



# UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

---

---

## CENTRO DE NANOCIENCIAS Y NANOTECNOLOGÍA

*EFFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DEL IÓN CLORURO EN LA SÍNTESIS  
DE NANOPARTÍCULAS DE ORO EN FORMA DE ESTRELLA EN UN  
MEDIO NO ACUOSO*

*TESIS*

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:  
LICENCIADO EN NANOTECNOLOGÍA

P R E S E N T A:

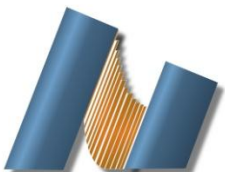
*NYDIA ROXANA VARELA ROSALES*

TUTOR DE TESIS

*DRA. NINA BOGDANCHIKOVA*

*DR. JOSUÉ DAVID MOTA MORALES*

Ensenada Baja California a Junio 2017





Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

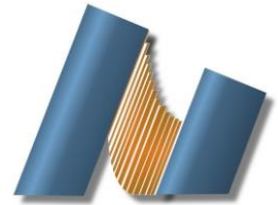
**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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.



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**  
**CENTRO DE NANOCIENCIA Y NANOTECNOLOGÍA**



**LICENCIATURA EN NANOTECNOLOGÍA**  
**NANOFABRICACIÓN Y MICROELECTRÓNICA**

**EFFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DEL IÓN CLORURO EN LA SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE ORO  
EN FORMA DE ESTRELLA EN UN MEDIO NO ACUOSO**

**TESIS**  
**QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:**  
**LICENCIADA EN NANOTECNOLOGÍA**

**PRESENTA:**  
**NYDIA ROXANA VARELA ROSALES**

**DIRECTORES DE TESIS**  
**DRA. NINA BOGDANCHIKOVA**  
**DR. JOSUÉ DAVID MOTA MORALES**

**ENSENADA, BAJA CALIFORNIA JUNIO 2017**

Hago constar que el trabajo que presento es de mi autoría y que todas las ideas, citas textuales, datos, ilustraciones, gráficas, etc. sacados de cualquier obra o debidas al trabajo de terceros, han sido debidamente identificados y citados en el cuerpo del texto y en la bibliografía y acepto que en caso de no respetar lo anterior puedo ser sujeto de sanciones universitarias.

Afirmo que el material presentado no se encuentra protegido por derechos de autor y me hago responsable de cualquier reclamo relacionado con la violación de derechos de autor.



---

Nydia Roxana Varela Rosales

## **Agradecimientos**

Agradezco infinitamente el apoyo de la Dra. Nina Bogdanchikova y al Dr. Josué por guiarme durante la mitad de mi carrera y que me ofrecieron herramientas que me enriquecieron profesionalmente.

Agradezco de corazón la disposición que tuvieron el Dr. Sergio Águila, Dr. José Romo, Dr. Juan Carlos García, Dra. Laura Viana, Psic. Laura Rosales y Lic. Laura Osuna por su apoyo para poder llevar a cabo este trabajo a tiempo.

Agradezco el apoyo de mis familiares por su ayuda incondicional para poder hacer posible todo el trayecto que implica mantenerse en un lugar de donde no residía originalmente.

Agradezco con cariño a David por sus múltiples apoyos.

Agradezco al apoyo y disposición de Mariela, Bryan, Rubí, Adriana, Brenda y Alam, por acogerme en su casa para escribir este trabajo.

## **Acrónimos**

**ILs** = líquidos iónicos (Ionic Liquids)

**DES** = líquidos eutécticos (Deep Eutectic Solvent)

**VOCs** = solventes orgánicos volátiles convencionales

**HBD** = donador de enlace de hidrógeno (Hydrogen Bond Donor)

**ChCl** = Cloruro de Colina (Choline Chloride)

**SDFs** = Spatial density functions

**DFT** = Teoría de funciones de densidad (Density Function Theory)

**NADES** = Natural Deep Eutectic Solvent

**PVD** = Depósitos por vapores físicos (Physical Vapor Deposition)

**SERS** = Surface Enhancement Raman Spectroscopy

**CTABr** = Bromuro de cetiltrimetilamonio (Cetyltrimethylammonium Bromide)

**EXAFS** = Estructura Fina de Absorción de Rayos X

**CTACl** = Cloruro de cetiltrimetilamonio (Cetyltrimethylammonium Chloride)

**HR-STEM** = High Resolution Scanning Transmission Electron Microscopy

**UDP** = Deposición Subpotencial (Underpotential Deposition)

## ÍNDICE DE TABLAS Y FIGURAS

### Índice de Tablas

<b>Tabla I.</b> Líquidos iónicos modernos.....	13
<b>Tabla II.</b> Propiedades físicas de DESs, líquidos iónicos, y solventes moleculares a 298 K. ....	20
<b>Tabla III.</b> Promedio, desviación estándar y mediana de muestra base sin adicionar HCl .....	56
<b>Tabla IV.</b> Promedio, desviación estándar y mediana de muestra añadiendo 3% de agua con respecto al volumen total del DES.....	59
<b>Tabla V.</b> Promedio, desviación estándar y mediana añadiendo 0.1 M HCl.....	62
<b>Tabla VI.</b> Promedio, desviación estándar y mediana de muestra añadiendo 0.2 M HCl.....	65
<b>Tabla VII.</b> Promedio, desviación estándar y mediana de muestra añadiendo 0.5 M HCl.....	68
<b>Tabla VIII.</b> Promedio, desviación estándar y mediana de muestra añadiendo 0.8 M HCl.....	71
<b>Tabla IX.</b> Promedio, desviación estándar y mediana de muestra añadiendo 1.0 M HCl.....	74
<b>Tabla X.</b> Promedio, desviación estándar y mediana de muestra añadiendo 4.7 M HCl.....	78
<b>Tabla XI.</b> Promedio, desviación estándar y mediana de muestra añadiendo 0.5 M HNO <sub>3</sub> .....	81
<b>Tabla XII.</b> Promedio, desviación estándar y mediana de muestra añadiendo 0.5 M ChOH.....	84
<b>Tabla XIII.</b> Promedio, desviación estándar y mediana de muestra añadiendo 1.69 M ChOH.....	87
<b>Tabla XIV.</b> ANEXO 2. Resumen de resultados.....	106
<b>Tabla XV.</b> Estudios relacionados con la posible obtención de nanopartículas en forma de estrella bajo la adición de surfactantes y cambios en el medio de reacción.....	107
<b>Tabla XVI.</b> Estudios relacionados con la posible obtención de nanopartículas en forma de estrella bajo la adición de surfactantes y cambios en el medio de reacción (continuación).....	107

### Índice de Figuras

<b>Figura 1.</b> Nanopartículas de Au-Pa obtenidas por Krichevski y Markonich et al., (2006).....	25
<b>Figura 2.</b> Nanopartículas de oro en forma de estrella obtenidas en un medio acuoso reportadas por Tapan y Muprhy (2004).....	26
<b>Figura 3.</b> Nanopartículas de oro en forma de estrella en DES obtenidas por Stassi et al., (2012)...	27
<b>Figura 4.</b> Nanopartículas de oro en forma de estrella obtenidas por Kumar et al., (2015). Imágenes de HR-STEM indicando patrones FFT.....	28
<b>Figura 5.</b> Ilustración esquemática que muestra el efecto del contra ión en la morfología del producto en la síntesis mediada por semillas: el CTAC se observa la formación de cubos cóncavos, mientras que la presencia de CTAB conduce a la formación de cubos convexos.....	31

<b>Figura 6.</b> Esquema del efecto sobre el crecimiento de las nanopartículas de oro: a) en función del tiempo de reacción, b) en función de la adición de iones de plata, c) manteniendo una concentración constante de iones de plata y agregando iones haluro.....	32
<b>Figura 7.</b> Punto de fusión de la mezcla compuesta por cloruro de colina/Urea como una función de la composición. (Abbott et al., 2003).....	35
<b>Figura 8.</b> Diagrama de síntesis del medio no acuoso (DES compuesto por CHCl:Urea).....	36
<b>Figura 9.</b> Diagrama de síntesis Kumar-Krishnan, et al. en el 2015.....	37
<b>Figura 10.</b> Diagrama de síntesis Kumar-Krishnan, et al. en el 2015. Mostrando los pasos en donde se realizó la modificación.....	38
<b>Figura 11.</b> Esquema de la primera parte del proceso de síntesis.....	38
<b>Figura 12.</b> Parte del esquema en donde es agregada la fuente de iones cloruro.....	39
<b>Figura 13.</b> Proceso de disolución del precursor de iones.....	42
<b>Figura 14.</b> Esquema de la segunda parte donde es preparada la solución de HCl y adicionada a la solución que contiene DES y Ácido Ascórbico.....	43
<b>Figura 15.</b> Esquema de la adición de la solución compuesta por DES, ácido ascórbico y la solución HCl.....	44
<b>Figura 16.</b> Esquema del cambio de color del medio donde fue llevado a cabo la síntesis de nanopartículas de oro en forma de estrella.....	45
<b>Figura 17.</b> Preparación del blanco que será analizado por espectrometría UV-Vis.....	48
<b>Figura 18.</b> Preparación de la muestra que será analizado por espectrometría UV-Vis.....	49
<b>Figura 19.</b> Lavado de cada muestra que será analizado por espectrometría SEM y TEM.....	50
<b>Figura 20.</b> Esquema comparativo de número de pixeles con la escala de la barra señalada. Micrografía ejemplo de una muestra perteneciente a las nanopartículas de oro obtenidas con 0.5 M de HCl.....	53
<b>Figura 21.</b> Micrografías de TEM representativas de las nanopartículas de oro en forma de estrella obtenidas sin adicionar HCl.....	54
<b>Figura 22.</b> Histograma del tamaño del núcleo las nanopartículas obtenidas sin adicionar HCl.....	55
<b>Figura 23.</b> Histograma de la distancia entre picos de las nanopartículas obtenidas sin adicionar HCl.....	55
<b>Figura 24.</b> Histograma de la longitud de los picos de las nanopartículas obtenidas sin adicionar HCl.....	56
<b>Figura 25.</b> Micrografías de TEM representativas de las nanopartículas de oro en forma de estrella obtenidas añadiendo 3% de agua con respecto al volumen total del DES (ChCl:Urea).....	57
<b>Figura 26.</b> Histograma del tamaño del núcleo las nanopartículas obtenidas añadiendo 3% de agua con respecto al volumen total del DES.....	58
<b>Figura 27.</b> Histograma la distancia entre picos de las nanopartículas obtenidas añadiendo 3% de agua con respecto al volumen total del DES.....	58



<b>Figura 28.</b> Histograma de la longitud de los picos de las nanopartículas obtenidas añadiendo 3% de agua con respecto al volumen total del DES.....	59
<b>Figura 29.</b> Micrografías de TEM representativas de las nanopartículas de oro en forma de estrella obtenidas 0.1 M de HCl.....	60
<b>Figura 30.</b> Histograma del tamaño del núcleo de las nanopartículas obtenidas añadiendo 0.1 M de HCl.....	61
<b>Figura 31.</b> Histograma de la distancia entre picos de las nanopartículas obtenidas añadiendo 0.1 M de HCl.....	61
<b>Figura 32.</b> Histograma de la longitud de picos de las nanopartículas obtenidas añadiendo 0.1 M de HCl.....	62
<b>Figura 33.</b> Micrografías de TEM representativas de las nanopartículas de oro en forma de estrella obtenidas añadiendo 0.2 M de HCl.....	63
<b>Figura 34.</b> Histograma del tamaño del núcleo de las nanopartículas obtenidas añadiendo 0.2 M de HCl.....	64
<b>Figura 35.</b> Histograma de la distancia entre picos de las nanopartículas obtenidas añadiendo 0.2 M de HCl.....	64
<b>Figura 36.</b> Histograma de la longitud de los picos de las nanopartículas obtenidas añadiendo 0.2 M de HCl.....	65
<b>Figura 37.</b> Micrografías de TEM representativas de las nanopartículas de oro en forma de estrella obtenidas añadiendo 0.5 M de HCl.....	66
<b>Figura 38.</b> Histograma del tamaño del núcleo de las nanopartículas obtenidas añadiendo 0.5 M de HCl.....	67
<b>Figura 39.</b> Histograma de la longitud de los picos de las nanopartículas obtenidas añadiendo 0.5 M de HCl.....	67
<b>Figura 40.</b> Histograma de la distancia entre picos de las nanopartículas obtenidas añadiendo 0.5 M de HCl.....	68
<b>Figura 41.</b> Micrografías de TEM representativas de las nanopartículas de oro en forma de estrella obtenidas añadiendo 0.8 M de HCl.....	69
<b>Figura 42.</b> Histograma del tamaño del núcleo de las nanopartículas obtenidas añadiendo 0.8 M de HCl.....	70
<b>Figura 43.</b> Histograma de la longitud de los picos de las nanopartículas obtenidas añadiendo 0.8 M de HCl.....	70
<b>Figura 44.</b> Histograma de la distancia entre picos de las nanopartículas obtenidas añadiendo 0.8 M de HCl.....	71
<b>Figura 45.</b> Micrografías de TEM representativas de las nanopartículas de oro en forma de estrella obtenidas añadiendo 1.0 M de HCl.....	72
<b>Figura 46.</b> Histograma del tamaño del núcleo de las nanopartículas obtenidas añadiendo 1.0 M de HCl.....	73
<b>Figura 47.</b> Histograma de la longitud de los picos de las nanopartículas obtenidas añadiendo 1.0 M de HCl.....	73

<b>Figura 48.</b> Histograma de la distancia entre picos de las nanopartículas obtenidas añadiendo 1.0 M de HCl.....	74
<b>Figura 49.</b> Micrografía de HRTEM representativa de un pico de la nanoestrella perteneciente a la síntesis llevada a cabo añadiendo 4.7 M de HCl.....	75
<b>Figura 50.</b> Micrografías de HRTEM representativas de la síntesis llevada a cabo añadiendo 4.7 M de HCl.....	75
<b>Figura 51.</b> Micrografía de HRTEM a 1000 nm representativa de la síntesis llevada a cabo añadiendo 4.7 M de HCl.....	76
<b>Figura 52.</b> Histograma del tamaño del núcleo de las nanopartículas obtenidas añadiendo 4.7 M de HCl.....	76
<b>Figura 53.</b> Histograma de la longitud de los picos de las nanopartículas obtenidas añadiendo 4.7 M de HCl.....	77
<b>Figura 54.</b> Histograma de la distancia entre picos de las nanopartículas obtenidas añadiendo 4.7 M de HCl.....	77
<b>Figura 55.</b> Micrografías de TEM representativas de las nanopartículas de oro en forma de estrella obtenidas añadiendo 0.5 M de HNO <sub>3</sub> .....	78
<b>Figura 56.</b> Histograma del tamaño del núcleo de las nanopartículas obtenidas añadiendo 0.5 M de HNO <sub>3</sub> .....	79
<b>Figura 57.</b> Histograma de la distancia entre picos de las nanopartículas obtenidas añadiendo 0.5 M de HNO <sub>3</sub> .....	80
<b>Figura 58.</b> Histograma de la longitud de picos de las nanopartículas obtenidas añadiendo 0.5 M de HNO <sub>3</sub> .....	80
<b>Figura 59.</b> Micrografía de HRTEM representativa de un pico de la nanoestrella perteneciente a la síntesis llevada a cabo añadiendo 0.5 M de ChOH.....	81
<b>Figura 60.</b> Morfología obtenida a partir de esta síntesis. Terminación de los picos de las síntesis llevadas a 0.5 M HNO <sub>3</sub> y 0.5 M ChOH.....	82
<b>Figura 61.</b> Micrografías de TEM representativas de las nanopartículas de oro en forma de estrella obtenidas añadiendo 0.5 M de ChOH.....	82
<b>Figura 62.</b> Histograma del tamaño del núcleo de las nanopartículas obtenidas añadiendo 0.5 M de ChOH.....	83
<b>Figura 63.</b> Histograma de la distancia entre picos de las nanopartículas obtenidas añadiendo 0.5 M de ChOH.....	83
<b>Figura 64.</b> Histograma de la longitud de los picos de las nanopartículas obtenidas añadiendo 0.5 M de ChOH.....	84
<b>Figura 65.</b> Micrografías de TEM representativas de las nanopartículas de oro en forma de estrella obtenidas añadiendo 1.69 M de ChOH.....	85
<b>Figura 66.</b> Histograma del tamaño del núcleo de las nanopartículas obtenidas añadiendo 1.69 M de ChOH.....	85
<b>Figura 67.</b> Histograma de la distancia entre picos de las nanopartículas obtenidas añadiendo 1.69 M de ChOH.....	86

<b>Figura 68.</b> Histograma de la longitud de los picos de las nanopartículas obtenidas añadiendo 1.69 M de ChOH.....	86
<b>Figura 69.</b> Micrografías de TEM representativas de las nanopartículas de oro en forma de estrella obtenidas añadiendo 0.5 M de NaOH.....	87
<b>Figura 70.</b> Micrografías de TEM representativas de las nanopartículas de oro bajo diversas concentraciones del ion cloruro.....	89
<b>Figura 71.</b> Esquema comparativo del cambio de la morfología de las nanopartículas de oro conforme al cambio de la concentración de HCl.....	90
<b>Figura 72.</b> Micrografías de TEM representativas de las nanopartículas de oro bajo.....	91
<b>Figura 73.</b> Representación esquemática del crecimiento de las nanopartículas de Au e imágenes por HRTEM de las puntas de las NPs de las nanoestrellas de Au resultantes de la síntesis con 0.5 M de HCl y 0.5 M de HNO <sub>3</sub> .....	92
<b>Figura 74.</b> Micrografías de TEM; a) nanopartículas sintetizadas a 4.7 M de HCl, b) nanopartículas sintetizadas a 0.5 M de ChOH, c) 1.69 M de ChOH.....	93
<b>Figura 75.</b> Espectros UV-Vis de las nanopartículas de oro sintetizadas bajo diversas concentraciones de HCl y a 0.5 M de HNO <sub>3</sub> .....	93
<b>Figura 76.</b> Comparativa del promedio del tamaño de núcleo, distancia entre picos y longitud de los picos de las nanopartículas de oro en forma de estrella sintetizadas a diferentes concentraciones molares de HCl.....	94
<b>Figura 77.</b> Esquema de la proyección de una estrella sobre un plano, como comparativa para discusión de la obtención de posibles nanopartículas de oro en forma de estrella tridimensionales.....	95
<b>Figura 78.</b> Representación del corte transversal sobre una nanopartícula de oro en forma de estrella.....	95
<b>Figura 79.</b> Esquematización de la diferencia de contraste encontrada comúnmente en las micrografías de TEM obtenidas en este trabajo.....	96
<b>Figura 80.</b> Definición remarcada de dos distintos contornos que denotan contraste distinto. a) Figura original, b) Figura original con contornos.....	96
<b>Figura 81.</b> Esquema básico de la estructura del surfactante CTAC y/o CTAB. En el círculo punteado se muestra la posición del Bromo o Cloro.....	98
<b>Figura 82.</b> Forma de estrellas de cinco picos modeladas por el método FDTD en el trabajo de Zhu, et al., en el 2016.....	100
<b>Figura 83.</b> Balanza de la rentabilidad del proceso de síntesis realizado en este trabajo en comparación con las síntesis similares en donde se obtienen nanopartículas de oro en forma de estrella.....	108

# Índice

Introducción

Antecedentes

Justificación

Objetivos

Hipótesis

Resultados

Discusión

Conclusión

# Índice

<b>Acrónimos</b> .....	2
Alcances .....	31
ANEXO 1. Resumen de datos estadísticos .....	101
ANEXO 2. Resumen de resultados .....	105
<b>Antecedentes</b> .....	18
Antecedentes de la adición de sales de haluro .....	27
Antecedentes de trabajar con DES Choline Chloride/Urea .....	15
Aplicaciones de solventes verdes .....	12
Breve introducción a líquidos iónicos (ILs) ..	10
Cálculos estequiométricos .....	36
Comparación de este trabajo con otros reportados en la literatura .....	95
Comparación de síntesis bajo la adición de HNO <sub>3</sub> , ChOH y H <sub>2</sub> O .....	88
Comparación entre líquidos iónicos y líquidos eutécticos.....	18
Comparativa con el efecto de otros iones ChOH, NaOH.....	90
Comparativa de síntesis bajo distintas concentraciones de ion cloruro .....	85
Comparativa del tamaño de núcleo, distancia entre picos y longitud de los picos de las nanopartículas en forma de estrella de las muestras representativas bajo la adición de HCl.....	91
Comportamiento de los iones metálicos en DES .....	26
<b>Conclusiones</b> .....	99
Datos comparativos (sin adicionar HCl).....	76
DES (Deep Eutectic Solvents .....	13
DES compuesto por cloruro de colina y urea .....	16
Descripción del desarrollo del medio no acuoso. Síntesis de líquido eutéctico .....	31
Diferencias entre sales fundidas y líquidos eutécticos.....	15
<b>Discusión</b> .....	91
Discusión acerca de la obtención de nanopartículas de oro en forma de estrella tridimensionales.....	94
Discusión acerca de la precisión de los datos estadísticos realizados para medir la longitud de los picos de las nanopartículas de oro en forma de estrella y con ello, el tamaño de la nanopartícula en general .....	92
Discusión respecto al plasmón de superficie de las nanopartículas en forma de estrella obtenidas .....	98
Efecto del crecimiento de la nanopartícula de oro mediante el control cinético de la reacción ..	95
Efecto del crecimiento de la nanopartícula de oro mediante la adición de surfactantes el proceso de reacción .....	95
Ejemplos de solventes verdes .....	10
Espectros UV-Vis de las nanopartículas de oro sintetizadas bajo diversas concentraciones de HCl .....	90
Esquema de la morfología general de las nanopartículas de oro en forma de estrella ..	85
Esquema. Comparativa de la misma concentración molar de los iones cloruro y nitrato con respecto a la forma final de los picos de las nanopartículas de oro en forma de estrella.....	88
Estimación de la morfología y tamaño. Parte I. Microscopio electrónico de barrido (SEM)....	47
Estimación de la morfología y tamaño. Parte II. Microscopio electrónico de transmisión (TEM) .....	49
Estudios de nanopartículas de oro en DES	25
Estudios relacionados con el comportamiento de iones haluro en el crecimiento de nanopartículas de oro .....	26
Estudios teóricos de la interacción de iones haluro .....	97
Generalidades del funcionamiento de un espectrómetro UV-Vis.....	43

Generalidades del principio de funcionamiento del SEM .....	48	Química verde .....	9
Generalidades del principio de funcionamiento del TEM .....	49	<b>Resultados</b> .....	51
<b>Hipótesis</b> .....	31	Síntesis base sin adicionar HCl.....	54
Historia de los líquidos iónicos .....	11	Síntesis adicionando 0.1 M de HCl.....	57
Importancia de las nanopartículas de oro en forma de estrella.....	21	Síntesis adicionando 0.2 M de HCl.....	60
Importancia de nanopartículas de oro con alto índice de cristalinidad.....	21	Síntesis adicionando 0.5 M de HCl.....	63
Instrumentación básica del espectrómetro UV-Vis.....	45	Síntesis adicionando 0.8 M de HCl.....	66
<b>Introducción</b> .....	9	Síntesis adicionando 1.0 M de HCl.....	69
Introducción a solventes verdes .....	9	Síntesis adicionando 3% de peso total del DES en agua.....	54
Justificación .....	30	Síntesis adicionando 4.7 M de HCl.....	72
Materiales y Métodos .....	31	Síntesis base	
Nanopartículas de oro sintetizadas en un medio no acuoso .....	21	sin adicionar HCl.....	52
Nanopartículas metálicas .....	20	Síntesis con ChOH 0.5 M.....	79
Objetivo general.....	29	Síntesis con ChOH 1.69 M.....	82
<b>Objetivos</b> .....	29	Síntesis con HNO <sub>3</sub> 0.5 M .....	76
Objetivos particulares.....	30	Síntesis con NaOH 0.5 M .....	85
Parte I. Preparación del medio no acuoso (DES compuesto por cloruro de colina y urea) .....	31	Síntesis de las nanopartículas de oro.....	33
Preparación básica de las muestras para ser analizada por espectrometría por UV-Vis .....	45	Síntesis de las nanopartículas de oro en medio no acuoso .....	34
Preparación de muestra de nanopartículas de oro para TEM.....	50	Síntesis de nanopartículas de oro en forma de estrella en medio acuoso .....	22
Proceso de medición de tamaño de núcleo, distancia entre picos y tamaño de pico de las nanopartículas en forma de estrella .....	50	Síntesis de nanopartículas de oro en forma de estrella en medio no acuoso .....	23
		Síntesis del medio no acuoso .....	32
		Solventes verdes en la nanotecnología.	
		Breve introducción a la nanotecnología ..	18
		Técnicas de caracterización.....	43

# Introducción

## Química verde

En décadas recientes, se ha ido destacando el desarrollo de la química verde. La química verde es una importante herramienta del desarrollo sostenible y tiene por objetivo prevenir y reducir el estrés ambiental causado por los procesos tecnológicos y a la vez promover el incremento del rendimiento de la producción.

