tiempos de reacción 0-120 minutos de la reacción, en los tiempos de toma de pH especificados.

Alícuota	Tiempo de reacción (min)	9 días	14 días	27 días	33 días	40 días	47 días	54 días	61 días	70 días	76 días	90 días
1	0	10,2	10	9,7	9,7	9,7	9,7	9,6	9,7	9,7	9,7	9,7
2	8	10	9,7	9,7	9,6	9,6	9,6	9,6	9,6	9,8	9,6	9,8
3	16	10,3	9,7	9,7	9,6	9,7	9,6	9,6	9,6	9,6	9,6	9,8
4	24	10,4	9,7	10	9,8	9,7	9,6	9,6	9,7	9,7	9,5	9,7
5	32	9,9	9,7	9,6	9,5	9,5	9,5	9,6	9,7	9,8	9,6	9,8
6	40	9,9	9,7	9,7	9,5	9,5	9,5	9,6	9,7	9,7	9,6	9,8
7	48	9,9	9,8	9,7	9,7	9,7	9,6	9,6	9,6	9,7	9,6	9,8
8	56	10	9,7	9,7	9,6	9,6	9,6	9,6	9,7	9,6	9,6	9,6
9	64	9,9	9,7	9,7	9,6	9,6	9,6	9,6	9,7	9,6	9,6	9,6
10	72	9,8	9,7	9,7	9,5	9,6	9,6	9,5	9,6	9,7	9,6	9,7
11	80	9,8	9,7	9,6	9,6	9,6	9,6	9,6	9,7	9,5	9,6	9,6
12	88	9,7	9,7	9,7	9,5	9,6	9,6	9,6	9,6	9,6	9,5	9,6
13	96	9,7	9,7	9,7	9,6	9,5	9,7	9,6	9,6	9,5	9,7	9,7
14	104	10,7	10,7	9,7	9,4	9,6	9,5	9,5	9,6	9,8	9,5	9,6
15	112	10,7	10,7	10,5	10,3	9,9	10,2	10,1	10,1	9,9	9,9	9,8
16	120	10,2	10,3	9,7	9,4	9,6	9,5	9,6	9,6	9,7	9,6	9,7

Tabla 25. Valores correspondientes al pH registrado de las alícuotas 17-31, correspondientes a los tiempos de reacción 128-240 minutos de la reacción, en los tiempos de toma de pH especificados.

Alícuota	Tiempo de reacción (min)	9 días	14 días	27 días	33 días	40 días	47 días	54 días	61 días	70 días	76 días	90 días
17	128	9,9	9,7	9,7	9,5	9,6	9,5	9,6	9,6	9,7	9,5	9,7
18	136	9,7	9,7	9,7	9,5	9,6	9,6	9,6	9,6	9,7	9,6	9,7
19	144	9,8	9,9	9,7	9,4	9,6	9,5	9,5	9,6	9,7	9,6	9,6
20	152	10,3	10,4	10,2	9,9	9,9	9,8	9,7	9,6	9,6	9,6	9,6
21	160	11	10,6	9,7	9,4	9,5	9,6	9,6	9,6	9,6	9,6	9,6
22	168	10	9,7	9,6	9,4	9,5	9,5	9,6	9,6	9,6	9,5	9,6
23	176	10,1	10,1	9,6	9,4	9,5	9,5	9,6	9,7	9,6	9,5	9,5
24	184	9,6	9,7	9,7	9,4	9,7	9,6	9,8	9,7	9,8	9,6	9,6
25	192	9,7	9,7	9,7	9,4	9,6	9,6	9,7	9,6	9,7	9,6	9,6
26	200	9,5	9,7	9,6	9,5	9,5	9,6	9,5	9,6	9,6	9,6	9,6
27	208	9,6	9,7	9,5	9,4	9,7	9,4	9,6	9,6	9,7	9,5	9,6
28	216	10,1	10,2	10	9,5	9,4	9,5	9,6	9,6	9,7	9,5	9,6
29	224	9,6	9,7	9,7	9,5	9,5	9,5	9,4	9,4	9,7	9,4	9,6
30	232	9,7	9,7	9,6	9,5	9,4	9,5	9,6	9,6	9,7	9,6	9,7
31	240	9,6	9,7	9,6	9,5	9,5	9,6	9,6	9,6	9,8	9,6	9,6