Existen 12 principios de la química verde: prevención, economía, síntesis químicas menos peligrosas, desarrollo de químicos seguros, uso de solventes seguros, uso de energía eficiente, uso de materias primas renovables, evitar procesos con muchos pasos de por medio, promover el uso de catalizadores y biocatalizadores, usando remanente de reacciones químicas, monitoreo en tiempo real de procesos tecnológicos, provisión de un adecuado nivel de seguridad química.<sup>1</sup> En específico, el área de nuestro interés son los solventes amigables al medio ambiente o solventes verdes.

## Introducción a solventes verdes

Los solventes verdes poseen una baja toxicidad y un bajo costo de producción en comparación con los solventes orgánicos comúnmente usados para los mismos fines. Esto es debido a que estos medios poseen técnicas de solubilización ambientalmente aceptables que se derivan del control de sus propiedades físicas, tales como la variación de la temperatura, presión<sup>2</sup>, entre otros parámetros.

Anteriormente a la atención que se ha puesto a los solventes verdes, mucho de la química convencional se ha desarrollado usando solventes orgánicos convencionales como alcoholes, cloroformo y acetatos de etilo, los cuales son ampliamente usados para la extracción de compuestos naturales bioactivos o fármacos que provienen de plantas.<sup>3</sup> Sin embargo, la utilización prolongada de estos compuestos ha generado una gran cantidad de residuos de solventes orgánicos tóxicos y con una alta volatilidad que provoca la evaporación de éstos a la atmósfera<sup>4</sup>; ayudando al crecimiento de la contaminación ambiental.

Algunas de las características ideales que debe poseer un solvente acorde a los requerimientos de la química verde, fueron descritas por Cvjetko Bubalo et al. Su grupo propuso que un solvente verde debe cumplir con cinco propósitos: tener un

---

<sup>1</sup> Kudlak, Blazej, et., Al., Selected issues related to the toxicity of ionic liquids and deep eutectic solvents – a review. *Environ Sci Pollut Res* (2015) 22:11975-11992.

<sup>2</sup> Yuntao Dai, et. Al., Natural deep eutectic solvents as new potential media for green technology. *Analytica Chimica Acta*. ELSEVIER. 766(2013) 61-68.

<sup>3</sup> Li Duan, et. al., Comprehensive Evaluations of Deep Eutectic Solvents in Extraction of Bioactive Natural Products. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. 2016, 2405-2411

<sup>4</sup> Paiva, Alexandre, et. al., Natural Deep Eutectic Solvents – Solvents for the 21st Century. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. 2014, 2, 1063-1071.

bajo costo, ser biodegradable, no ser tóxico, poseer una alta accesibilidad y ser reciclable.

### Ejemplos de solventes verdes.

Actualmente los solventes verdes se conforman mayoritariamente del grupo de ésteres (Monoésteres de ácidos grasos de glicol y glicerina, y derivados), solventes especiales (Carbonatos de glicerina), solventes en el estado supercrítico ( $\text{ScCO}_2$ ,  $\text{Sch}_2\text{O}$ ), líquidos iónicos (por ej. tetrafluoroborato de 1-etil-3-metillimidazolio) o ILs por sus siglas en inglés.

Algunos de los solventes verdes se basan en el fenómeno que se presenta al mezclar químicos sólidos puros en cierta proporción, estos se vuelven líquidos<sup>5</sup>, tal es el caso de los líquidos eutécticos, un tipo de ILs. Actualmente la definición general de los ILs proviene de lo que comúnmente se conoce como sales fundidas.

### Breve introducción a líquidos iónicos (ILs)

En años recientes, la utilización de ILs en síntesis química ha recibido una gran atención debido a sus inusuales propiedades comparadas con los solventes tradicionales anteriormente mencionados (sales fundidas, VOCs).

Dentro de los líquidos iónicos Johnson en el 2007<sup>6</sup> propuso las características de líquido iónico moderno; dichas características se presentan en la Tabla I.

Una sal	Catión y/o anión de cadena larga
Punto de fusión	Preferentemente debajo de los 100°C
Intervalo en estado líquido	Mayormente > 200°C
Estabilidad térmica	Usualmente alta
Constante dieléctrica	≤30
Polaridad	Moderada
Conductividad específica	Usualmente < 10 mScm <sup>-1</sup> , “Bueno”
Conductividad molar	< 10 Scm <sup>2</sup> mol <sup>-1</sup>
Ventana electroquímica	>2V, entonces 4.5 V, excepto para sistemas de ácidos de Brønsted.
Solvente y/o catalizador	Excelente para muchas reacciones orgánicas
Presión de vapor	Usualmente despreciable

La Tabla 1 presenta propiedades que determinan su utilidad como solvente. Es por ello, que las aplicaciones de los líquidos iónicos han sido utilizadas en catálisis como

<sup>5</sup> Yuntao Dai, et. Al., Natural deep eutectic solvents as new potential media for green technology. *Analytica Chimica Acta*. ELSEVIER. 766(2013) 61-68.

<sup>6</sup> Johnson, Keith E., What’s an Ionic Liquid?. The electrochemical Society *Interface*. Spring, 2007, 38-41.

<sup>7</sup> Johnson, Keith E., What’s an Ionic Liquid?. The electrochemical Society *Interface*. Spring, 2007, 38-41.



en absorción de gases ácidos, procesamiento de la celulosa<sup>8</sup>, solvente de procesos biocatalíticos, extracción de solventes y aplicaciones electroquímicas.<sup>9</sup>

### Historia de los líquidos iónicos

A pesar de sus nuevas aplicaciones los líquidos iónicos no son un descubrimiento muy reciente. En 1941 fue descrita la primera sustancia de este tipo, por los químicos Latvian-German, Paul Walden. Este ILs fue nitrato de etilamina  $[\text{EtNH}_3]^+[\text{NO}_3]^-$ , el cual provenía de la protonación de la etilamina por ácido nítrico.

En 1934 se creó la sal fundida a partir de una piridina capaz de disolverse bajo concentraciones específicas de celulosa.

De 1960 a 1992, J.S. Wilkes reportó la primera generación de ILs, los cuales presentaban la particularidad de ser estables en contacto de agua y aire.

En 1970, R.A. Osteryoung y compañía, reportaron su investigación con respecto al uso de cloruro de aluminio líquido como electrolito en baterías.

A partir del surgimiento de la primera generación de ILs, pasaron 30 años para que surgiera la segunda generación. La cual estaba caracterizada por la presencia de aniones con propiedades de baja coordinación como  $\text{BF}_4$  y  $\text{PF}_6$ . La limitante hasta 1990 de esta segunda generación fue su elevado precio.

Fue hasta hace poco, a principios del 2000 que surgió la tercera generación basada en iones biodegradables reportados por Dominguez de Maria y Maugeri et al., en 2001; en donde se reportaron algunos ILs que tenían propiedades biológicas como antibactericidas, antifúngicos y actividad anestésica. Estas propiedades podían ser modificables a partir del cambio de propiedades químicas y físicas de combinaciones respectivas de cationes y aniones usados para generar los ILs.

Los ILs reducen la emisión de gases en comparación con los solventes orgánicos volátiles convencionales (también conocidos como VOCs).<sup>10</sup> A pesar de la gran ventaja de estos solventes verdes, la mayoría se encuentra basados en imidazolio el cual se ha encontrado que es no biodegradable y tóxico.<sup>11</sup> Debido a este problema en que muchos de los compuestos de los ILs no son considerados amigables con el ambiente. Hace cerca de 15 años, una nueva vertiente de solventes llamados líquidos eutécticos o DES por sus siglas en inglés (Deep Eutectic Solvents) surgió como respuesta a la creciente necesidad de medios de reacción más amigables con

---

<sup>8</sup> Zhu, Anlian. Supported choline chloride/urea as a heterogeneous catalyst for chemical fixation of carbon dioxide to cyclic carbonates. The Royal Society of Chemistry. 2007. *Green Chem*, 9, 169-172

<sup>9</sup> Kudlak, Blazej, et. Al., Selected issues related to the toxicity of ionic liquids and deep eutectic solvents – a review. *Environ Sci Pollut Res* (2015) 22:11975-11992.

<sup>10</sup> Haerens, Kurt., The use of ionic liquids based on choline chloride for metal deposition: A green alternative? *Journal of Environmental Management* 90 (2009) 3245-3252.

<sup>11</sup> Leron, Rhoda B., Densities of a deep eutectic solvent based on choline chloride and glycerol and its aqueous mixtures at elevated pressures. *Fluid Phase Equilibria* 335(2012) 32-38.

el ambiente. Éstos poseen características parecidas a los líquidos iónicos como una clase de sal fundida.

En la literatura se ha ido separando la definición del DES de la clasificación de los ILs, a pesar de que ambas se consideran como diferentes clases de sales fundidas. Un DES es un sistema de una mezcla eutéctica de un ácido de Lewis o de Brønsted. En donde un ácido de Brønsted, es una sustancia capaz de donar un protón, y una base de Brønsted es una sustancia que acepta el protón. Por otro lado, una base de Lewis es una sustancia que puede donar un par de electrones, y el ácido de Lewis es una sustancia capaz de aceptar un par de electrones.<sup>12</sup> Estos sistemas de ácidos de Lewis en el DES contienen una variedad de especies aniónicas y catiónicas; en contraste los ILs están formados de sistemas compuestos primariamente de un solo par anión/catión.<sup>13</sup>

### **Aplicaciones de solventes verdes**

Los DESs han sido ampliamente explorados inicialmente para generar materiales a nanoescala, extracción de ADN, desulfurización de productos de combustibles, extracción y separación de compuestos fenólicos bioactivos, saponinas o flavonoides de plantas.<sup>14</sup> Estos estudios hacen que el desarrollo de solventes verdes sea un punto clave de la industria farmacéutica.<sup>15</sup>

### **DES (Deep eutectic solvents)**

Los DES son una combinación de una sal y un donador de enlace de hidrógeno (HBD por sus siglas en inglés).<sup>16</sup> El principio de crear DES que presente un bajo punto de fusión mediante una sal de haluro fue demostrado por primera vez por Andrew P. Abbott en el 2001 en un trabajo titulado: "Preparation of novel, moisture-stable, Lewis-acid ionic liquids containing quaternary ammonium salts with functional side chains"<sup>17</sup>, que consistió en una mezcla de sales cuaternarias de amonio con cloruros de diferentes metales.

El trabajo de Abbott fue determinante en la realización del DES, ya que en su trabajo del 2001 reportaron 12 cationes con dos cloruros de metales (M= Zn, Sn). De las 12

---

<sup>12</sup> Chang, Raymond. QUÍMICA. Décima edición. 2010. McGrawHill. México. Página: 660

<sup>13</sup> Smith, Emma L., Deep Eutectic Solvents (DESs) and Their Applications. *Chemical Reviews*. 2014, 114, 11060-11082.

<sup>14</sup> Li Duan, et. al., Comprehensive Evaluations of Deep Eutectic Solvents in Extraction of Bioactive Natural Products. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. 2016, 2405-2411

<sup>15</sup> Li Duan, et. al., Comprehensive Evaluations of Deep Eutectic Solvents in Extraction of Bioactive Natural Products. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. 2016, 2405-2411

<sup>16</sup> Kareem, Mukhtar A., Phase equilibria of toluene/heptane with tetrabutylphosphonium bromide based deep eutectic solvents for the potential use in the separation of aromatics from naphtha. *Fluid Phase Equilibria*. 33(2012) 47-54.

<sup>17</sup> Abbott, Andrew P., et al., Preparation of novel, moisture-stable, Lewis-acidic ionic liquids containing quaternary ammonium salts with functional side chains., *Chem. Commun.*, 2001, 2010-2011. The Royal Society of chemistry 2001.

combinaciones distintas, destacan los puntos de fusión de estos materiales formados por una sal cuaternaria de amonio y un  $MCl_2$ , en donde la sal cuaternaria de amonio jugaba el papel de una base de Lewis y el cloruro del metal el de un ácido de Lewis. Cabe destacar que en ese estudio se usaron sales de cationes simétricos. Abbott et al., explicó que los sistemas de imidazolio que reducían la simetría del catión conducían a un punto más bajo de fusión. En contraste, hasta entonces la mayoría de los líquidos iónicos investigados estaban compuestos por el catión imidazolio.<sup>18</sup>

Con respecto a la simetría de los iones, los DESs contienen iones asimétricos los cuáles tienen una baja energía reticular y a partir de ello poseen un bajo punto de fusión.<sup>19</sup> En donde, la energía reticular es la energía requerida para separar completamente una mol de un compuesto sólido iónico en sus iones gaseosos.<sup>20</sup> La deslocalización de la carga que ocurre en un enlace de hidrógeno entre por ejemplo, un ion haluro y el donador de enlaces de hidrógeno es el responsable de la disminución en el punto de fusión de la mezcla, relativo a los puntos de fusión de sus componentes por separado.

El ion haluro es un átomo de halógeno con una carga negativa, tal que puede considerarse como un anión de un ácido fuerte.<sup>21</sup> Tomando en cuenta el concepto de electronegatividad para analizar el caso del ion haluro, la electronegatividad se define como la *capacidad de un átomo para atraer hacia sí los electrones de un enlace químico*.<sup>22</sup> El cambio en la diferencia de electronegatividad entre los constituyentes de un compuesto, posee un efecto mayor en el momento dipolar que en el cambio en la longitud de enlace.<sup>23</sup> Por lo tanto, esto tiene que ver con la acidez del cloruro del metal que es componente del DES. El grado de ionización del ácido depende de dos factores: la fuerza del enlace y la polaridad del enlace. Este último factor va de la mano con la electronegatividad del ion haluro usado, ya que mientras la diferencia de electronegatividad entre el metal y el ion haluro sea mayor, el enlace será más polar y ocasionará que el ácido de Lewis o Brønsted, en nuestro caso sea más fuerte. Esto último, explica a lo que Abbott et al., en 2001 discutieron como cambiaba la acidez al cambiar el cloruro de metal asociado a la sal cuaternaria de amonio.

---

<sup>18</sup> Abbott, Andrew P., et al., Preparation of novel, moisture-stable, Lewis-acidic ionic liquids containing quaternary ammonium salts with functional side chains., *Chem. Commun.*, 2001, 2010-2011. The Royal Society of chemistry 2001.

<sup>19</sup> Smith, Emma L., Deep Eutectic Solvents (DESs) and Their Applications. *Chemical Reviews*. 2014, 114, 11060-11082.

<sup>20</sup> Brown, Theodore L. et al., Chemistry: the central science. 10<sup>th</sup> ed. 2006, Pearson Education, México. Página: 305.

<sup>21</sup> Wade, L. G., Organic chemistry. 5<sup>th</sup> ed. Prentice Hall, 2003. United States of America. Página: 457.

<sup>22</sup> Raymond, Chang., Química. 10<sup>th</sup> ed. 2010, McGrawHill, México. Página: 377.

<sup>23</sup> Brown, Theodore L. et al., Chemistry: the central science. 10<sup>th</sup> ed. 2006, Pearson Education, México. Página: 305.

A raíz de esta observación en su artículo concluyeron que los puntos de fusión son dependientes de la simetría del catión y de la naturaleza de la cadena funcionalizada. Y además la acidez del ácido de Lewis puede ser modificada a partir de cambiar el cloruro de metal usado.<sup>24</sup>

Tiempo después esta familia de mezclas realizadas por Abbott, se extendió a una variedad de otros HBD como lo son ácidos orgánicos, aminas y alcoholes, incluyendo glicerol.<sup>25</sup> Recientes estudios de DESs a la fecha han esquematizado una clasificación de los DES. Esta clasificación divide a los DES en cuatro tipos. En el tipo I, los DESs se componen de cualquier compuesto de amonio, fosfonio o sulfonio (por lo regular son sales de estos cationes), una base de Lewis (un anión haluro) y un ácido de Lewis que es por lo regular un cloruro de metal; de manera más general un ion haluro con un elemento o radical que sea menos electronegativo. En el tipo II, se conforma de lo mismo que el tipo I, el único cambio es que el ion haluro ligado al elemento (o radical) se encuentra hidratado. En el tipo III, el catión es el mismo que en el tipo I y II, solo que los donadores de enlace de hidrógeno (HBD) son por lo general amidas, ácidos carboxílicos y alcoholes, como se había descrito en un principio. A partir del tipo III, se ha abierto la posibilidad de funcionalizar los cationes para aplicaciones específicas. Es en este subtipo donde se presentan aplicaciones tales como remoción de glicerol de biodiesel, procesamiento de óxidos metálicos, y la síntesis de derivados de la celulosa. Por último, el tipo IV esta caracterizados por el uso de metales de transición, en donde las sales de los metales no se ionizan en un medio no acuoso a temperatura ambiente.<sup>26</sup>

Se ha reportado que los cationes inorgánicos, en la composición de líquidos eutécticos, generalmente no forman mezclas con un bajo punto de ebullición, debido a su alta densidad de carga.<sup>27</sup>

### **Diferencias entre sales fundidas y líquidos eutécticos**

Algunos autores destacan que el DES se distingue de las sales fundidas y de los ILs convencionales, puesto que las sales fundidas presentan una menor viscosidad a comparación de éstos.<sup>28</sup> Además de que los iones presentes en los ILs y el DES,

---

<sup>24</sup> Abbott, Andrew P., et al., Preparation of novel, moisture-stable, Lewis-acidic ionic liquids containing quaternary ammonium salts with functional side chains., *Chem. Commun.*, 2001, 2010-2011. The Royal Society of chemistry 2001.

<sup>25</sup> De Santi, Valerio., Novel Brønsted acidic deep eutectic solvent as reaction media for esterification of carboxylic acid with alcohols., *Tetrahedron Letters* 53 (2012) 5151-5155.

<sup>26</sup> Smith, Emma L., Deep Eutectic Solvents (DESs) and Their Applications. *Chemical Reviews*. 2014, 114, 11060-11082.

<sup>27</sup> Smith, Emma L., Deep Eutectic Solvents (DESs) and Their Applications. *Chemical Reviews*. 2014, 114, 11060-11082.

<sup>28</sup> De Santi, Valerio., Novel Brønsted acidic deep eutectic solvent as reaction media for esterification of carboxylic acid with alcohols., *Tetrahedron Letters* 53 (2012) 5151-5155.

son líquidos a una temperatura menor a 100°C. Ya que las sales fundidas se funden a una temperatura mayor.<sup>29</sup>

### **Antecedentes de trabajar con DES compuesto por cloruro de colina y urea**

Para hacer un DES que posea un bajo punto de ebullición, se requiere escoger adecuadamente la sal de amonio, además del donador de enlaces de hidrógeno. Por lo tanto, diversos grupos se han dedicado a encontrar un catión adecuado para generar DES a temperatura ambiente.

La mayoría de los DES reportados tienen como base una sal cuaternaria de amonio, siendo la más usada el cloruro de colina. La colina (2-hidroxietil-trimetiletanolamina) es el catión común a una serie de sales cuaternarias de amonio con diferentes aniones. El uso recurrente de este catión se debe a que no es tóxico y su costo es bajo, comparado con el costo de las sales de imidazolio y el piridino que son las sales principales de los ILs comunes.<sup>30</sup>

Prasad et al., usaron un DES formado por  $\text{ChCl} + \text{ZnCl}_2$  como catalizador basándose en el carácter de ácido de Lewis del Zn como medio de reacción para preparar largas cadenas de esteres. El principal inconveniente deriva de la alta temperatura que ocupa una para que llegue al punto en que es un líquido (110°C)<sup>31</sup> Esto hace que constantemente se tenga que estar manteniendo esa temperatura, y debido a la naturaleza de la reacción, puede liberarse algunos átomos de halógeno ( $\text{Cl}^-$ ), y átomos de metales, lo cual reduce el aspecto verde de este particular DES.

### **DES compuesto por cloruro de colina y urea**

Algunos estudios con respecto a diversas mezclas para formar DES, señalan la existencia de interacciones complejas entre todos los componentes del DES, la mayoría de éstas se le atribuye a la presencia del HBD. Pero existen DES que contienen colina en donde la sal de amonio y no el HBD, parece tener una influencia mayor de lo esperado en la formación de enlaces de hidrógeno.<sup>32</sup>

Uno de los DES que ha sido ampliamente usado en diversas investigaciones y que contiene colina es el DES cloruro de colina con urea ( $\text{ChCl}:\text{Urea}$ ) o comúnmente llamado *reline*. En la clasificación de los DES es categorizado como tipo III. Es líquido a temperatura ambiente, su costo de preparación es barato, y sus componentes provienen de precursores naturales, siendo biodegradable,

---

<sup>29</sup> Smith, Emma L., Deep Eutectic Solvents (DESs) and Their Applications. *Chemical Reviews*. 2014, 114, 11060-11082.

<sup>30</sup> Smith, Emma L., Deep Eutectic Solvents (DESs) and Their Applications. *Chemical Reviews*. 2014, 114, 11060-11082.

<sup>31</sup> De Santi, Valerio., Novel Brønsted acidic deep eutectic solvent as reaction media for esterification of carboxylic acid with alcohols., *Tetrahedron Letters* 53 (2012) 5151-5155.

<sup>32</sup> Zhu, Anlian. Supported choline chloride/urea as a heterogeneous catalyst for chemical fixation of carbon dioxide to cyclic carbonates. The Royal Society of Chemistry. 2007. *Green Chem*, 9, 169-172

bactericida, y no citotóxico.<sup>33</sup> Este DES está basado en la sal de amonio cloruro de colina y como HBD la urea, en donde el ChCl y la urea tienen la habilidad para formar enlaces de hidrógeno.<sup>34</sup> Se ha encontrado que estos componentes, cloruro de colina y urea, producen un líquido eutéctico si se mezclan en una relación 1:2, respectivamente. Su punto de congelación es de 12°C, el cual es mucho menor que el del ChCl y la urea.<sup>35</sup>

Se han hecho estudios mediante un análisis de Spatial density functions (SDFs) en donde se muestra que el cloro está más fuertemente asociado con la urea en comparación a la colina. En otras posibles conformaciones de SDFs la urea está alrededor de la colina. Y se observó que las moléculas de urea y de colina trabajan sinérgicamente para generar un tipo sándwich en donde el cloro se encuentra en medio de éstas dos, ligado por enlaces de hidrógeno. Este estudio mostró que tan separados se encontraban los componentes del DES para formar una estructura tipo sándwich que permite la mejor distribución de cargas permitida entre cada componente.<sup>36</sup> Esto es, que en el punto eutéctico, la razón molar de urea y colina es tal que la fuerza intermolecular mediante la formación de enlaces de hidrógeno (intermolecular hydrogen bonding forces) entre la colina, la urea y el cloro de la mezcla llegan a un balance, formando un tipo sándwich.<sup>37</sup>

Se habla también de que la deslocalización de carga genera la formación del DES, en donde en el caso del ChCl:Urea, se remarca la habilidad de la urea para deslocalizar carga y ello conlleva a la formación de enlaces de hidrógeno. Esto da a lugar a que cada cloro esté fuertemente asociado con una colina y dos moléculas de urea, estudio que se visualizó en DFT (Density Function Theory).<sup>38 39</sup>

Desde los estudios de Abbott en el 2001 los DES han ido diversificándose. Mjalli et al., propusieron un método para predecir la densidad para los DES a distintas temperaturas.<sup>40</sup> Para el caso del DES hecho a partir de cloruro de colina con urea le corresponde los datos recopilados en la Tabla II.

---

<sup>33</sup> Q. Wen, J. Chen, Y.-L. Tang, J. Wang and Z. Yang, *Chemosphere*, 2015, 132, 63-69.

<sup>34</sup> Zhu, Anlian. Supported choline chloride/urea as a heterogeneous catalyst for chemical fixation of carbon dioxide to cyclic carbonates. The Royal Society of Chemistry. 2007. *Green Chem*, 9, 169-172

<sup>35</sup> Zhu, Anlian. Supported choline chloride/urea as a heterogeneous catalyst for chemical fixation of carbon dioxide to cyclic carbonates. The Royal Society of Chemistry. 2007. *Green Chem*, 9, 169-172

<sup>36</sup> Hammond, Oliver S., Liquid structure of the choline chloride-urea deep eutectic solvent (reline) from neutron diffraction and atomic modelling. *Green Chem.*, 2016, 18, 2736-2744.

<sup>37</sup> Hammond, Oliver S., Liquid structure of the choline chloride-urea deep eutectic solvent (reline) from neutron diffraction and atomic modelling. *Green Chem.*, 2016, 18, 2736-2744.

<sup>38</sup> G. García, M. Atilhan and S. Aparicio, *Chem. Phys. Lett.*, 2015, 634, 151-155.

<sup>39</sup> Hammond, Oliver S., Liquid structure of the choline chloride-urea deep eutectic solvent (reline) from neutron diffraction and atomic modelling. *Green Chem.*, 2016, 18, 2736-2744.

<sup>40</sup> Shahbaz, K.; Mjalli, F. S.; Hashim, M. A.; AlNashef, I. M. *Thermochim. Acta* 2011, 515, 67.

<b>Tabla II. Propiedades físicas de DESs, líquidos iónicos, y solventes moleculares a 298 K</b>					
Sal (equivalencia molar)	HBD (equivalencia molar)	Viscosidad (cP)	Conductividad (mS/cm)	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Tensión superficial (mN/m)
ChCl (1)	Urea (2)	632	0.75	1.24	52
ChCl (1)	Etilenglicol (2)	36	7.61	1.12	49
ChCl (1)	Glicerol (2)	376	1.05	1.18	55.8
ChCl (1)	Ácido malónico (1)	721	0.55	1.33	65.7

**Fuente:** Propiedades físicas de DESs, líquidos iónicos y solventes moleculares a 298 K. (Adaptación de Smith, Emma L., Abbott, Andrew P., Ryder, Karl S., Deep Eutectic Solvents (DESs) and Their Applications. *Chemical Reviews*. 2014, 114, 11060-11082.)

A partir de la Tabla II se puede destacar como cambia la viscosidad cuando el HBD cambia, a una temperatura dada; estos datos son de suma importancia puesto que el uso de los DES se limita de manera importante en cuanto a su incremento de viscosidad y decrecimiento de su conductividad. En la Tabla II observamos que el DES (ChCl:Urea) posee una viscosidad mayor que la mayoría de los DESs dispuestos en esta Figura, sin embargo su conductividad es mucho menor en comparación a los DESs que supera en viscosidad. Aún esto sería mayormente apreciado en electrolitos acuosos, los cuales son conocidos por tener alta conductividad eléctrica.

El artículo publicado por Abbott et. al., en 2014 señala que el incremento de la temperatura conlleva a una interacción más débil entre el catión colina y el HBD correspondiente. Además de que la estructura molecular del HBD puede afectar la movilidad de las especies en el sistema entero.

### **Comparación entre líquidos iónicos y líquidos eutécticos**

Los DES poseen mayores ventajas en comparación con los ILs convencionales y sobre solventes orgánicos anteriormente utilizados antes de la aparición de los ILs. Esto se debe a que los DES pueden ser fácilmente producidos sin comprometer el grado de pureza del DES final, dependiendo únicamente de la pureza inicial de sus componentes. Además de ello, los reactivos poseen un costo menor a los normalmente ocupados para la realización de otros solventes orgánicos.<sup>41</sup>

Paiva et al., realizaron un estudio de citotoxicidad en 11 NADES y dos ILs de acuerdo a la norma ISO/EN 10.993. Se evaluó la viabilidad de las células (L929 fibroblastos) después del contacto con las soluciones con una concentración de 25 mg/mL. Respecto a su estudio la conclusión fue que los 11 NADES que fueron probados, fueron menos citotóxicos con respecto a los dos ILs lo cuales ocuparon la última posición con respecto a la lista de 13 líquidos iónicos (que incluyen los NADES y los ILs convencionales). Además, se encontró que dentro de los NADES

<sup>41</sup> Li Duan, et. al., Comprehensive Evaluations of Deep Eutectic Solvents in Extraction of Bioactive Natural Products. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. 2016, 2405-2411.

menos citotóxicos, todos los que ocuparon las primeras posiciones poseían como sal cuaternaria de amonio colina. Este estudio apoya los estudios que marcan a los solventes basados en colina como no citotóxicos.<sup>42</sup>

Hou et al., realizaron estudios con respecto a la biodegradación del DES. Su grupo investigó la habilidad de diferentes microorganismos para degradar DES. Encontraron que después de 21 días, la mayoría de los componentes estudiados habían sido degradados en un 80%; esto se atribuyó a la presencia del catión colina,<sup>43</sup> posiblemente basado en el hecho de que la colina es una pro-vitamina del complejo B y es ampliamente usada como aditivo en la comida para pollos.<sup>44</sup>

## Antecedentes

### **Solventes verdes en la nanotecnología. Breve introducción a la nanotecnología.**

Una de las vertientes que ha surgido respecto al uso de los solventes verdes ha sido en el ámbito de la nanotecnología. La nanotecnología engloba la aplicación de las ciencias básicas en materiales que van del orden de 1 a 100nm. Una definición concisa es que la nanotecnología es la habilidad de observar, medir, manipular y manufacturar cosas en la escala nanométrica.<sup>45</sup> A raíz de este surgimiento se generaron los nanomateriales, es decir objetos que tiene al menos una dimensión en una escala nanométrica (1 a 100 nm).

Puesto que en este trabajo se sintetizarán nanomateriales, primeramente es importante mencionar que éstos se encuentran categorizados de acuerdo a sus dimensiones. Los nanomateriales pueden ser en tres dimensiones (nanopartículas, puntos cuánticos, nanoesferas, etc.), en dos dimensiones (nanotubos, nanofibras, etc.) y por último en una dimensión (películas delgadas).<sup>46</sup>

Para la síntesis de algunos materiales se requiere un medio de reacción (disolventes) para que la reacción se logre llevar a cabo homogéneamente con los reactivos respectivos. El medio de reacción juega un papel preponderante dado que su naturaleza afecta la síntesis y crecimiento de los materiales, y bajo condiciones no óptimas, hace que tiendan a agregarse uno con otro de manera natural y pierdan sitios específicos de su superficie, debido a aglomeración. Esta situación puede ser una desventaja dependiendo de la aplicación final que se busca del nanomaterial. Por ejemplo, los que se ocupan para que tengan la capacidad de absorber ciertos

---

<sup>42</sup> Paiva, Alexandre, et. al., Natural Deep Eutectic Solvents – Solvents for the 21st Century. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. 2014, 2, 1063-1071.

<sup>43</sup> Hou, X. D.; Liu, Q. P.; Smith, T. J.; Li, N.; Zong, M. H. Evaluation of toxicity and biodegradability of cholinium amino acids ionic liquids. *PLoS One* 2013, 8.

<sup>44</sup> Ventura, Sónia P.M., et al. Ecotoxicity analysis of cholinium-based ionic liquids to *Vibrio fischeri* marine bacteria., *Ecotoxicology and Environmental Safety* 102 (2014) 48-54.

<sup>45</sup> Mongillo, John F., *Nanotechnology 110.*, 2007, United States of America. Greenwood Press. Página: 5.

<sup>46</sup> [https://ec.europa.eu/research/industrial\\_technologies/pdf/nano-hands-on-activities\\_en.pdf](https://ec.europa.eu/research/industrial_technologies/pdf/nano-hands-on-activities_en.pdf)



componentes, como es el caso de los nanomateriales buscados para aplicaciones en catalizadores y sensores.

A raíz de esta situación, en un principio se usaron los solventes orgánicos y otros medios acuosos que se discutieron al principio de este trabajo. Con la llegada de los líquidos iónicos, éstos han ganado popularidad y se han usado en la dispersión durante el proceso de síntesis. Posteriormente se usaron para generar cambios del tamaño, en la morfología y la en la forma de los nanomateriales.

La primera combinación reportada de nanotecnología y ILs fue en un artículo publicado en el 2001<sup>47</sup> Pero fue hasta el año 2008 donde se publicó respecto a este tema para el caso de los DES, donde éste fue usado como un solvente para la síntesis química de nanopartículas de oro.<sup>48</sup> Abo-Hamad y compañía, señalan que desde el 2001 existen alrededor de 45 artículos con respecto a DES y nanotecnología, y 673 para el caso con el uso de ILs; y existen más de 500 patentes realizadas que incluyen el uso de DESs y ILs dentro del campo de las nanociencias.<sup>49</sup> Este estudio realizado incluye las tendencias de hacia qué nanomateriales se comenzó a aplicar los solventes verdes. Por ejemplo, el caso más importante en un principio fue hacia los nanomateriales hechos a base de carbón; por ejemplo: el grafeno y los nanotubos de carbono. Estos nanomateriales abarcan alrededor del 50% de los estudios donde se sintetizan en conjunto con un medio no acuoso, DES; y en segundo lugar se encuentran investigaciones del mismo medio pero para estudios relacionados con nanopartículas de silicio.<sup>50</sup>

Un estudio reportado por Boulos et al., se describe la transformación de un objeto milimétrico a uno nanométrico gracias a un tratamiento en DES de cloruro de colina y urea. Específicamente investigaron la transformación de cabello humano en lo que le llamaron “functional nano-dimensional material”. Los resultados de SEM arrojaron que antes del tratamiento del DES sobre el cabello humano su diámetro era de 50  $\mu\text{m}$ -5  $\mu\text{m}$ . Después del tratamiento, en el TEM se encontraron partículas que probablemente eran pigmentos de melanina que iban de 15-20nm.<sup>51</sup>

---

<sup>47</sup> Abo-Hamad, Ali, et al., Potential applications of Deep eutectic solvents in nanotechnology. *Chemical Engineering Journal* 273 (2015) 551-567.

<sup>48</sup> Abo-Hamad, Ali, et al., Potential applications of Deep eutectic solvents in nanotechnology. *Chemical Engineering Journal* 273 (2015) 551-567.

<sup>49</sup> Abo-Hamad, Ali, et al., Potential applications of Deep eutectic solvents in nanotechnology. *Chemical Engineering Journal* 273 (2015) 551-567.

<sup>50</sup> Abo-Hamad, Ali, et al., Potential applications of Deep eutectic solvents in nanotechnology. *Chemical Engineering Journal* 273 (2015) 551-567.

<sup>51</sup> Abo-Hamad, Ali, et al., Potential applications of Deep eutectic solvents in nanotechnology. *Chemical Engineering Journal* 273 (2015) 551-567.

Otro uso del DES fue reportado por Gutiérrez et al., en donde usaron un DES basado en cloruro de colina en Ácido p-toluenosulfónico con el propósito de preparar carbón poroso.<sup>52</sup>

Incluso se ha reportado que los líquidos iónicos en cantidades nanométricas, cuando son confinados en nanoporos y materiales nanoestructurados, presentan propiedades especiales.<sup>53</sup>

Otros usos del DES como medio de síntesis es que puede actuar como fuente de carbón o de metal y como un reactivo o agente auxiliar en la producción de nanomateriales. Se encontró que la reactividad del DES era afectada por diversos factores como enlaces de hidrógeno, tensión superficial, viscosidad y polaridad.<sup>54</sup>

### **Nanopartículas metálicas**

Dado que anteriormente se citaron algunos trabajos de la interacción de los nanomateriales con el DES, en este trabajo se tratará con un caso particular de los nanomateriales, las nanopartículas metálicas.

El interés en las nanopartículas metálicas reside en que con diferentes tamaños y morfologías se pueden presentar propiedades ópticas prometedoras, características del plasmón que responde al infrarrojo, teranósticas, entre otras aplicaciones químicas. La particularidad para que muchas de estas propiedades se presenten es que el tamaño, la composición y la estabilidad se controlen de manera fina, en especial para estudios de catálisis.<sup>55</sup>

### **Importancia de nanopartículas de oro con alto índice de cristalinidad**

Se han reportado que nanopartículas de metales nobles con altos índices de cristalinidad exhiben altas actividades catalíticas en comparación a aquellos con bajos índices de cristalinidad, debido que estos primeros exponen ciertos sitios que están insaturadas coordinadamente.<sup>56</sup> Esta propiedad según la IUPAC se define como un complejo de metal de transición que posee menos ligandos que existen en el complejo coordinadamente saturado. Estos complejos suelen tener menos de 18 electrones de la cáscara externa en el átomo de metal central.<sup>57</sup> Estas localizaciones

---

<sup>52</sup> Abo-Hamad, Ali, et al., Potential applications of Deep eutectic solvents in nanotechnology. *Chemical Engineering Journal* 273 (2015) 551-567.

<sup>53</sup> A.K. Gupta, YL. Verma, R.K. Singh, S. Chandra. Studies on a ionic liquid confined in silica nano pores: change in Tg and evidence of organic-inorganic linkage at the pore wall surface, *J. Phys. Chem C* 118 (2013) 1530-1539.

<sup>54</sup> Abo-Hamad, Ali, et al., Potential applications of Deep eutectic solvents in nanotechnology. *Chemical Engineering Journal* 273 (2015) 551-567.

<sup>55</sup> Raghuwanshi, V. S., Self-assembly of gold nanoparticles on Deep eutectic solvent (DES) surfaces. *Chem. Commun.*, 2014, 50, 8693-8696.

<sup>56</sup> Ming, T.; Feng, W.; Tang, Q; Wang, F.; Sun, L.; Wang, J.; Yan, C. *J. Am. Chem. Soc.* 2009, 131, 16350.

<sup>57</sup> IUPAC. Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (the "Gold Book"). Compiled by A. D. McNaught and A. Wilkinson. Blackwell Scientific Publications, Oxford (1997). XML on-line corrected version:

coordinadamente insaturadas sirven como sitios activos para romper y formar enlaces químicos.

### **Nanopartículas de oro sintetizadas en un medio no acuoso**

Existen cierto tipo de nanopartículas que han generado un gran interés, un caso particular son las nanopartículas de oro las cuales son el tipo de nanopartículas que se sintetizarán en este trabajo. Para su síntesis existen diversos métodos químicos, por microondas y por depósitos de vapor físicos (PVD por sus siglas en ingles). Uno de los métodos considerados como más limpios para la síntesis de estas nanopartículas es el método de sputtering el cual forma nanopartículas en superficies con una baja presión de vapor tal cual como lo haría en un ILs o DES. Bajo este método Raghuwanshi et al., probó sintetizar nanopartículas de oro en DES hecho a partir de cloruro de colina y urea; como resultados obtuvo nanopartículas esféricas con un tamaño promedio de  $5 \pm 0.5$  nm.<sup>58</sup>

### **Importancia de las nanopartículas de oro en forma de estrella**

En la última década, la síntesis bien definida de esferas básicas de diferentes tamaños se ha extendido eficientemente a partículas anisotrópicas como varillas, prismas, cubos, bipiramides, y estrellas, a través del proceso de crecimiento mediadas por semillas. En este trabajo se buscará sintetizar en específico nanopartículas de oro en forma de estrella.

En diversos trabajos encontrados en la literatura, se han destacado las características interesantes de las nanopartículas de oro como biosensores, ya que el plasmón correspondiente a determinadas nanoestructuras muestra una muy alta sensibilidad al medio circundante. Por otra parte, parece que las estructuras afiladas y definidas en sus contornos son de gran interés para este propósito, de hecho, gracias a estas características es posible obtener una localización conveniente del campo eléctrico en los extremos agudos, su resonancia de plasmón de superficie local depende aún más del ambiente dieléctrico que en el caso de las formas más habituales, como varillas o esferas. El aumento de la densidad de carga local es bien conocido para estas nanopartículas metálicas con puntas altamente irregulares, que se usan ampliamente para el efecto de dispersión Raman mejorada de superficie (SERS).<sup>59</sup> Como consecuencia, las estructuras como bipiramides y nanoestrellas son muy prometedores para aplicaciones de biosensado.<sup>60</sup>

---

<http://goldbook.iupac.org> (2006-) created by M. Nic, J. Jirat, B. Kosata; updates compiled by A. Jenkins. ISBN 0-9678550-9-8. doi:10.1351/goldbook.

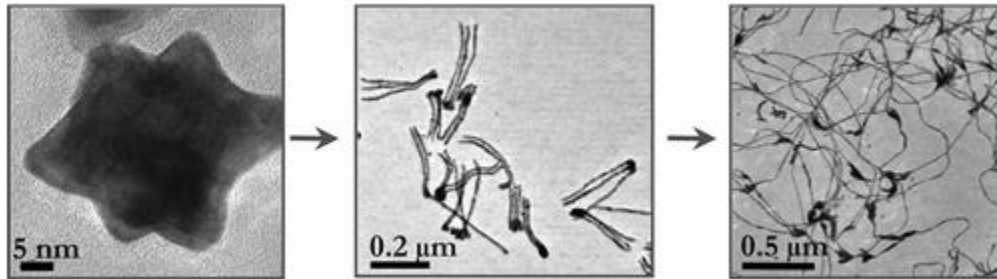
<sup>58</sup> Raghuwanshi, V. S., Self-assembly of gold nanoparticles on Deep eutectic solvent (DES) surfaces. *Chem. Commun.*, 2014, 50, 8693-8696.

<sup>59</sup> E. Nalbant Esenturk, A. R. Hight Walker, *J. Raman Spectrosc.* 2009, 40, 86–91; b) X. S. Shen, G. Z. Wang, X. Hong, W. Zhu, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2009, 11, 7450–7454.

<sup>60</sup> Navarro, J. R. G.; Manchon, D.; Lerouge, F.; Cottancin, E.; Lerme, J.; Bonnet, C.; Chaput, F.; Mosset, A.; Pellarin, M.; Parola, S. *Nanotechnology* 2012, 23, 145707

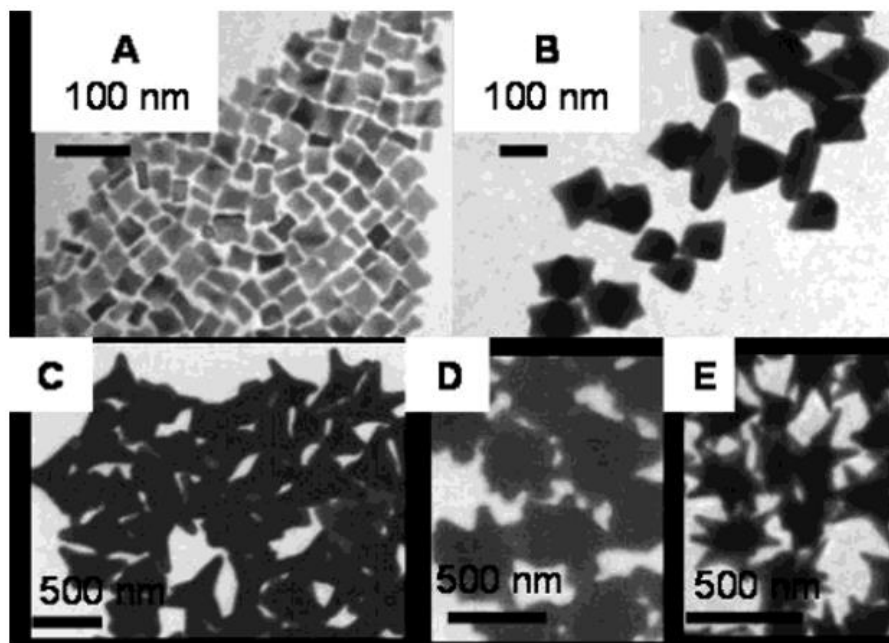
## Síntesis de nanopartículas de oro en forma de estrella en medio acuoso

Uno de los posibles primeras investigaciones que lograron crecer nanopartículas de oro en forma de estrella fue desarrollado por Krichevski y Markovich en el 2006; en su investigación crecieron en un medio acuoso nanovarillas que podían tomar forma de nanoestrellas (no de manera uniforme y precisa) como se observa en la Figura 1. En su síntesis hicieron uso de un surfactante catiónico conocido como CTABr (bromuro de cetiltrimetilamonio, cetyltrimethylammonium bromide), del cual se hablará más adelante.



**Figura 1.** Nanopartículas de Au-Pa obtenidas por Krichevski y Markonich et al., (2006). *Langmuir* 2007, 23, 1496-1499 10.1021/la062500x.

Tapan y Murphy en el 2004 reportaron un método para obtener múltiples formas de nanopartículas de oro, entre ellas en forma de estrella como se observa en la Figura 2. Las síntesis fueron llevadas a cabo en una solución acuosa a temperatura ambiente, usando dos protocolos distintos bajo la síntesis química por vía coloidal. Con el fin de controlar la forma de las nanopartículas hicieron uso de CTABr y  $\text{AgNO}_3$  (nitrato de plata) de los cuales se hablará de su papel más adelante. Una de sus observaciones es que sólo el CTABr era el factor importante que determinaba la morfología y dimensión de las nanopartículas de oro.



**Figura 2.** Nanopartículas de oro en forma de estrella obtenidas en un medio acuoso reportadas por Tapan y Muprhy (2004).

Chandra et al., obtuvieron nanopartículas de oro en forma de estrella a partir de 4 buffers (llamado Good's buffers). En su investigación, controlaron la morfología tomando en cuenta 4 factores; agitación mecánica, tipo de buffer (Good's buffer), relación de la concentración de los precursores usados y la variación del pH durante cada proceso de síntesis (por medio de NaOH y HCl).<sup>61</sup>

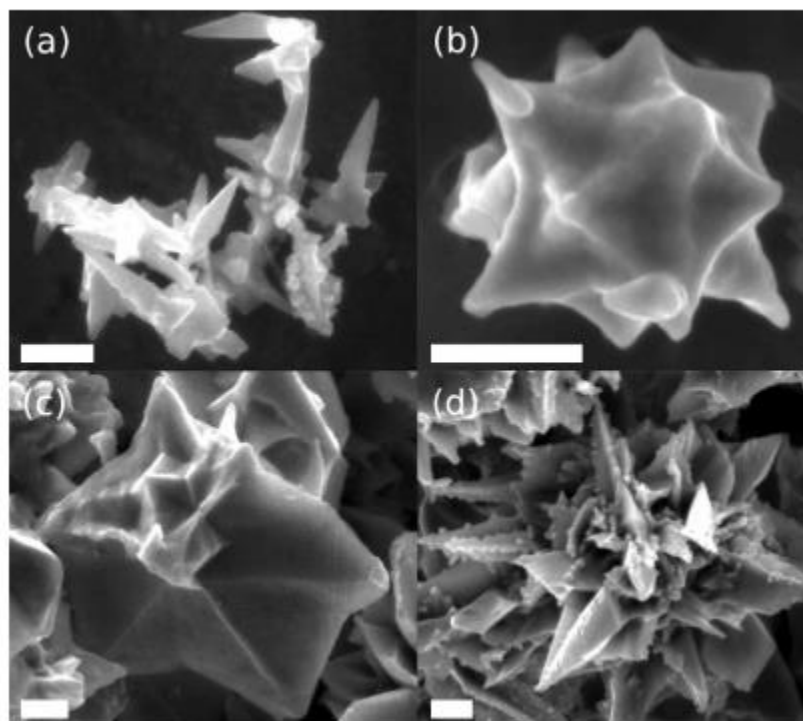
### **Síntesis de nanopartículas de oro en forma de estrella en medio no acuoso**

En investigaciones realizadas por Stefano et al., se reportó que se obtuvieron nanopartículas en forma de estrella en un medio libre de agua y a temperatura ambiente. Como medio reacción hicieron uso de un DES compuesto por ChCl:Urea (en una relación 1:2). Los autores destacaron que usaron DES como medio de reacción debido a que presenta propiedades tales como alta viscosidad, polaridad, estabilidad térmica, facilidad de preparación y bajo costo de los precursores. Por otro lado, el DES es capaz de formar un solvente "supramolecular" altamente estructurado debido a la red extendida de enlaces de hidrógeno. Esta última propiedad fue conveniente para controlar la forma de nanoestructuras como las nanopartículas de oro que ellos presentaron; cabe destacar que sus síntesis fueron realizadas sin la adición de surfactantes como CTACl, CTABr ni de agentes externos como el AgNO<sub>3</sub>.<sup>62</sup> En cambio, para observar cómo era afectada la morfología

<sup>61</sup> Chandra, Kavita., Culver, Kayla S. B., Werner, Stephanie E., Lee, Raymond C., Odom, Trei W. *Chem. Mater.* 2016, 28, 6763–6769

<sup>62</sup> Stassi, S., Cauda, V., Canavese, G., Manfredi, D. and Pirri, C. F. (2012), Synthesis and Characterization of Gold Nanostars as Filler of Tunneling Conductive Polymer Composites. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2012: 2669–2673. doi:10.1002/ejic.201101058

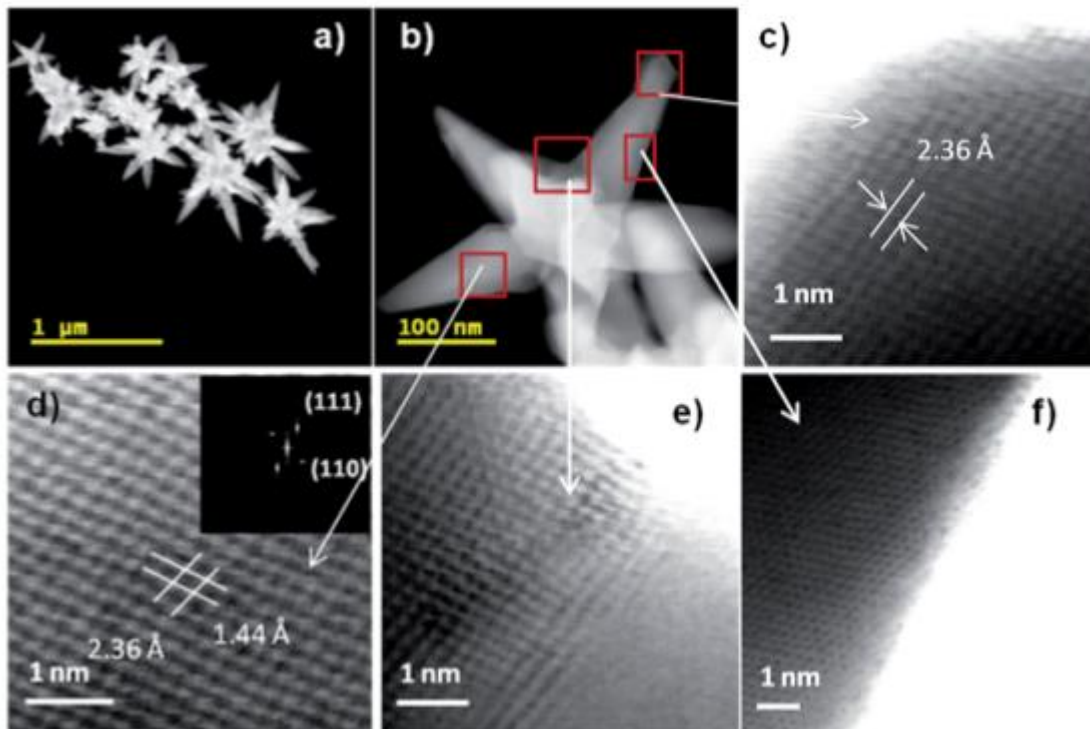
variaron la relación entre la sal de oro ( $\text{HAuCl}_4$ ) y el agente reductor (ácido ascórbico). Las morfologías resultantes se pueden observar en la Figura 3.



**Figura 3.** Nanopartículas de oro en forma de estrella en DES obtenidas por Stassi et al., (2012). Efecto en la morfología de las nanopartículas en forma de estrella en relación de ácido ascórbico (AA) / tetracloroaurato de hidrógeno ( $\text{HAuCl}_4$ ) de (a) 4 : 1, (b) 6 : 1, (c) 9 : 1, (d) 12 : 1. La escala es de 200 nm. (Stassi, S., Cauda, V., Canavese, G., Manfredi, D. and Pirri, C. F. (2012), Synthesis and Characterization of Gold Nanostars as Filler of Tunneling Conductive Polymer Composites. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2012: 2669–2673. doi:10.1002/ejic.201101058)

Otro artículo publicado en el 2015 por Kumar-Krishnan et al., reportó ésta síntesis de manera similar en el mismo medio (DES  $\text{ChCl}:\text{Urea}$  1:2).<sup>63</sup> De nuevo, no se hizo uso de algún surfactante como CTAC, CTABr ni de agentes externos como el  $\text{AgNO}_3$ . En cambio, evaluaron el efecto de la temperatura. A diferencia del estudio realizado por Stassi et al., donde la temperatura no fue variada. Sin embargo, en la investigación de Kumar et al., no fue variada la relación de la sal de oro y el agente reductor. En la Figura 4 puede observarse la forma de las nanopartículas de oro en forma de estrella obtenidas.

<sup>63</sup> Kumar-Krishnan, et al., Temperature-induced Au nanostructure synthesis in a nonaqueous deep-eutectic solvent for high performance electrocatalysis, *Journal of Materials Chemistry A*, Volumen 3, Páginas: 15771-16362, 2015.



**Figura 4.** Nanopartículas de oro en forma de estrella obtenidas por Kumar et al., (2015). Imágenes de HR-STEM indicando patrones FFT.

### Estudios de nanopartículas de oro en DES

En estudios más específicos sintetizaron nanopartículas de oro por la técnica de sputtering, puntualizaron que las atracciones entre las nanopartículas de oro podrían ser balanceado por repulsiones electrostáticas proveídas por el modelo iónico del DES con una mínima distancia de 0.8 nm. Y puesto que el DES posee un comportamiento iónico, eso significa que la superficie del DES tiene iones positivos y negativos, lo cual puede afectar de manera significativa el crecimiento y el autoensamblaje de nanopartículas. Además, en este estudio observaron la baja viscosidad del DES. Ya que vieron que los átomos de oro poseían una alta movilidad en la superficie del DES, tal que la interacción entre DES y átomos de oro, era pequeña.<sup>64</sup>

Con el uso del DES como solvente, se ha encontrado que éste puede actuar como estabilizador y con ello genero el nacimiento de una nueva matriz para estudios fundamentales de nucleación, crecimiento y autoensamblado de nanopartículas metálicas. A pesar de esto no se ha podido determinar los mecanismos de

<sup>64</sup> Raghuwanshi, V. S., Self-assembly of gold nanoparticles on Deep eutectic solvent (DES) surfaces. *Chem. Commun.*, 2014, 50, 8693-8696.

crecimiento y estabilización de las nanopartículas de oro en líquidos iónicos y DES. Es por este motivo que el tema aún se encuentra en debate.<sup>65</sup>

Como se muestran en los ejemplos anteriores observamos que para el caso de las nanomateriales, en específico para síntesis de nanopartículas metálicas, el DES que es más comúnmente usado es cloruro de colina con urea (ChCl:Urea).<sup>66</sup>

### **Comportamiento de los iones metálicos en DES**

Muchas de las aplicaciones donde los DES se están actualmente utilizando, como la de reducción química, implica la disolución previa de iones metálicos en el líquido eutéctico. Se destaca que, por la naturaleza iónica, una alta polaridad de los DES hacen que pueda ser posible una alta solubilidad de las sales metálicas. Sin embargo, el estudio de especiación de los iones metálicos ha sido difícilmente estudiado debido que los DES poseen una naturaleza más compleja que las soluciones acuosas. A pesar de ello existen algunos estudios que destacan este análisis que consiste en intentar determinar los mecanismos del crecimiento y nucleación los iones metálicos. Pero estos estudios se dificultan ya que el número y las constantes de enlace de los ligandos, determinan los pasos asociados a la reducción electroquímica. Además de la dificultad de cristalizar complejos de metales iónicos de la solución y aún más difícil evaporar el solvente. Estos últimos estudios realizados hacen uso de una técnica llamada estructura fina de absorción de rayos X (EXAFS por sus siglas en inglés). Por otro lado, con respecto al DES (ChCl:Urea) Nacimeno et al., hicieron uso de esta misma técnica para probar las interacciones soluto-solvente del DES (ChCl:Urea) con nitrato de plata.<sup>67</sup>

Otra dificultad que hace difícil caracterizar por EXAFS dicho proceso, es que el solvente es difícil de detectar en comparación con la del soluto, por lo tanto, es difícil observar los cambios atribuidos a las interacciones solvente-soluto. Con lo cual resultó no haber diferencia del espectro obtenido luego de haber sustraído la señal del DES con nitrato de plata y la del nitrato de plata puro. Y con ello concluyen que no existe una interacción fuerte entre el catión colina y el anión nitrato.<sup>68</sup>

### **Estudios relacionados con el comportamiento de iones haluro en el crecimiento de nanopartículas de oro**

El control del tamaño ha parecido ser una de las propiedades de mayor reto. Uno de los métodos más versátiles para poder controlar esta propiedad en

---

<sup>65</sup> Raghuwanshi, V. S., Self-assembly of gold nanoparticles on Deep eutectic solvent (DES) surfaces. *Chem. Commun.*, 2014, 50, 8693-8696.

<sup>66</sup> Abo-Hamad, Ali, et al., Potential applications of Deep eutectic solvents in nanotechnology. *Chemical Engineering Journal* 273 (2015) 551-567.

<sup>67</sup> Rodrigues, F.; do Nascimento, G. M.; Santos, P. S. J. *Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 2007, 155, 148.

<sup>68</sup> Smith, Emma L., Abbott, Andrew P., Ryder, Karl S., Deep Eutectic Solvents (DESs) and Their Applications. *Chemical Reviews*. 2014, 114, 11060-11082



nanopartículas de oro ha sido la síntesis térmica mediada por semillas. Éste método ha permitido obtener una variedad de nanoestructuras, que van desde poliedros regulares hasta octaedros, cubos y estructuras más complejas que presentan un alto índice de Miller.

En la literatura se ha reportado que la adición de ciertos compuestos como iones haluro y iones de plata, juegan un papel importante en el crecimiento de nanoestructuras anisotrópicas durante el proceso de síntesis.

### **Antecedentes de la adición de sales de haluro**

Este trabajo se concentrará en controlar la morfología y tamaño de las nanopartículas de oro. Para poder controlar la forma de las nanopartículas de oro comúnmente se ha usado el surfactante bromuro de cetiltrimetilamonio (CTABr). El cual es a su vez una sal cuaternaria de amonio.<sup>69</sup> Millstone et al., reportó que dependiendo de qué proveedor era obtenido el CTABr se podían obtener desde nanovarillas hasta partículas pseudoesféricas. Durante las síntesis de éste mismo grupo, observaron que la presencia de pequeñas impurezas de yodo presentes en el surfactante de bromo, afectaban de manera significativa el crecimiento de las nanopartículas.<sup>70</sup> En estas reacciones, conforme la concentración de iodo aumentó, las morfologías variaron desde esfera de oro, varillas a primas triangulares. Explicaron que esto se debía a la capacidad de los iones de iodo de ligarse a la superficie de la nanopartícula de oro a modo de agentes pasivantes.

Algunos estudios realizados con respecto a la presencia y concentración del ion iodo, han resultado en diversas controversias. Por ejemplo, Sastry et al., reportaron que el ion iodo ejercía la función de suprimir el crecimiento en nanopartículas de oro, de tal modo que al final se obtenían nanoprismas, mientras que por otro lado Ha et al., reportaron que la adición de éste ion ayudaba a la formación de nanoprismas.<sup>71</sup>

Por otro lado, se han presentado estudios que involucran la adición de iones de plata para el mismo propósito, es decir para el control de la forma de las nanopartículas oro. Liu et al., obtuvieron nanovarillas de oro y nanopartículas bipiramidales en donde usaron iones de plata junto con CTABr como aditivos para controlar la forma. En sus experimentos encontraron que la velocidad de crecimiento es más lenta en la presencia de los iones de plata y esto permitía que los átomos

---

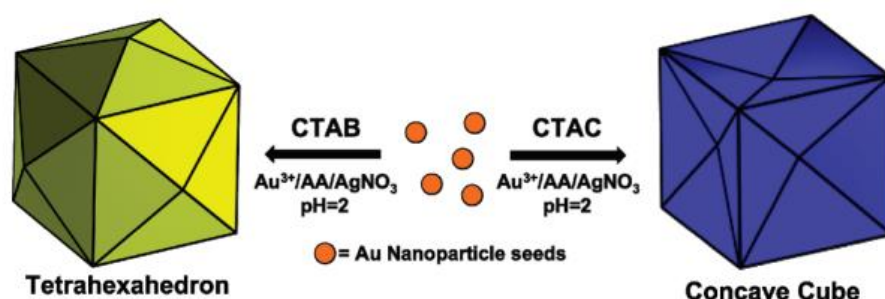
<sup>69</sup> ChemSpider (2017). Obtenido de la liga: <http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.5754.html>  
Accedido el día 18 de febrero de 2017.

<sup>70</sup> Millstone, Jill E., Wei Wei, Jones., Matthew R., Yoo, Hyojong., Mirkin, Chad A., Iodide Ions Control Seed-Mediated Growth of Anisotropic Gold Nanoparticles. *Nano Letters*, 2008. Vol. 8, No. 8. 2526-2529.

<sup>71</sup> Millstone, Jill E., Wei Wei, Jones., Matthew R., Yoo, Hyojong., Mirkin, Chad A., Iodide Ions Control Seed-Mediated Growth of Anisotropic Gold Nanoparticles. *Nano Letters*, 2008. Vol. 8, No. 8. 2526-2529.

de oro se depositen en el lugar que les es más favorable energéticamente (como una serie de apilamiento FCC y así, evitar crear algún defecto).<sup>72</sup>

Zhang et al., usaron en sus experimentos además de iones de plata, CTACI y HCl.<sup>73</sup> Estos compuestos tenían el fin de controlar la forma de las nanopartículas de oro. Mediante estos aditivos obtuvieron nanopartículas de oro con forma cúbica, específicamente cubos con caras cóncavas. Los cubos parecían tener una hendidura en forma de X como se observa en la Figura 5.



**Figura 5.** Ilustración esquemática que muestra el efecto del contra ión en la morfología del producto en la síntesis mediada por semillas: el CTAC se observa la formación de cubos cóncavos, mientras que la presencia de CTAB conduce a la formación de cubos convexos. (Zhang, J.; Langille, M. R.; Personick, M. L.; Zhang, K.; Li, S.; Mirkin, C. A. *J. Am. Chem. Soc.* 2010, 132, 14012.)

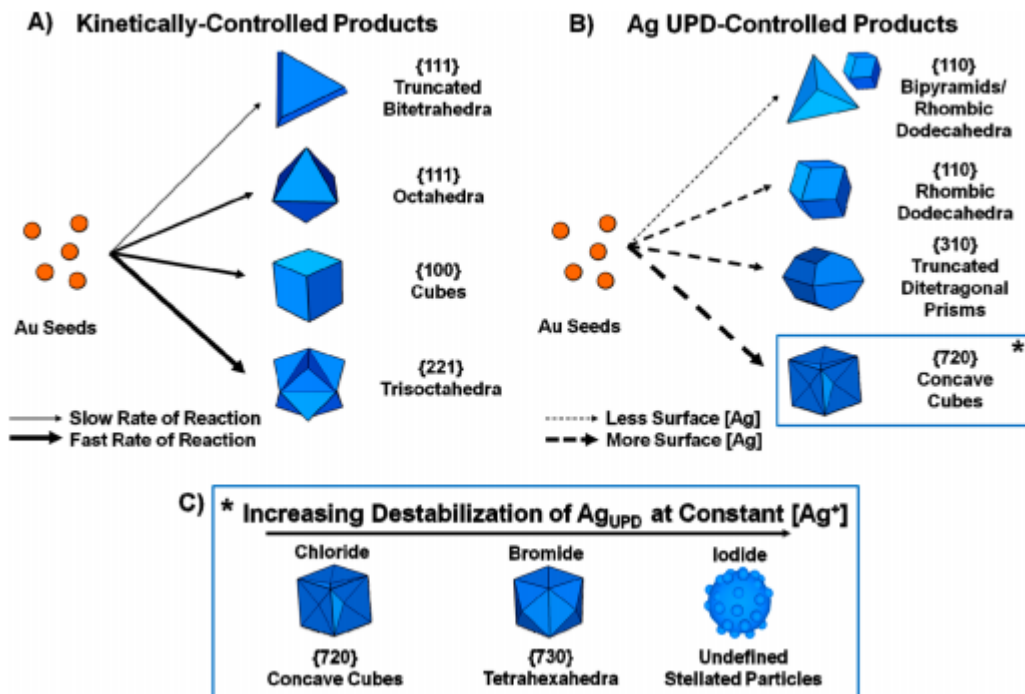
El mecanismo de formación de los nanocubos aún no está claro, pero los autores creen que la combinación de iones de plata y iones de cloro dan lugar a la morfología cóncava del cubo. Y citan que la función de los iones de plata producen altos índices de cristalinidad bajo un mecanismo de deposición subpotencial (UDP). En la deposición subpotencial es un fenómeno de electrodeposición de una especie (p. ej., reducción de un catión metálico a un metal sólido) a un potencial que es menos negativo que el potencial de equilibrio (Nernst) para la reducción de este mismo metal. El potencial de equilibrio para la reducción de un metal en este contexto es el potencial al cual se depositará sobre sí mismo. En conclusión, es cuando un metal puede depositarse sobre otro material más fácilmente de lo que puede depositarse sobre sí mismo.<sup>74</sup>

Langille et al., realizaron una investigación con base al efecto que tenían los iones anteriormente descritos (CTACI, CTABr, y agentes externos como el AgNO<sub>3</sub>) al final propusieron un conjunto de consideraciones de diseño para controlar el crecimiento y la forma final de las nanopartículas de oro preparadas por síntesis mediadas por iones de plata y haluro. En la Figura 7 puede apreciarse un esquema que resume el mecanismo principal del crecimiento de las nanopartículas.

<sup>72</sup> Liu, M.; Guyot-Sionnest, P. *J. Phys. Chem. B*, Vol. 109, No. 47, 2005

<sup>73</sup> Zhang, J.; Langille, M. R.; Personick, M. L.; Zhang, K.; Li, S.; Mirkin, C. A. *J. Am. Chem. Soc.* 2010, 132, 14012.

<sup>74</sup> [https://en.wikipedia.org/wiki/Underpotential\\_deposition](https://en.wikipedia.org/wiki/Underpotential_deposition)

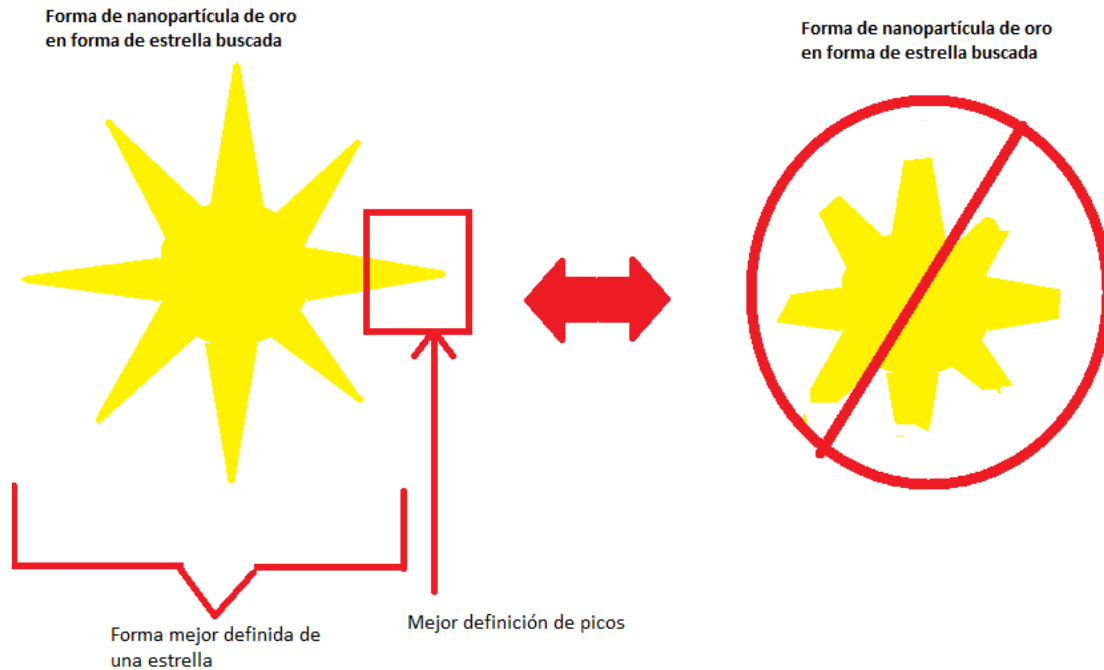


**Figura 6.** Esquema del efecto sobre el crecimiento de las nanopartículas de oro: a) en función del tiempo de reacción, b) en función de la adición de iones de plata, c) manteniendo una concentración constante de iones de plata y agregando iones haluro. (Zhang, J.; Langille, M. R.; Personick, M. L.; Zhang, K.; Li, S.; Mirkin, C. A. *J. Am. Chem. Soc.* 2010, 132, 14012.)

# Objetivos

## Objetivo general

Evaluar la concentración óptima de aniones cloruro para obtener nanopartículas de oro en forma de estrella con picos bien definidos.



**Figura 7.** Esquema de las nanopartículas de oro que se esperan obtener en contraste con las nanopartículas de oro hasta el momento reportadas por diversos estudios.

## Objetivos particulares

- Preparar medio no acuoso: DES compuesto de cloruro de colina y urea.
- Sintetizar nanopartículas de oro en forma de estrella en el DES a partir de reproducción de la metodología encontrada en la literatura por Kumar et al., en 2015.
- Estimar el promedio, la media y la desviación estándar de cada síntesis de las nanopartículas de oro en forma de estrella.
- Estudiar la estructura de las nanopartículas de oro en forma de estrella (TEM, SEM).
- Estudiar la naturaleza de las especies de oro después de diferentes tratamientos químicos con UV-Vis.

## Justificación

Una vez conocidas las propiedades del medio no acuoso compuesto por cloruro de colina y urea, tales como su viscosidad, polaridad, entre otras, se facilita observar la posible influencia de este medio sobre el crecimiento de nanopartículas de oro

sintetizadas en éste. Por otro lado, el uso de iones haluro en diversas metodologías reportadas en medio acuoso para el control de la morfología de nanopartículas de oro, hacen posible deducir la presencia de este mismo efecto en la morfología de nanopartículas sintetizadas ahora en un medio no acuoso.

A partir de la metodología reportada en la literatura acerca de la posibilidad de obtener nanopartículas de oro en forma de estrella en medio no acuoso, se puede observar la viabilidad de usar esta metodología para la optimización de la formación de estas estructuras bajo la influencia de la concentración de iones haluro.

El presente trabajo es un estudio del efecto cualitativo que genera la concentración de iones cloruro sobre la morfología final de nanopartículas de oro sintetizadas en un medio no acuoso.

### **Alcances**

Esta investigación tiene por objetivo desarrollar nanopartículas de oro en forma de estrella

## **Hipótesis**

Se espera que al encontrar la concentración óptima de iones cloruro adicionados durante el proceso de síntesis, se obtengan nanopartículas de oro en forma de estrella con picos definidos y homogeneidad mejor que las reportadas en la literatura bajo proceso de síntesis similares.

## **Materiales y Métodos**

Debido a los distintos pasos para la preparación de nanopartículas de oro en forma de estrella, éste capítulo se ha dividido en varias secciones. En la primera parte, se pretende describir el desarrollo del medio no acuoso, DES, compuesto de cloruro de colina y urea. En la segunda etapa, se describe los pasos necesarios para la síntesis química por vía coloidal de las nanopartículas de oro en el medio anteriormente descrito en la primera parte. Final mente se describen las técnicas de caracterización aplicadas.

### **Parte I. Preparación del medio no acuoso (DES compuesto por cloruro de colina y urea)**

La preparación del medio no acuoso se realizó empleando los precursores orgánicos urea y cloruro de colina con una pureza mayor a 98%; esto permite minimizar la producción de residuos en línea con los 12 principios de la Química Verde. El medio no acuoso obtenido presenta propiedades de viscosidad y polaridad que hacen posible una interacción medio-semilla de oro más cercana<sup>75</sup> que si se

---

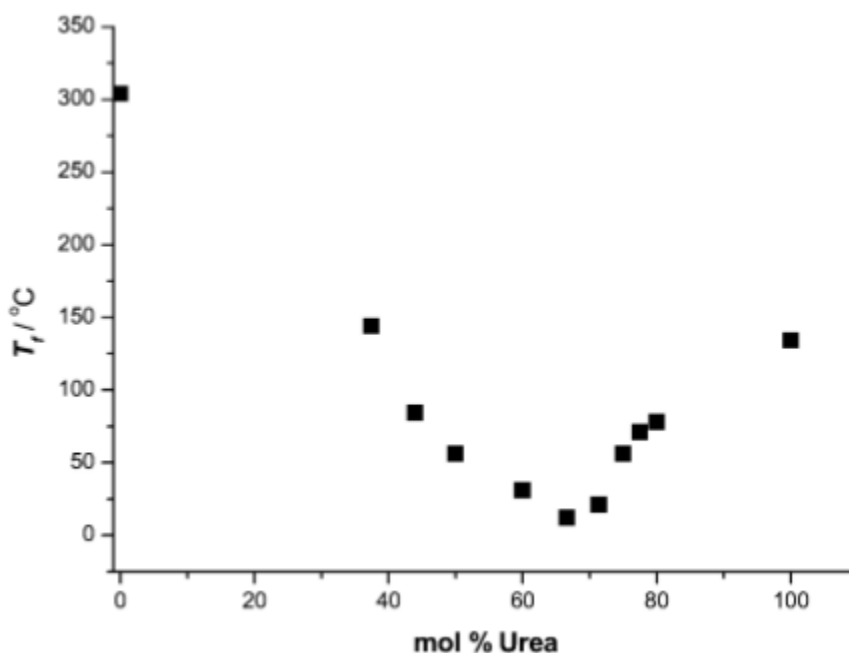
<sup>75</sup> Raghuwanshi, V. S., Self-assembly of gold nanoparticles on Deep eutectic solvent (DES) surfaces. *Chem. Commun.*, 2014, 50, 8693-8696.

realizara en un medio con menor viscosidad. Adjudicando un mayor control sobre el crecimiento de la semilla de oro que dará lugar las nanopartículas de oro con determinada morfología.

### Descripción del desarrollo del medio no acuoso. Síntesis de líquido eutéctico

El medio no acuoso es un líquido eutéctico compuesto por la mezcla de una sal de amonio y un donador de enlace de hidrógeno, donde la sal de amonio usada es el cloruro de colina (hydroxyethyltrimethylammonium) chloride y el donador de enlaces de hidrógeno es la urea. La mezcla de estos dos compuestos en una relación molar 1:2 genera un líquido a temperatura ambiente.

El punto de fusión de la mezcla eutéctica es 12 °C, que es considerablemente más bajo que el de cualquiera de los constituyentes puros; en el caso del cloruro de colina es de 302 °C y en la urea es 133 °C. Esta propiedad permite utilizar la mezcla como disolvente a temperatura ambiente.<sup>76</sup> En la Figura 7 se muestra el punto de fusión de mezclas de cloruro de colina y urea. El punto eutéctico ocurre en una relación de un mol de urea con dos moles de cloruro de colina.



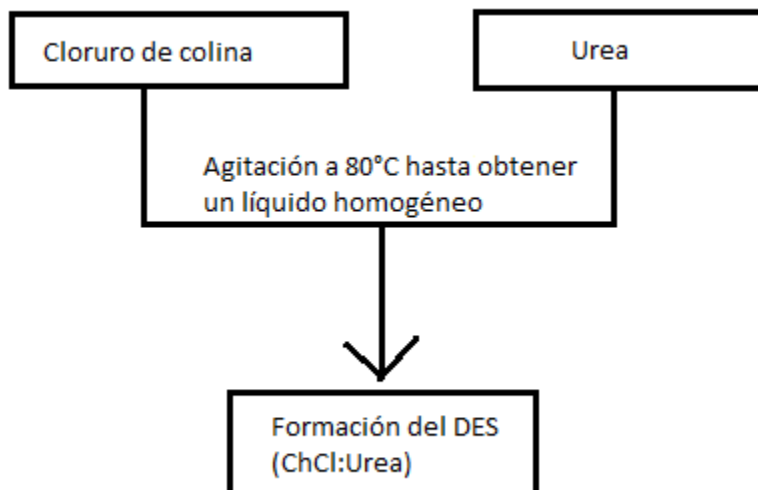
**Figura 7.** Punto de fusión de la mezcla compuesta por cloruro de colina/Urea como una función de la composición. (Abbott et al., 2003)

### Síntesis del medio no acuoso

El precursor cloruro de colina fue puesto a secar en un horno de vacío a una temperatura de ~80°C y a bajo vacío durante una semana. Posteriormente se retiró

<sup>76</sup> Abbott, Andrew P., Capper, Glen., Davies, David L., Rashed, Raymond K., Tambyrajah, Vasuki., *CHEM. COMMUN.*, 2003, 70–71

el cloruro de colina y se mezcló con urea en una relación 1:2. En la Figura 8, se observa el diagrama de flujo seguido en la síntesis del medio no acuoso (DES compuesto por ChCl:Urea).



**Figura 8.** Diagrama de síntesis del medio no acuoso (DES compuesto por ChCl:Urea).

## Parte II. Síntesis de las nanopartículas de oro

En la literatura se reportan diversas metodologías empleadas para sintetizar nanopartículas de oro. Una de las técnicas comúnmente usadas es la síntesis química o síntesis por vía coloidal. Esta técnica implica la reducción química de aniones cloroáuricos provenientes del precursor de oro disueltos en un medio adecuado.

El método de Turkevich reportado en 1951 hace uso de reducción por medio de citrato como agente reductor, mientras que el método de Brust reportado en 1994 hace una reducción por medio de borohidruro; estos dos métodos son los más conocidos para sintetizar nanopartículas de oro en términos de control del tamaño.<sup>77</sup>

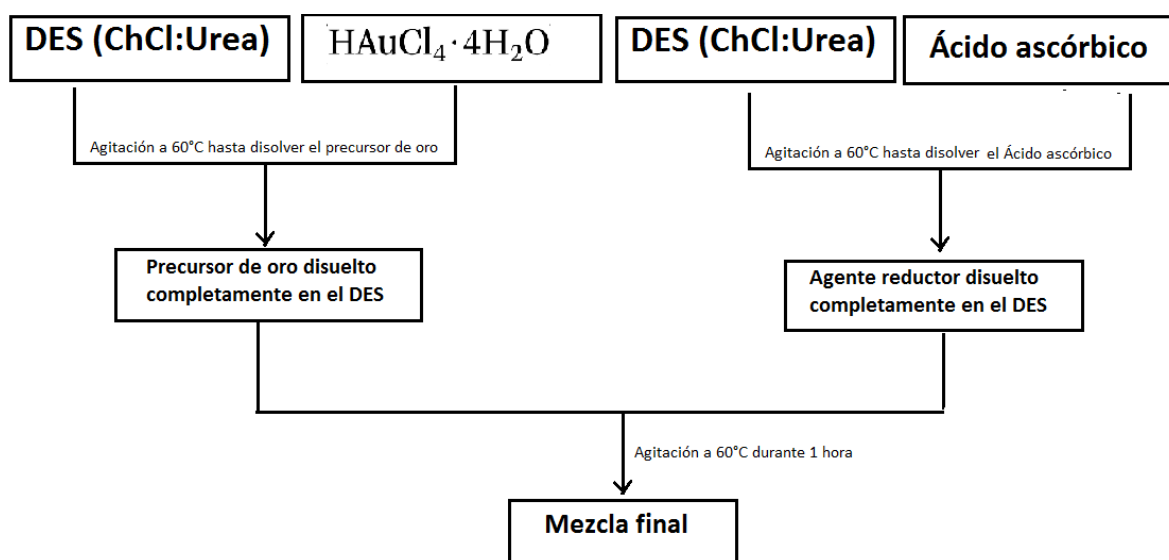
En la literatura se reporta que la reducción de la sal de oro por un agente reductor produce átomos de oro neutros, en los cuales se presenta nucleación y crecimiento de éstos para formar nanopartículas de oro en presencia de moléculas o iones que los van recubriendo, la agregación de éstas moléculas protege a las nanopartículas de que sigan creciendo y aglomerándose entre ellas mismas.

<sup>77</sup> Cheng, Han-Wen, Skeete, Zakiya R., Crew, Elizabeth R., Shan, Shiyao., Luo, Jin., Zhong, Chuan-Jian. Chapter 2. Synthesis of Gold Nanoparticles. *Comprehensive Analytical Chemistry*. Volume 66, 2014, Pages 37-39. Gold Nanoparticles in Analytical Chemistry. <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-444-63285-2.00002-X>. 2014 Elsevier B. V.

El tamaño, la forma y las propiedades de superficie están en función de la combinación de parámetros como la temperatura, la concentración tanto de los precursores como del agente reductor, las condiciones de agitación, el uso de surfactantes etc., dispuestas durante el proceso de síntesis. Comúnmente se tiene que el control del tamaño de las nanopartículas primordialmente está en función del agente reductor que se use y para controlar su forma es por lo regular en función del surfactante usado (p ej. CTABr, CTACl, iones de plata).

## Parte II.1 Síntesis de las nanopartículas de oro en medio no acuoso

Las nanopartículas fueron sintetizadas aplicando el método por vía coloidal. Solo que el medio no fue a base de agua, sino de un medio no acuoso, conocido como DES; el cual como ya se ha mencionado se compone por cloruro de colina y urea. El procedimiento seguido para esta síntesis fue una modificación del método reportado por Kumar-Krishnan, et al. en el 2015. En la Figura 9, se observa el diagrama de flujo seguido en dicha síntesis.

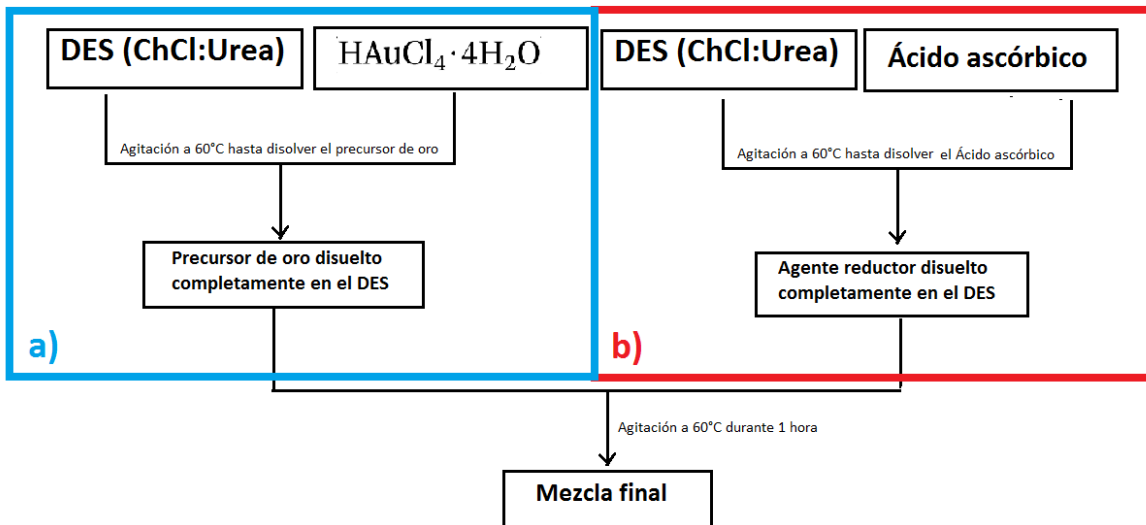


**Figura 9.** Diagrama de síntesis Kumar-Krishnan, et al. en el 2015.

La variación de este método consistió en agregar HCl al líquido eutéctico con el objetivo de incrementar selectivamente la concentración del anión Cl<sup>-</sup> (anión de la sal), mientras que la concentración del catión colina, OHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>+</sup>, y la viscosidad se mantuvieron constantes. En realidad lo que se logra adicionando un compuesto que contiene cloruro en cierto volumen es el aumento de éste mientras que debido al efecto de dilución por el volumen añadido, la concentración de los otros constituyentes, colina y de urea, disminuyen.

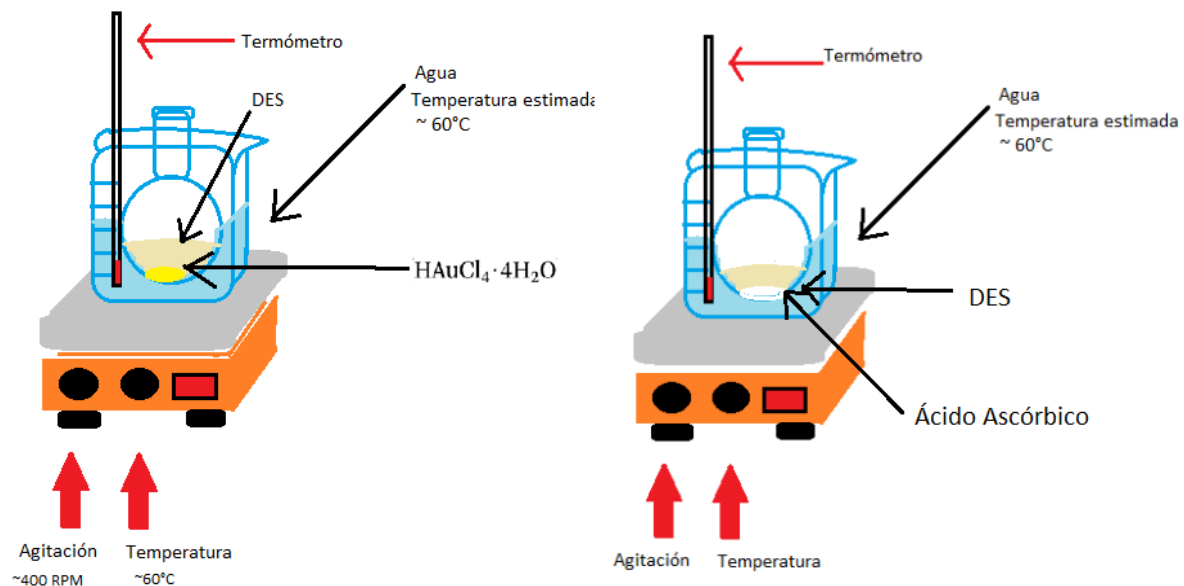
En la Figura 10, observamos que la Figura 10a) corresponde a la parte de la síntesis que fue dejada intacta, mientras que en la Figura 10b), fue donde se hicieron las modificaciones de para este trabajo.





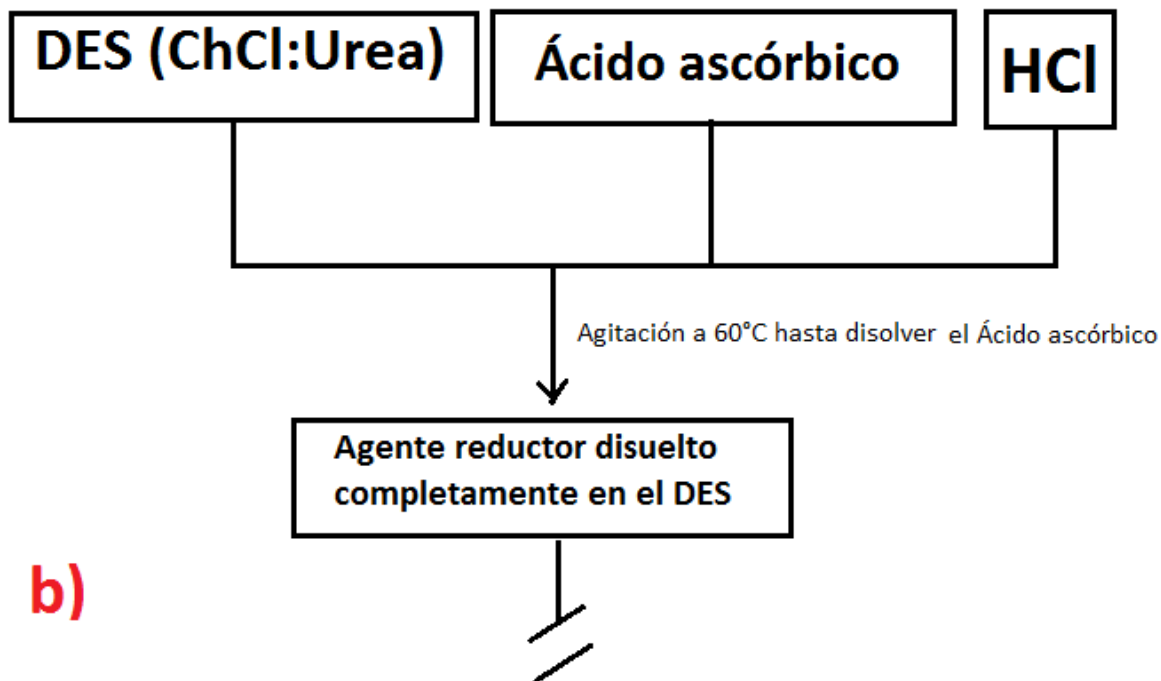
**Figura 10.** Diagrama de síntesis Kumar-Krishnan, et al. en el 2015. Mostrando los pasos en donde se realizó la modificación. En la parte a) los pasos a seguir se quedaron intactos, mientras que en la parte b) fueron los pasos modificados de dicha síntesis.

En el esquema de la Figura 11 se aprecia el esquema de cómo fueron dispuestos sobre los platos calientes y el baño maría.



**Figura 11.** Esquema de la primera parte del proceso de síntesis. Se muestra en la plancha de la izquierda como es dispuesto el matraz bola con el DES y la sal de oro ( $\text{HAuCl}_4$ ). En la plancha derecha, se observa la misma dinámica sólo que se encuentra el Ácido Ascórbico inmerso en el DES.

En la Figura 12. Se muestra la parte b) de la Figura anterior, con los pasos modificados.



**Figura 12.** Parte del esquema en donde es agregada la fuente de iones cloruro.

En la mayoría de las síntesis, la solución de HCl se le agregaba a la solución de Ácido ascórbico con DES (la cual ya se encontraba a 60°C). Se mantuvo en agitación aproximadamente 5 minutos y posteriormente se agregó esta mezcla a la solución de Au con DES (el cual ya se encontraba a 60°C) y se mantuvo en agitación por una hora, manteniendo la temperatura  $\leq 60^\circ\text{C}$ .

## Cálculos estequiométricos

Para aplicar el método por vía coloidal primero se necesitó conocer las cantidades estequiométricas para preparar el medio no acuoso, DES (ChCl:Urea) y posteriormente para usar el peso total del DES como base para calcular el total de precursor de oro a usar. Esto puede dividirse en cinco pasos: cálculo estequiométrico para obtener DES (ChCl:Urea) en una relación molar (2:1), cálculo de la cantidad de sal de oro a pesar en función de la cantidad de DES para el proceso de síntesis, cálculo de la cantidad de ácido ascórbico en función de la masa total del DES a agregar, cálculo de la solución precursora de iones (p. ej, HCl, HNO<sub>3</sub>, NaOH, ChOH) en función del peso total del medio no acuoso; por último, cálculo del volumen del precursor de iones a disolver en agua en función de su concentración molar.

***Cálculo estequiométrico para obtener DES (ChCl:Urea) en una relación molar (2:1)***

Para este cálculo se hace uso del peso molecular de la Urea y del cloruro de colina. Los pesos y su denotación de los mismos serán descritos a continuación:

$$P.M._{urea} = 60.6 \text{ g/mol}$$

$$P.M._{\text{cloruro de colina}} = 139.03 \text{ g/mol}$$

La relación molar que nos permite obtener los gramos de urea que necesitamos en función del cloruro de colina se puede relacionar mediante la siguiente expresión:

$$\text{No. de gramos agregados de ChCl} = \left(\frac{1 \text{ mol de ChCl}}{139.62 \text{ g/mol}}\right) \left(\frac{2 \text{ mol de Urea}}{1 \text{ mol de ChCl}}\right) \left(\frac{60.06 \text{ g/mol}}{1 \text{ mol de Urea}}\right) = \text{No. de gramos a agregar de Urea}$$

A partir de esta expresión puede obtenerse el número de gramos que requerimos de Urea en función del número de gramos que se planeen agregar para formar el DES (ChCl:Urea) en una relación molar de 1:2, respectivamente .

### **Cálculo del peso a agregar de DES para el proceso de síntesis en función de la cantidad de sal de oro a pesar**

Para este paso, primero debe ser estimada la sal de oro que se pretende usar para llevar a cabo del proceso de síntesis. Por lo regular la cantidad de sal de oro que se estimaba era alrededor de ~5 mg en cada síntesis. La expresión que relaciona cuanto debe ser adicionado de DES (ChCl:Urea) en función de la cantidad de masa a agregar de la sal de oro puede ser observada en la siguiente expresión basada en el trabajo de Kumar et al., en el 2015:

$$\text{No. de miligramos a agregar de HAuCl}_4 = \left(\frac{1 \text{ g de DES}}{0.79 \text{ mg}}\right) = \text{No. de gramos de DES requeridos para el proceso de síntesis}$$

### **Cálculo de la cantidad de ácido ascórbico en función de la masa total del DES a agregar**

La cantidad de DES (ChCl:Urea) que agreguemos en este paso, es determinante para saber la cantidad de agente reductor (ácido ascórbicos) que será agregado; debido a que necesitamos disolver la sal de oro y el ácido ascórbico por separado, es necesario dividir entre dos el No. de gramos de DES requeridos para el proceso de síntesis. Sin embargo, para calcular la cantidad de ácido ascórbico, se hará uso del DES total (*No. de gramos de DES necesitados para el proceso de síntesis*). La expresión usada para calcular los gramos requeridos de ácido ascórbico puede observarse a continuación y también está basada en el trabajo de Kumar et al., en el 2015:

$$\text{No. de mg de Ácido ascórbico a agregar} = (\text{No. de gramos de DES requeridos para el proceso de síntesis}) \left(\frac{2.083 \text{ mg de ácido ascórbico}}{1 \text{ g de DES}}\right)$$

### **Cálculo de la solución precursora de iones (p. ej, HCl, HNO<sub>3</sub>, NaOH, ChOH) en función del peso total del medio no acuoso.**

Para esta parte del proceso de síntesis se requiere el monto total de DES (ChCl:Urea) a agregar (No. de gramos de DES requeridos para el proceso de síntesis) el cual fue determinado en función de la cantidad esperada de sal de oro a agregar. Esto puede describirse en la siguiente expresión:

$$(3\% \text{ del peso total del DES}) \left( \frac{\text{No. de gramos de DES requeridos para el proceso de síntesis}}{100\% \text{ del peso total del DES}} \right) \\ = \text{No. de gramos a agregar de la solución precursora de iones}$$

El No. de gramos a agregar de la solución precursora de iones fue tomado como el número de mililitros (mL) a ser considerado como el 3% del peso a agregar en función del DES total a usar. Esta consideración trae un margen de error. Esto es, si se calculó con respecto a la densidad del agua (1 g/mL), el margen de error del monto total de volumen varía en función de la concentración molar original de las soluciones usadas para la obtención de la concentración molar requerida. Esto puede ser estimado por medio de la siguiente expresión:

$$\rho_{H_2O} = \text{densidad de agua} \cong 1 \frac{g}{mL}$$

$$\rho_{\text{precursor de iones}} = \text{densidad de p. ej. HCl, HNO}_3, \text{NaOH, ChCl}$$

$$\text{incertidumbre estimada} = \rho_{\text{precursor de iones}} - \rho_{H_2O}$$

### **Estimación de la concentración molar que representa el 3% del peso total (a partir del DES) en agua.**

Si consideramos que el peso promedio del DES era de ~21 g. Esto representaba el 100% del peso total considerado. A las síntesis llevadas a cabo se les calculó el 97% del peso total del DES; en el ejemplo tomado como promedio, este valor es ~20.37g. Para el caso de la síntesis llevada a cabo al 3% del peso en agua, entonces este porcentaje representaba 0.63 g. Se pasó esta cantidad a moles, considerando que la densidad del agua es 1g/mol; tal que, en 0.63 g se tiene 0.63 mL. Por otro lado, un mol de agua son 18 g (la suma de las masas atómicas de dos oxígenos y un hidrógeno). Entonces, a 0.63 g serán 0.035 moles. La molaridad es definida como moles sobre litro; tendremos 0.035 moles sobre 0.00063 litros (0.63 mL) nos dará una concentración de 55.55 M.

### **Cálculo del volumen del precursor de iones a disolver en agua en función de su concentración molar**

Para este paso se requiere conocer la cantidad de mL que le corresponden al 3% en peso del DES total a usar en el proceso de síntesis. La expresión usada para ello va en función de la siguiente relación de concentración-volumen:

$$C_1V_1 = C_2V_2$$

En donde:

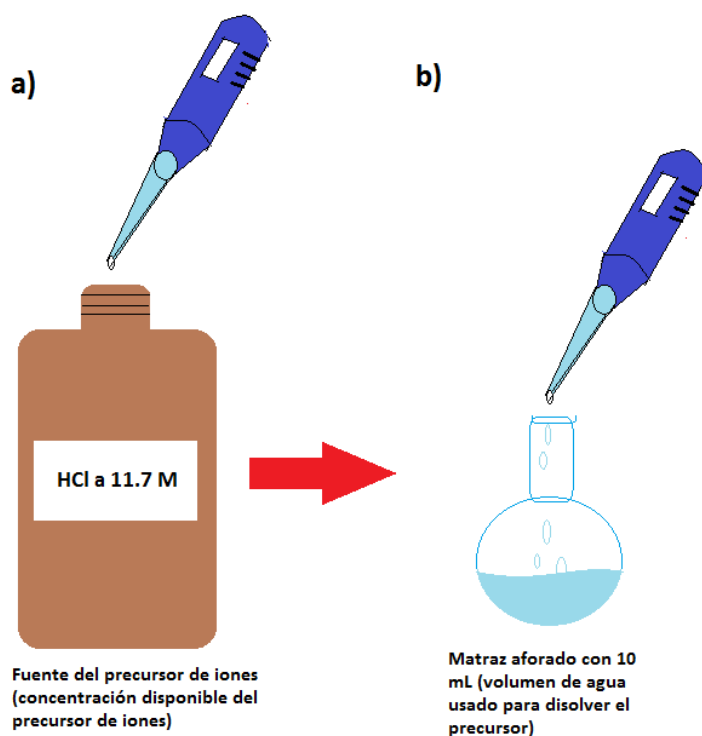
$V_1$  = Volumen a tomar del precursor de iones disponible p. ej. HCl

$C_1$  = Concentración disponible del precursor p. ej. HCl a una concentración de 11.7 M

$C_2$  = Concentración molar requerida del precursor de iones p. ej. 0.1 M HCl

$V_2$  = Volumen de agua usado para disolver el precursor de iones p. ej. 10 mL de H<sub>2</sub>O

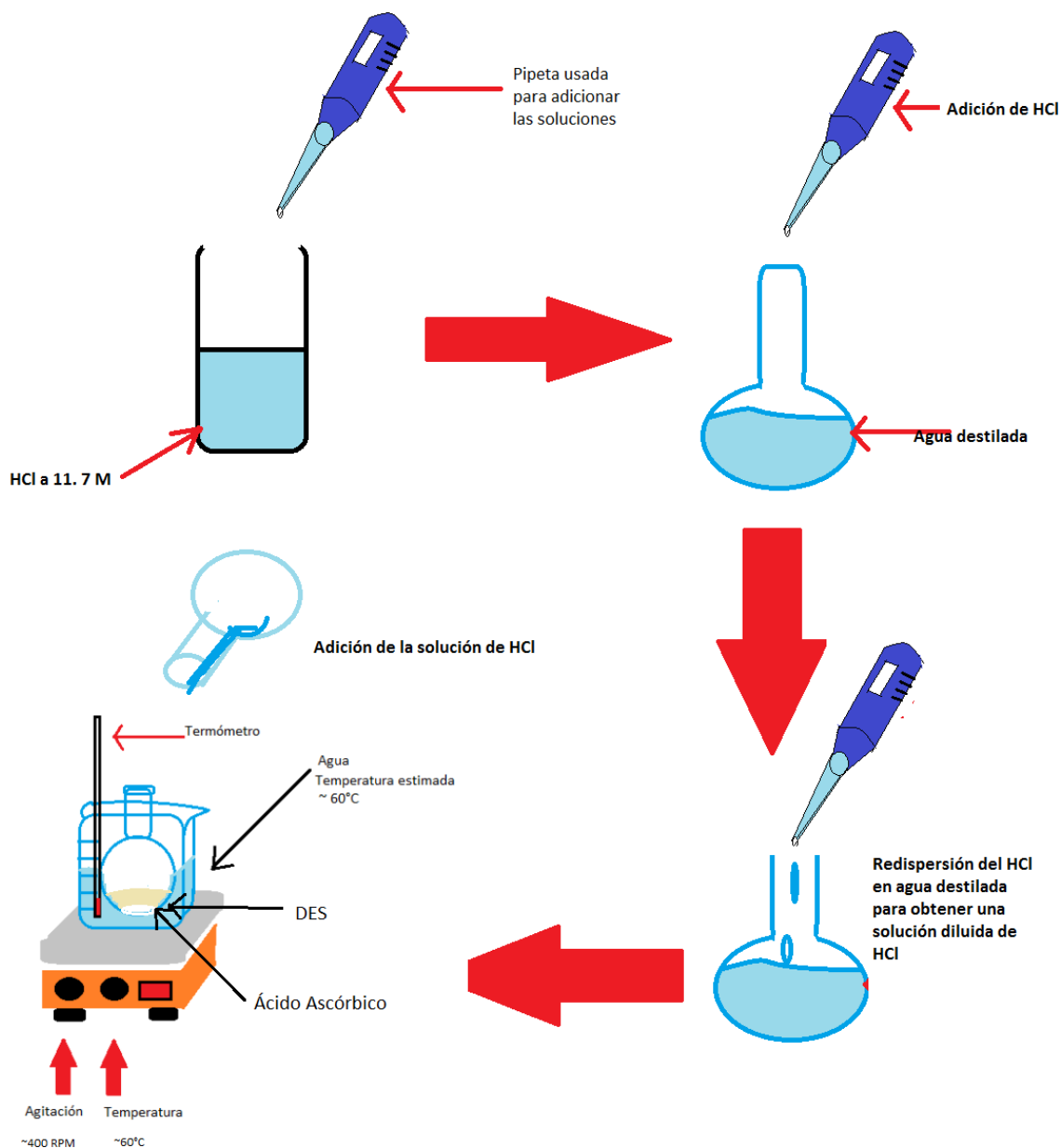
De la ecuación de arriba se requiere despejar  $V_1$  el cual será el volumen a retirar de nuestro precursor. Por ejemplo, en una de las síntesis se requirió usar una concentración de 0.1 M de HCl, para ello se requirió obtener una solución de 0.1 M HCl en agua.



**Figura 13.** Proceso de disolución del precursor de iones; se muestra en a) con una pipeta es retirada la concentración disponible del precursor de iones, b) luego es adicionada aun matraz aforado que previamente contenía el volumen de agua que sería usado para disolver el precursor.

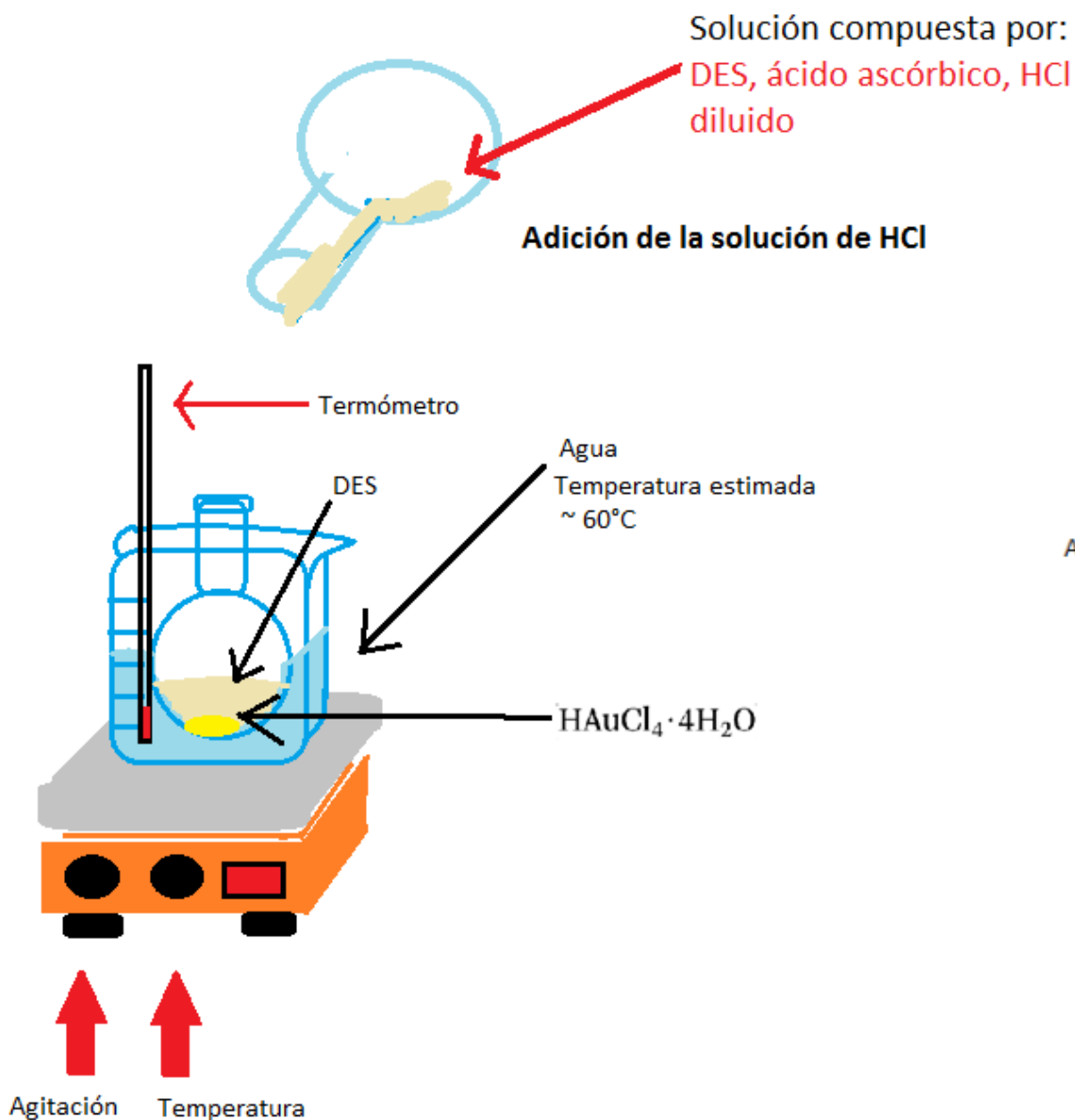
Una vez disuelta la solución, se procura redispersarla dentro del matraz aforado con el fin de obtener la correcta homogenización de nuestro precursor sobre el agua.

Posteriormente se procede al siguiente paso que fue usar dicha solución para ser agregada en el proceso de síntesis.



**Figura 14.** Esquema de la segunda parte donde es preparada la solución de HCl y adicionada a la solución que contiene DES y Ácido Ascórbico.

Una vez que se adicionó la solución de HCl a la solución en donde se encuentra disuelto el ácido ascórbico en el DES, se prosiguió con adicionar esta solución en el primer matraz que contiene la sal de oro disuelta en DES. Para llegar a este paso, previamente se cercioró que ambas soluciones ya estuvieran a una temperatura de  $\sim 60^{\circ}\text{C}$ , el esquema de este proceso puede observarse en la Figura 15.



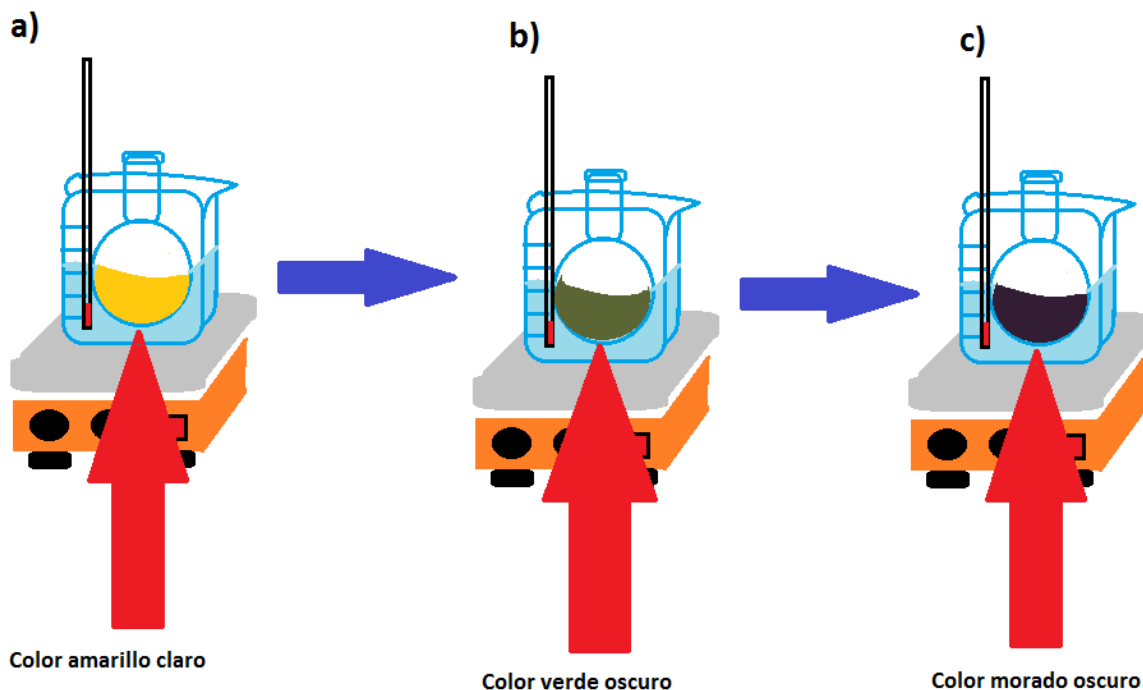
A

**Figura 15.** Esquema de la adición de la solución compuesta por DES, ácido ascórbico y la solución HCl.

En este proceso de adición se debe observar el cambio de color del matraz bola, cuando se adiciona el agente reductor (en nuestro caso el ácido ascórbico) se observa un cambio de color transparente amarillo a color púrpura.

Después de haber concluido la parte de adicionar el ácido ascórbico, solución de HCl, la sal de oro y el DES; el siguiente paso es controlar el proceso de síntesis. Esto consiste en asegurar que la temperatura no se eleve a más de 60°C y que el agua del baño maría este en un nivel que alcance a cubrir el matraz bola.

En la Figura 16 puede apreciarse el cambio de coloración del medio de síntesis antes, durante y después de haber agregado el agente reductor.



**Figura 16.** Esquema del cambio de color del medio donde fue llevado a cabo la síntesis de nanopartículas de oro en forma de estrella; a) parte inicial de la reacción antes de haber agregado el agente reductor, b) color después de haber agregado el agente reductor, c) color final obtenido del medio de reacción después del final del proceso de síntesis.

El cambio de coloración apreciado en la Figura 16 es el patrón de coloración típico de cada síntesis. Este patrón solo diverge un poco con respecto a la síntesis llevada a cabo con hidróxido de colina (ChOH). En donde el color terminal no es el morado oscuro, sino un color azul claro. El color morado observado se debe a la reacción del agente reductor sobre la sal de oro. Esta coloración ha sido comúnmente observada en el método de síntesis química por vía coloidal.

## Técnicas de caracterización

Las técnicas de caracterización usadas para observar la morfología y composición química de los materiales sintetizados se describirán a continuación.

**Estado electrónico (UV-Vis). Generalidades del funcionamiento de un espectrómetro UV-Vis.**



Su principal aplicación es realizar medidas cuantitativas en soluciones diluidas. Posee aplicaciones limitadas en el estudio de la estructura molecular; p. ej. La región del infrarrojo cercano da información útil acerca de grupos NH y OH; por otro lado, en la región del ultravioleta el espectro da información acerca de los sistemas electrónicos pi conjugados, en especial, de compuestos aromáticos.

La absorción de luz en el visible (750 nm – 400 nm) y en el ultravioleta (180 nm – 400 nm) resulta de la excitación de estados electrónicos<sup>78</sup>. Esto es, cuando una radiación continua pasa a través de un material transparente, una porción de la radiación puede ser absorbida. Si esto ocurre, se tendrá una radiación residual. Cuando esta radiación residual se pasa a través de un prisma, se generará un espectro de bandas comúnmente conocido como espectro de absorción. Como un resultado de absorción de energía, los átomos y las moléculas pasan de un estado de baja energía (conocido como estado basal) a un estado de alta energía (conocido como estado excitado). La radiación electromagnética que es absorbida tiene la misma cantidad de energía que resulta de la diferencia entre el estado excitado y el estado base. En el caso de la espectroscopia en la región del ultravioleta y visible (UV-Vis), las transiciones que resultan en la absorción de la radiación electromagnética en esta región del espectro son transiciones entre niveles de energía electrónicos. Debido a que una molécula absorbe energía, un electrón es promovido desde un orbital ocupado a un orbital no ocupado de mayor energía potencial.

Mientras mayor sea el número de moléculas disueltas para realizar el análisis por UV-Vis, mayor será la absorción de la luz que incida sobre éstas. La expresión empírica que relaciona estas propiedades proviene de la ley de Beer-Lambert la cual se expresa a continuación:

$$A = \log \left( \frac{I_0}{I} \right) \epsilon c l$$

En donde:

$A$  = absorbancia

$I_0$  = Intensidad de la luz incidente en la celda donde es colocada la muestra

$I$  = intensidad de la luz que resulta de después de pasar a través de la muestra

$c$  = concentración molar de la muestra

$l$  = longitud de la celda donde es colocada la muestra (cm)

$\epsilon$  = absorptividad molar  $\left( \frac{\text{mol}}{\text{litro}} \right)$

---

<sup>78</sup> Sibila, John P. A guide to materials characterization and chemical analysis. 1988 VCH Publishers, Inc. Printed in United States of America. Library of Congress Cataloging in Publication Data. Pp. 543

El término  $\log(I_0/I)$  es conocido como absorbancia (o densidad óptica) y se representa por A. La absorptividad molar (comúnmente conocida como coeficiente de extinción) es una propiedad de la molecular de sufrir una transición electrónica; este parámetro no depende de la preparación de la solución.<sup>79</sup>

### **Instrumentación básica del espectrómetro UV- Vis**

Un espectrómetro de UV-Vis típico consiste en una fuente de luz, un monocromador y un detector. La fuente de luz es por lo regular una lámpara de deuterio, la cual emite radiación electromagnética en la región del ultravioleta. Por otro lado, se requiere de una segunda fuente de luz, la cual es una lámpara de tungsteno que es usada para emitir luz en el espectro visible. El monocromador es una rejilla de difracción, su función es la de dispersar el haz de luz en componentes dando lugar a diversas longitudes de onda. Un sistema de rejillas enfoca la longitud de onda deseada sobre la muestra. La luz que pasa a través del detector es la que le conocemos como  $I$  (con base en la ley de Beer-Lambert). El detector es generalmente un tubo fotomultiplicador<sup>80</sup>. La celda donde es colocada la muestra debe estar formada por un material que sea transparente a la radiación electromagnética; por lo general están compuestas de cuarzo, ya que el plástico suele absorber en el ultravioleta y el cuarzo no.

### ***Preparación básica de las muestras para ser analizada por espectrometría por UV-Vis***

Para esta parte del proceso de caracterización por espectrometría UV-Vis, se requieren dos pasos: la preparación del blanco y la preparación de la muestra.

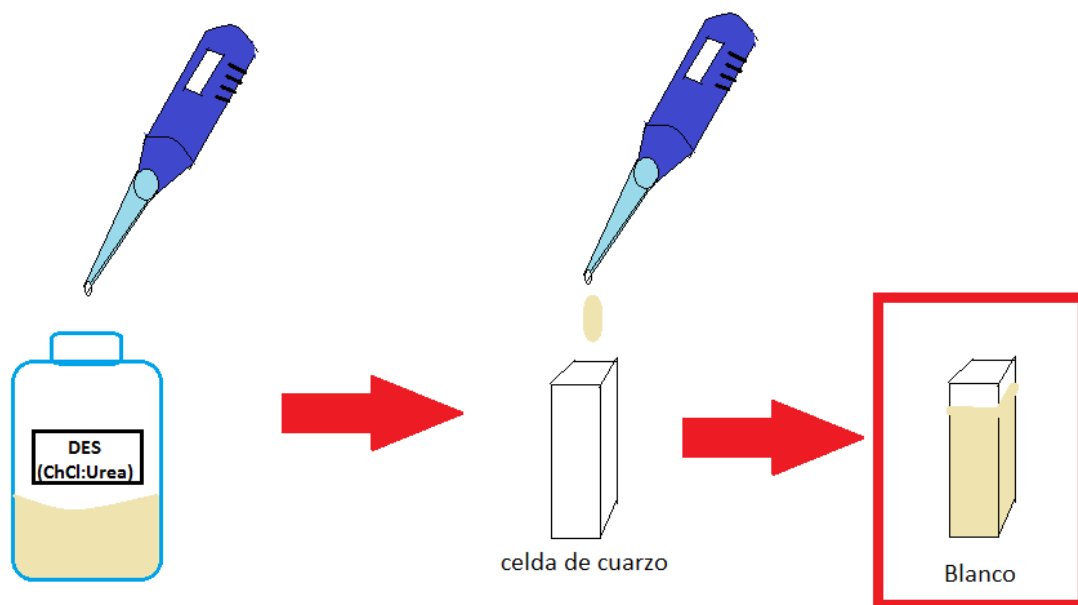
#### *Preparación del blanco*

El medio usado para la síntesis de nanopartículas de oro en forma de estrella es el DES (ChCl:Urea), por lo tanto se requiere extraer este DES una cantidad de ~1mL de solución por medio de una pipeta. El esquema del proceso puede apreciarse en la Figura 17. Como se dijo previamente se requiere de un material transparente que no absorba luz electromagnética en los rangos que trabaja el espectrómetro UV-Vis. Para ello el DES fue colocado en una celda de cuarzo.

---

<sup>79</sup> Pavia, Donald L., Lampman, Gary M., Kriz, George S., Introduction to spectroscopy. A guide for students of organic chemistry. Third edition. 2001, Editorial Harcourt, Inc. pp. 579-

<sup>80</sup> Pavia, Donald L., Lampman, Gary M., Kriz, George S., Introduction to spectroscopy. A guide for students of organic chemistry. Third edition. 2001, Editorial Harcourt, Inc. pp. 579-



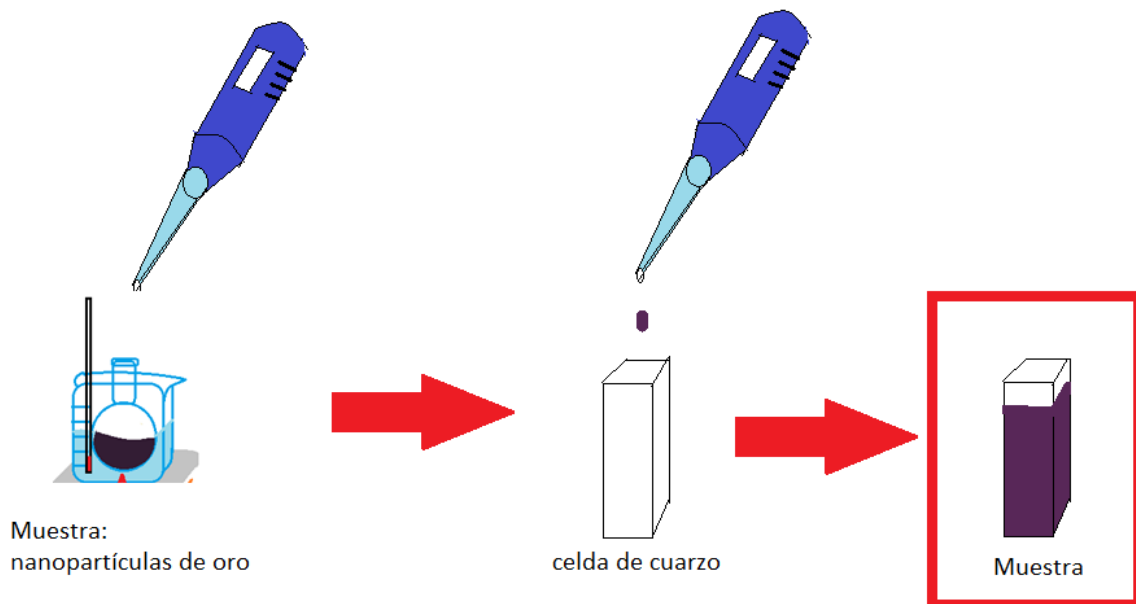
**Figura 17.** Preparación del blanco que será analizado por espectrometría UV-Vis.

Una vez teniendo el blanco, se coloca dentro del espectrómetro UV-Vis y en el programa determinado del UV-Vis se le coloca la opción de barrido de blanco.

Una vez obtenido el barrido del blanco, prosigue colocar la celda de cuarzo con la muestra obtenida a partir del proceso de síntesis de las nanopartículas de oro en forma de estrella. El esquema de preparación puede apreciarse en la Figura 18.

#### *Preparación de la muestra*

Para la preparación de la muestras se debe tomar en cuenta el tiempo desde que éstas fueron sintetizadas hasta el tiempo que ésta fue caracterizada por espectrometría UV-Vis, debido a que la absorbancia cambia en función del tiempo. A consecuencia del asentamiento de las nanopartículas debido principalmente a la gravedad y viscosidad del medio. El tiempo promedio de lectura de cada muestra de nanopartículas de oro en forma de estrella, era de 2 días después de su síntesis.



**Figura 18.** Preparación de la muestra que será analizado por espectrometría UV-Vis.

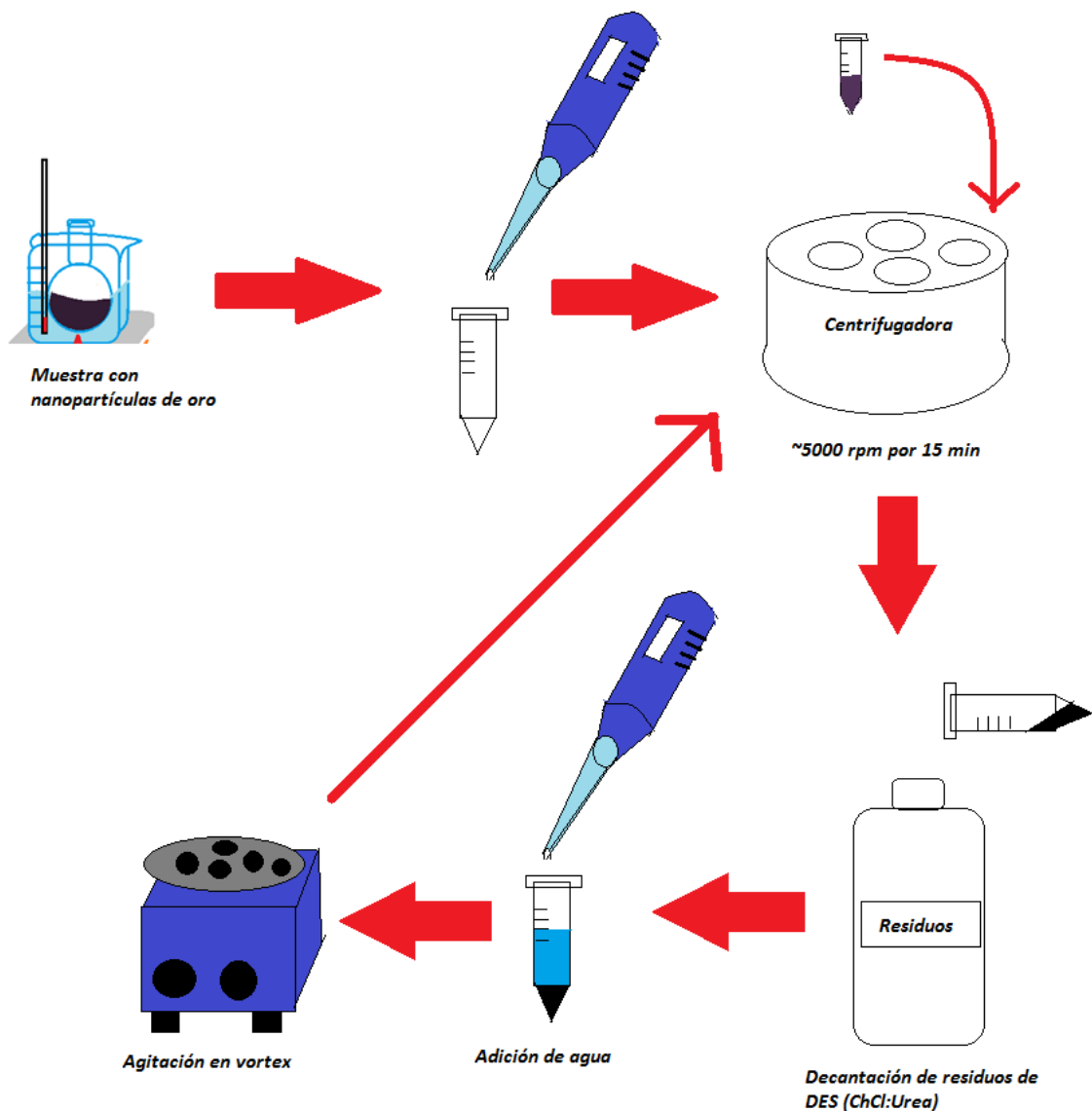
Una vez agregada la solución que contenía la muestra a la celda de cuarzo, se procuró redispersar mediante el uso de la pipeta, con el fin de homogeneizar la solución debido a la posible precipitación de nanopartículas de oro.

Posteriormente generamos un segundo barrido, solo que en esta ocasión fue de la muestra. El proceso exacto a seguir en el programa integrado para espectrómetro UV-Vis varió. Ya que se hizo uso de dos espectrómetros UV-Vis para la lectura de cada muestra, en función de la disposición del instrumento.

### **Estimación de la morfología y tamaño. Parte I. Microscopio electrónico de barrido (SEM).**

Esta la técnica de microscopía electrónica de barrido resulta muy útil en la caracterización para saber características morfológicas de la muestra de una manera relativamente rápida.

Para ésta técnica se hizo uso de un SEM JEOL JSM-5300. La caracterización de la muestra por medio de esta técnica, previamente se hicieron en promedio 10 lavados de muestra por medio del proceso básico de centrifugación y decantación del medio sobrenadante. Esto con el fin de retirar la mayor parte de DES. Los lavados se hicieron con el uso de agua destilada. El esquema de este proceso puede apreciarse en la Figura 19.



**Figura 19.** Lavado de cada muestra que será analizado por espectrometría SEM y TEM.

### Generalidades del principio de funcionamiento del SEM

El principio de funcionamiento de un microscopio electrónico de barrido consiste en generar un haz de electrones direccional mediante la incidencia de un alto voltaje sobre un filamento de Tungsteno. Con ello se genera una corriente de electrones a los cuales se les llamara primarios. Estos electrones primarios son los que se harán colisionar con la muestra. Para este punto inicial los electrones tienen una energía de alrededor de 1kV. Como los electrones son partículas con carga negativa, para poder acelerarlos se necesita atraerlos fuertemente. Para ello se hace uso de un ánodo que como su nombre lo indica, está cargado positivamente; gracias a una diferencia de potencial positiva en el ánodo, el haz de electrones es acelerado y

umenta su potencia y voltaje llegando a alcanzar 12 kV. El diámetro que alcanza el haz inicialmente generado en esta parte, tiene un diámetro de alrededor de 2500 nm.

El haz que inicialmente teníamos en su recorrido pasará por unas lentes magnéticas de modo que éstas irán reduciendo el diámetro del haz de electrones hasta que sea casi puntual para alcanzar un diámetro de alrededor de 10 nm. Posteriormente el haz continúa su camino por medio de dos pares de bobinas de deflexión las cuales generan un cambio de dirección del haz de electrones a causa del campo magnético generado por éstas. El primer par de bobinas direcciona el haz para tener control sobre el eje x y el segundo par de bobinas direcciona el haz para manejar un control sobre el eje y y con ello, se busca tener control espacial en dos dimensiones, ya que al tener un control de estas dos dimensiones se podrá hacer que el haz se manipule sobre el plano de la muestra. Esto provoca el barrido puntual sobre la muestra.

Cuando el haz incide sobre la muestra los electrones primarios chocan elástica e inelásticamente con los átomos de la muestra. En el choque elástico, es decir, los electrones que colisionaron con la muestra y son redirigidos son originalmente llamados electrones primarios, pero posterior al choque a éstos se les llama retrodispersados. Muchos de estos tienen tanta energía que regresan por donde fueron direccionados, algunos otros son atrapados por el detector de electrones del cual más adelante se hablará. En cuanto al choque inelástico de los electrones primarios, éste significa que los electrones se quedaron en la muestra. Por ello la muestra es previamente aterrizada a tierra para evitar que la muestra adquiera carga por estas colisiones.

Los electrones primarios al colisionar con la muestra generan los llamados electrones secundarios. Si llega un electrón primario y choca con un átomo de la muestra existe la probabilidad de que un electrón sea expulsado de un átomo perteneciente a la muestra. Estos choques suceden de manera probabilística de interacción entre electrones y átomos de la muestra. No todos los electrones secundarios generados, logran llegar al detector, solo una porción de ellos lo logra. Estos electrones secundarios son provenientes de la muestra y son de menor energía comparado con los retrodispersados; y son los que son de principal interés para generar la información una vez que hayan sido recolectados por el detector.

## **Estimación de la morfología y tamaño. Parte II. Microscopio electrónico de transmisión (TEM).**

### **Generalidades del principio de funcionamiento del TEM**

El microscopio electrónico de transmisión (TEM) implica una técnica de microscopía donde un haz de electrones se transmite a través de un espécimen ultra fino, y los datos que son útiles para la generación de una imagen es lo que sucede en la interacción con la muestra a medida que pasa el haz a través del espécimen. A partir del proceso anterior, da lugar a una imagen que proviene de la información

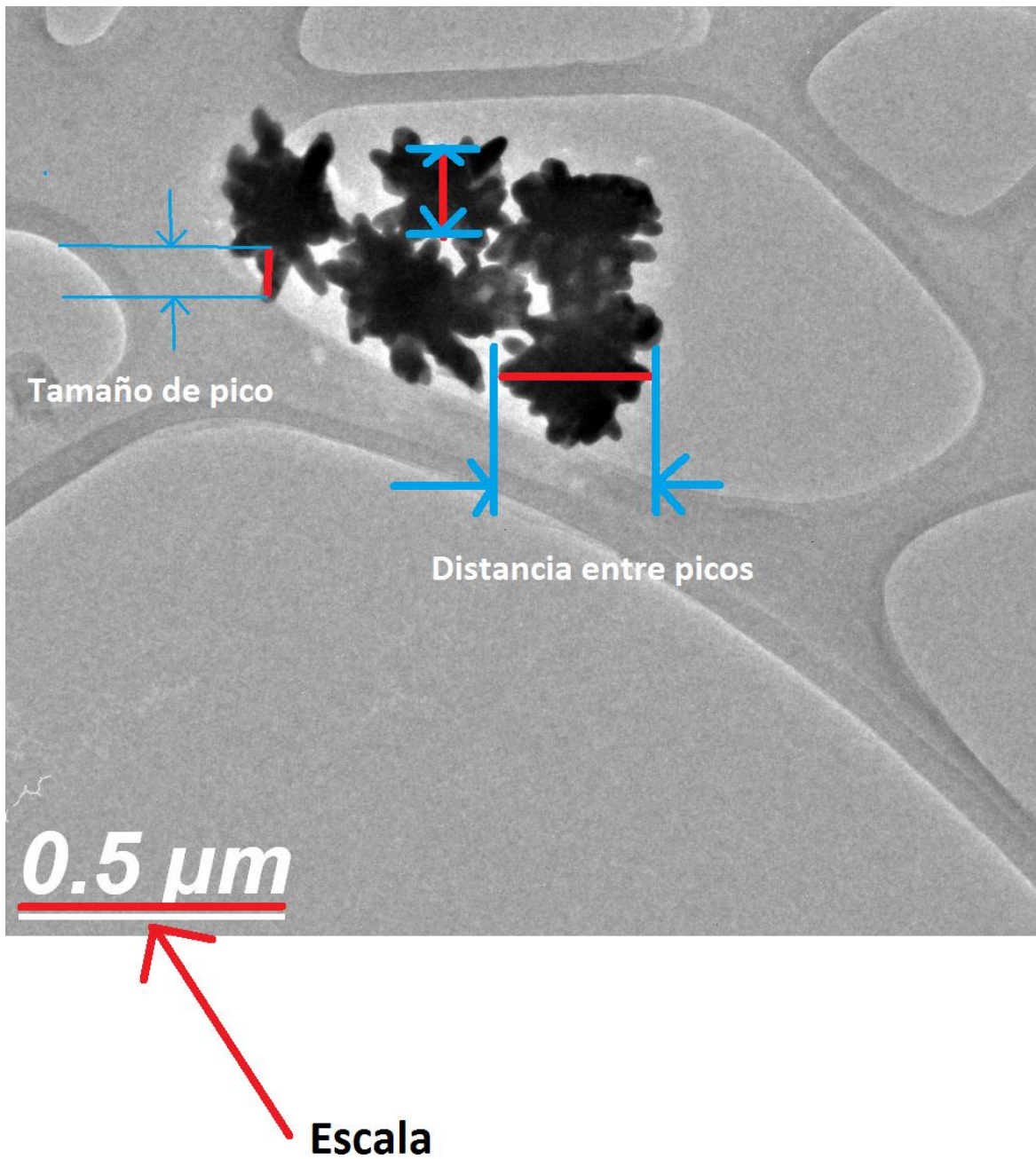
obtenida de los electrones transmitidos a través de la muestra, esta imagen es ampliada y enfocada por una lente de objetivo y la información es llevada y procesada en una pantalla de proyección de imagen, esta última, por lo regular es una pantalla fluorescente en la mayoría de los TEM.

### ***Preparación de muestra de nanopartículas de oro para TEM***

Una vez que tenemos la muestra previamente lavada, se requiere de su colocación en una rejilla especial para TEM. Los procesos básicos a seguir son: colocar la muestra en una solución, en donde dependiendo del tipo de secado después del proceso de decantación, será disuelta en alcohol etílico, en agua o en acetona. Posteriormente para disolverla y desaparecer grumos con facilidad, se coloca en un baño con ultrasonido en donde dependiendo de la muestra, será el tiempo de exposición. Una vez que se tiene disuelta (coloide de color ligeramente azul-morado), se coloca una gota de la muestra disuelta en la rejilla de TEM. Posteriormente la rejilla se observa en el microscopio óptico con el fin de observar que tan saturada esta la muestra disuelta. Y por último se deja secar en una lámpara.

### ***Proceso de medición de tamaño de núcleo, distancia entre picos y tamaño de pico de las nanopartículas en forma de estrella.***

Una vez obtenidas las micrografías de TEM, SEM es necesario realizar una comparativa de la escala de la micrografía con respecto a la escala en pixeles que algún programa nos permita medir con la mejor precisión posible para su uso en la estimación de datos estadísticos Para ello se hizo uso de Paint para llevar a cabo esta comparativa de pixeles con la escala de la micrografía. El esquema de la Figura 20 muestra el proceso llevado a cabo para ello. Las líneas rojas con las tomadas como referencia para la medición de los tres parámetros medidos (tamaño de picos, tamaño de núcleo, distancia entre picos). Se hace una regla de tres en relación a cuantos pixeles representa la barra blanca (escala original de la micrografía) con el número de pixeles de la línea que tracemos en busca de alguno de los tres parámetros.



**Figura 20.** Esquema comparativo de número de píxeles con la escala de la barra señalada. Micrografía ejemplo de una muestra perteneciente a las nanopartículas de oro obtenidas con 0.5 M de HCl.

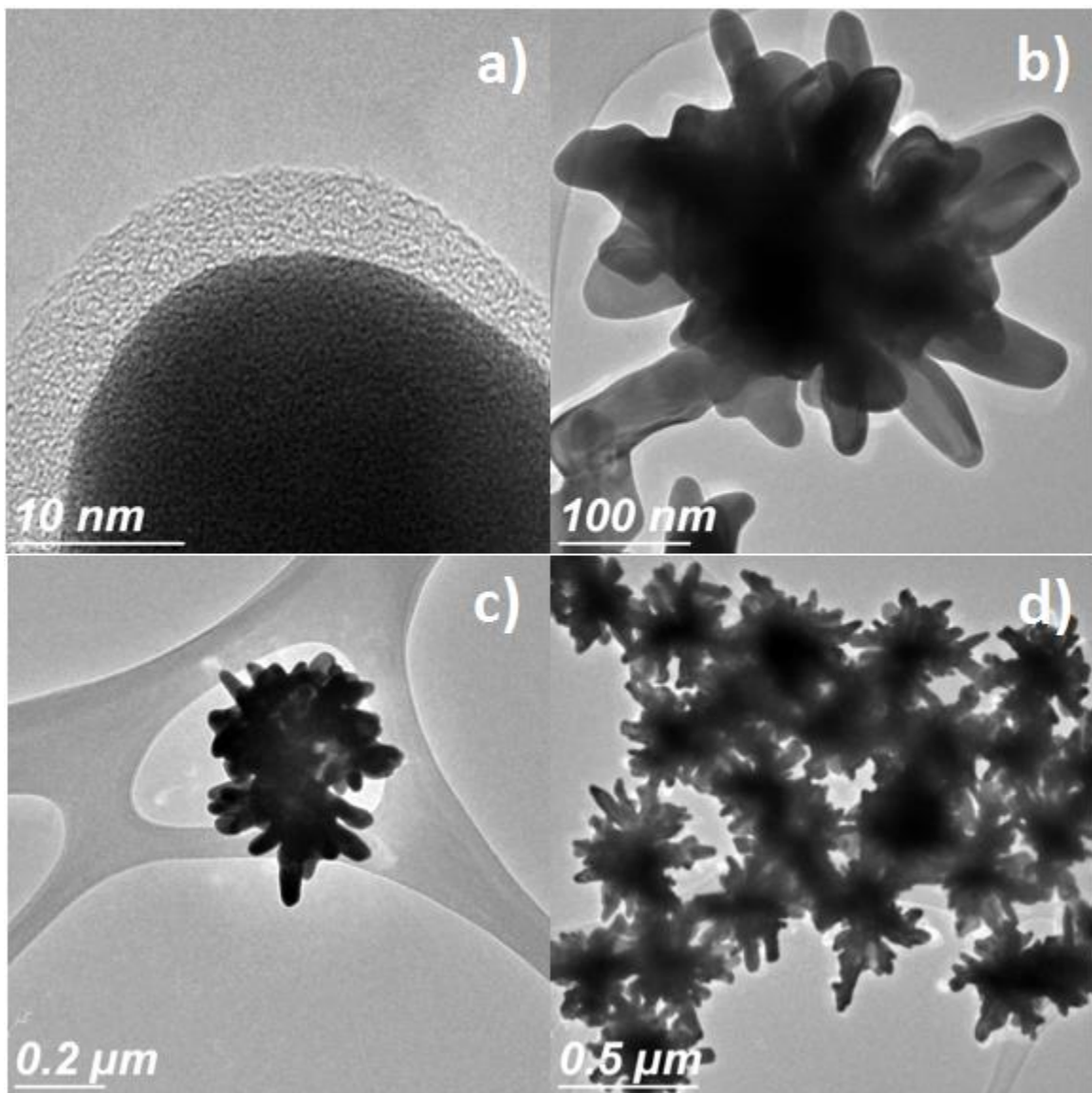


# Resultados

## Experimentos a distintas concentraciones del ion cloruro

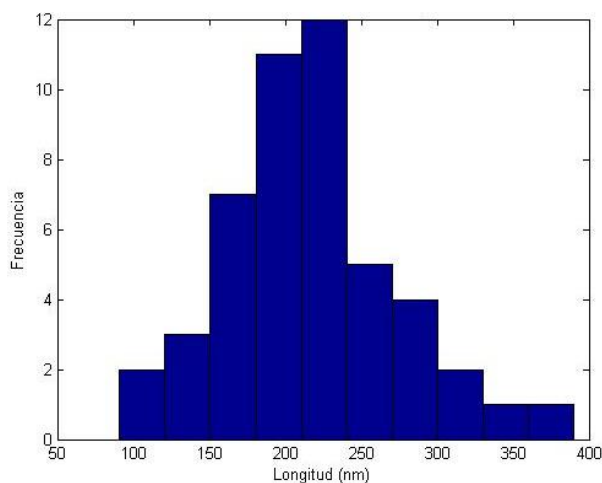
\*Los datos estadísticos se han puesto bajo la misma escala, con fines comparativos, en donde la máxima medición en función de la longitud fue reportada en 1400 nm, por lo tanto, esto se dispuso como el valor máximo sobre el eje x.

## Síntesis base: sin adicionar HCl



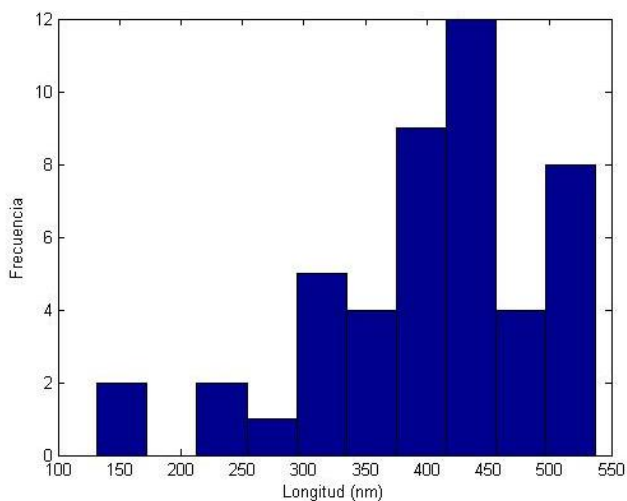
**Figura 21.** Micrografías de TEM representativas de las nanopartículas de oro en forma de estrella obtenidas sin adicionar HCl con una magnificación a; a) 10 nm, b) 100 nm, c) 200 nm, d) 500 nm.

La morfología de las nanopartículas sintetizadas solo en el DES (medio no acuoso) muestra una forma de estrella con picos asimétricos y núcleo no muy bien definido. Por otro lado, la aglomeración de estas nanopartículas resulta ser mucho menor que las reportadas por el grupo de Kumar et al., en el 2015 a una temperatura de 60°C. En las Figuras 22 se presentan los datos estadísticos del tamaño del núcleo, la distancia de pico a pico y de los picos.



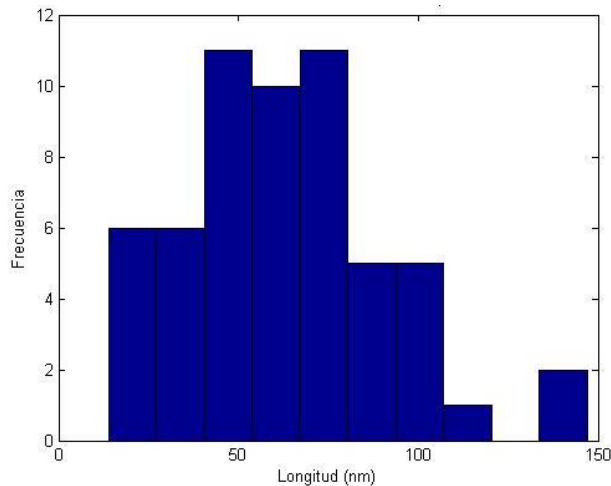
**Figura 22** Histograma del tamaño del núcleo las nanopartículas obtenidas sin adicionar HCl.

En el histograma de la Figura 22, puede apreciarse un comportamiento de una distribución gaussiana del tamaño del núcleo de las nanopartículas, en donde la media parece ubicarse en ~200 nm.



**Figura 23.** Histograma de la distancia entre picos de las nanopartículas obtenidas sin adicionar HCl

En el histograma de la Figura 23, puede apreciarse un comportamiento parecido a un histograma trimodal sobre los intervalos de ~250nm-550nm, aunque no es concluyente debido a que la escala no está en función del valor máximo para este muestreo (es decir misma escala global).



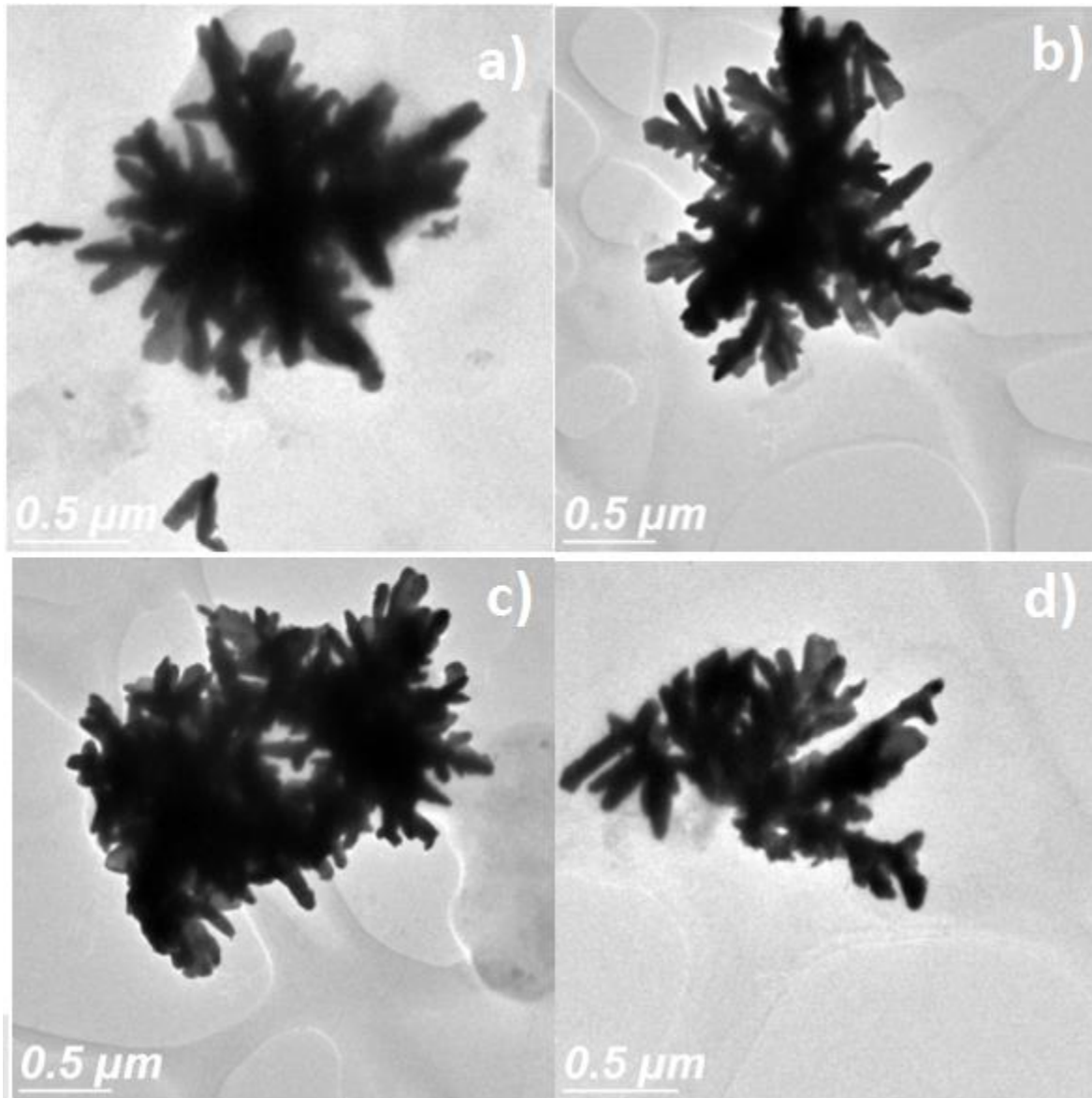
**Figura 24.** Histograma de la longitud de los picos de las nanopartículas obtenidas sin adicionar HCl.

En el histograma de la Figura 24, se puede observar el comportamiento de una distribución en donde aparentemente las nanopartículas sintetizadas bajo estas condiciones presentaron una longitud de picos casi idéntica en aproximadamente valores de ~60nm. Sin embargo, si la escala se toma en función al valor máximo del muestro, se observará una distribución sesgada a la derecha.

<b>Tabla III.</b> Promedio, desviación estándar y mediana de muestra base sin adicionar HCl			
	<b>Tamaño de núcleo (nm) (Figura 22)</b>	<b>Distancia entre picos (nm) (Figura 23)</b>	<b>Longitud los picos (nm) (Figura 24)</b>
<b>Promedio</b>	217.31	403.44	63.54
<b>Desviación estándar</b>	58.04	95.06	28.36
<b>Mediana</b>	215	419	62

En la Tabla III puede observarse los datos estadísticos que confirman el comportamiento de los histogramas presentados previamente. Por ejemplo, la desviación estándar de la longitud de los picos es muy pequeña, hecho que explica el por qué observamos una distribución pequeña sobre aparentemente un valor de ~60nm. Por otro lado, también se explica el porqué del comportamiento de la distancia entre picos, ya que la desviación estándar es grande.

## Síntesis adicionando 3% de peso total del DES en agua

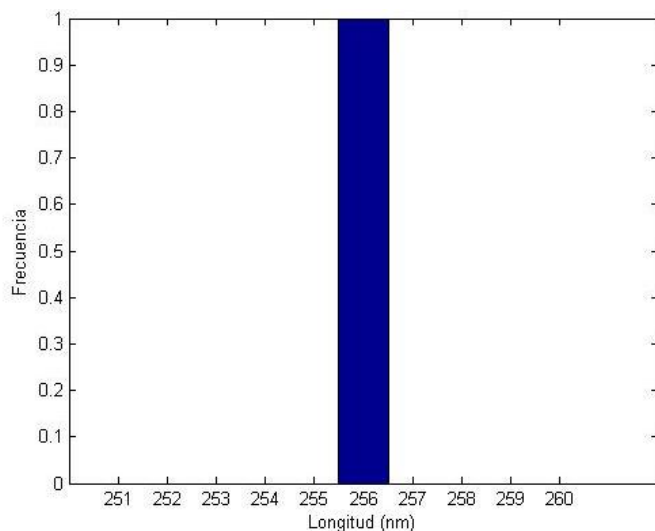


**Figura 25.** Micrografías de TEM representativas de las nanopartículas de oro en forma de estrella obtenidas añadiendo 3% de agua con respecto al volumen total del DES(ChCl:Urea). Se observan distintas zonas de la muestra con una magnificación a: a) 500 nm, b) 500 nm, c) 500 nm, d) 500 nm.

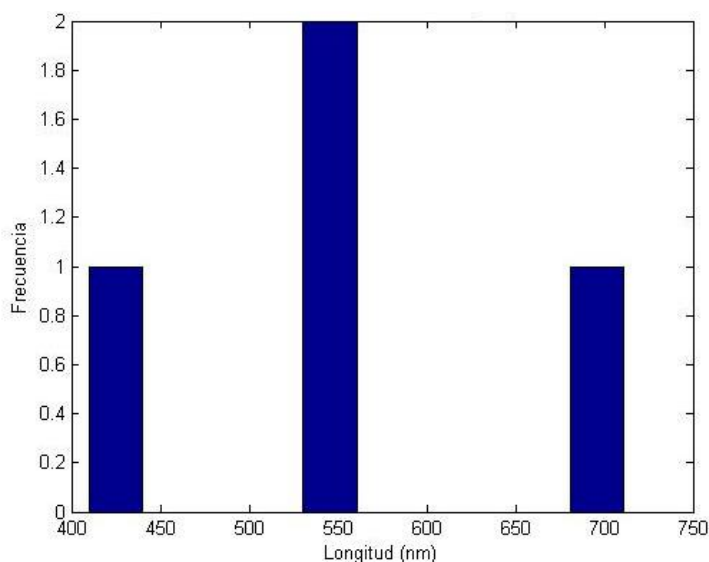
En la Figura 25 se presentan las nanopartículas obtenidas siguiendo el método reportado por Kumar et al, en el 2015 con la modificación de haber añadido el 3% del peso del DES en agua. En donde esta síntesis se llevaba a cabo a 60°C y con la adición de agua en un porcentaje del 3% de la masa total del DES usado para realizar esta síntesis. Se observa que las nanopartículas crecieron de modo dendrítico, en donde en ciertos casos, en los picos de las nanopartículas de oro en

forma de estrella se van dando otros puntos de nucleación y así los picos no quedan definidos bajo un mismo patrón en particular de crecimiento. En las Figuras 26, 27, 28 se presentan los datos estadísticos del tamaño del núcleo, la distancia de pico a pico y de los picos.

Los datos estadísticos presentados a continuación no son representativos debido a que el muestreo fue muy pequeño, debido a que las nanopartículas estaban demasiado aglomeradas como para poder discernir donde comenzaba y terminaba cada partícula de manera individual.

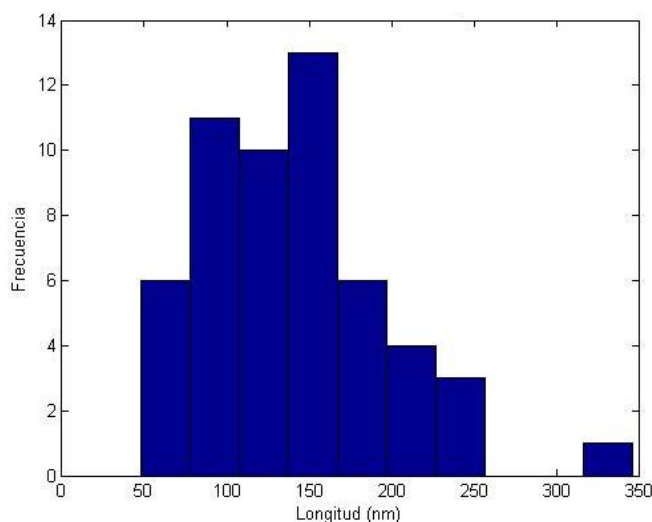


**Figura 26.** Histograma del tamaño del núcleo de las nanopartículas obtenidas añadiendo 3% de agua con respecto al volumen total del DES.



**Figura 27.** Histograma de la distancia entre picos de las nanopartículas obtenidas añadiendo 3% de agua con respecto al volumen total del DES.

En el histograma de la Figura 27, puede apreciarse cuatro picos en función a las 4 muestras que fueron medidas. Por lo tanto, no es representativo, pero sirve para darse una idea del tamaño del muestreo pequeño que pudo realizarse.



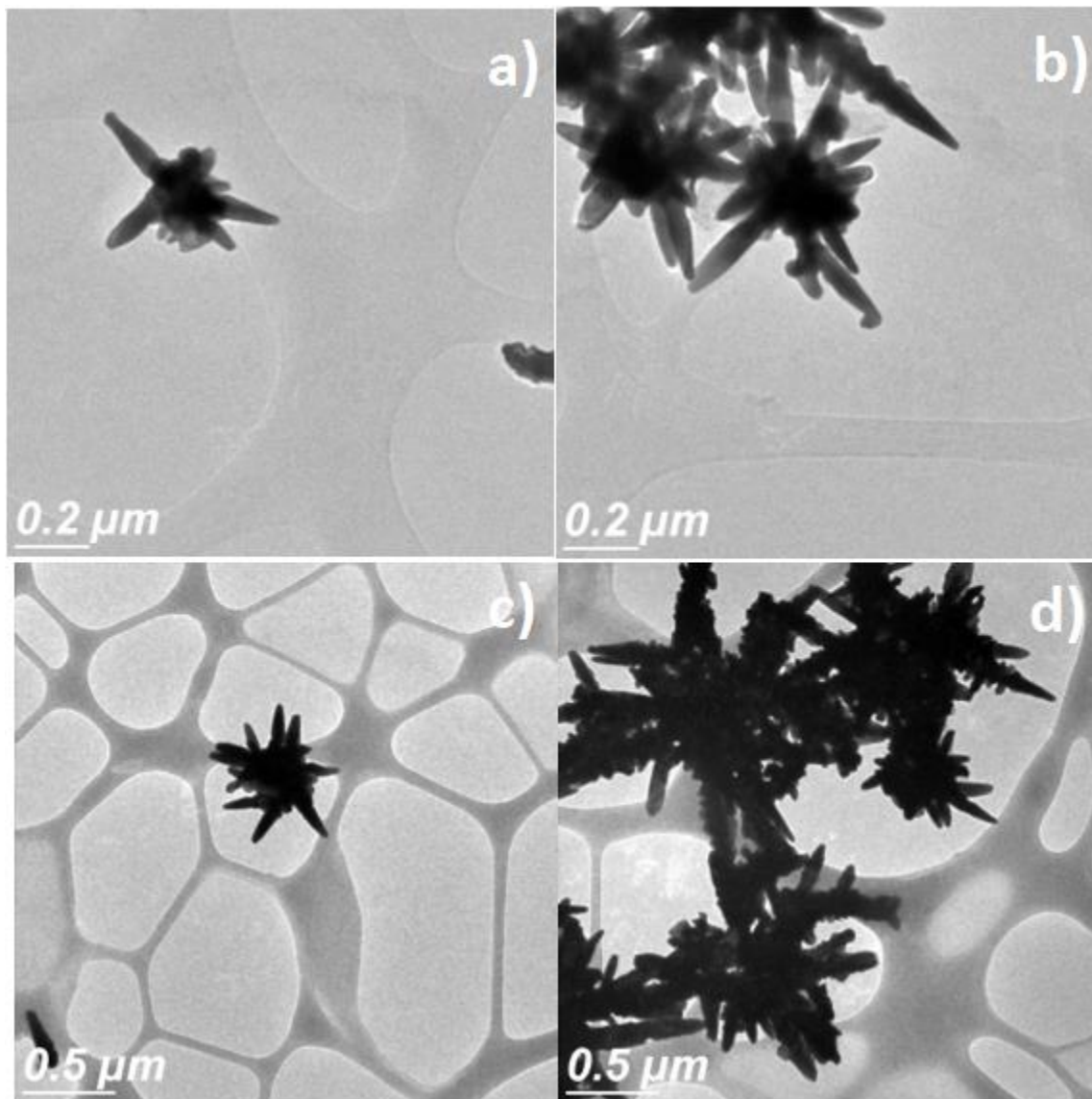
**Figura 28.** Histograma de la longitud de los picos de las nanopartículas obtenidas añadiendo 3% de agua con respecto al volumen total del DES.

En este histograma el muestreo fue mayor, ya que como se aprecian en las micrografías de arriba lo que más se denota son los picos y el crecimiento de éstos a partir de conformaciones dendríticas. Es por ello que este histograma estaba basado en un muestro mayor. Y los datos, por lo tanto, pueden tomarse como representativos. El histograma parece ser de forma sesgada al a derecha, con una moda de ~150 nm.

**Tabla IV.** Promedio, desviación estándar y mediana de muestra añadiendo 3% de agua con respecto al volumen total del DES.

	Tamaño del núcleo (nm) (Figura 26)	Distancia entre picos (nm) (Figura 27)	Longitud de los picos (nm)(Figura 28)
<b>Promedio</b>	256 (sólo un valor)	554 (sólo 4 valores)	140.31
<b>Desviación estándar</b>	0	123.46	56.69
<b>Mediana</b>	256	547	137

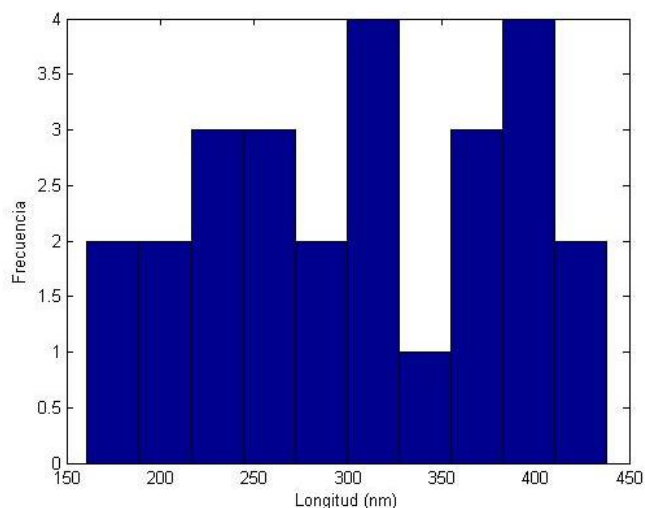
## Síntesis adicionando 0.1 M de HCl



**Figura 29.** Micrografías de TEM representativas de las nanopartículas de oro en forma de estrella obtenidas 0.1 M de HCl; Se observan distintas zonas de la muestra con una magnificación a: a) micrografía de TEM a 200 nm, b) micrografía de TEM a 200 nm, c) micrografía de TEM a 500 nm, d) 500 nm.

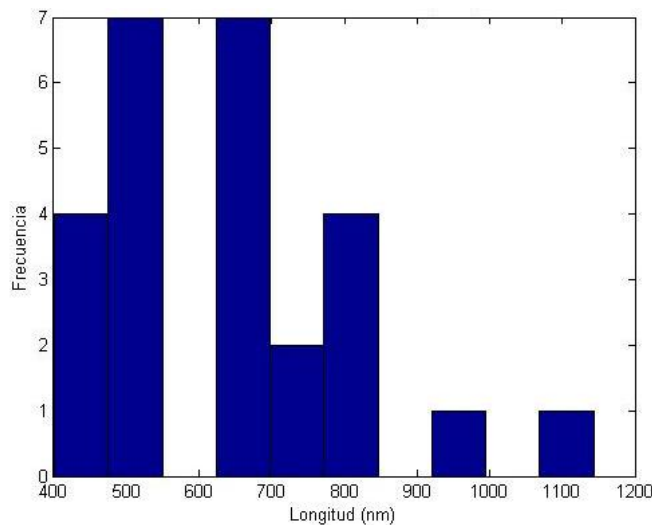
En la Figura 29 podemos observar la morfología final de las nanopartículas de oro que fueron sintetizadas bajo la adición del 3% de una solución 0.1 M de HCl. En comparación a las que fueron sintetizadas bajo el mismo porcentaje pero de agua, se obtuvo una morfología similar solo que el crecimiento en cierta medida conlleva una forma menos dendrítica, y un núcleo mejor definido que las sintetizadas con 3% de agua. Por otro lado, los picos poseen menos puntos de nucleación que hace que crezcan otros picos sobre los mismos picos. En las Figura 30, 31, 32 se presentan

los datos estadísticos del tamaño del núcleo, la distancia de pico a pico y de los picos.



**Figura 30.** Histograma del tamaño del núcleo de las nanopartículas obtenidas añadiendo 0.1 M de HCl.

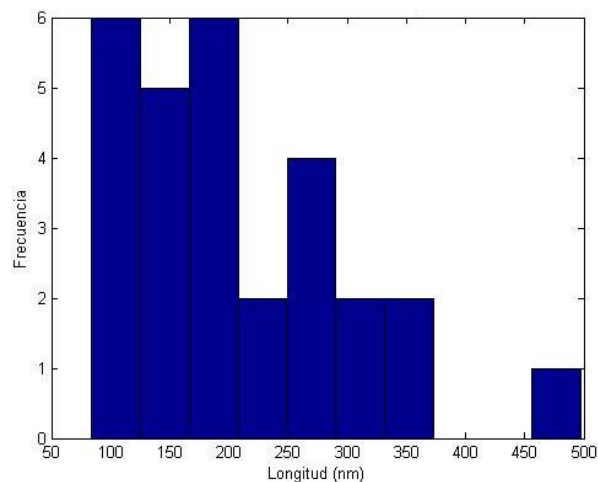
En el histograma de la Figura 30, podemos apreciar un comportamiento unimodal del tamaño del núcleo de las nanopartículas de oro, con una moda en ~390 nm.



**Figura 31.** Histograma de la distancia entre picos de las nanopartículas obtenidas añadiendo 0.1 M de HCl.

En el histograma de la Figura 31, se observa el comportamiento de una distribución truncada con una apreciable desviación estándar grande.



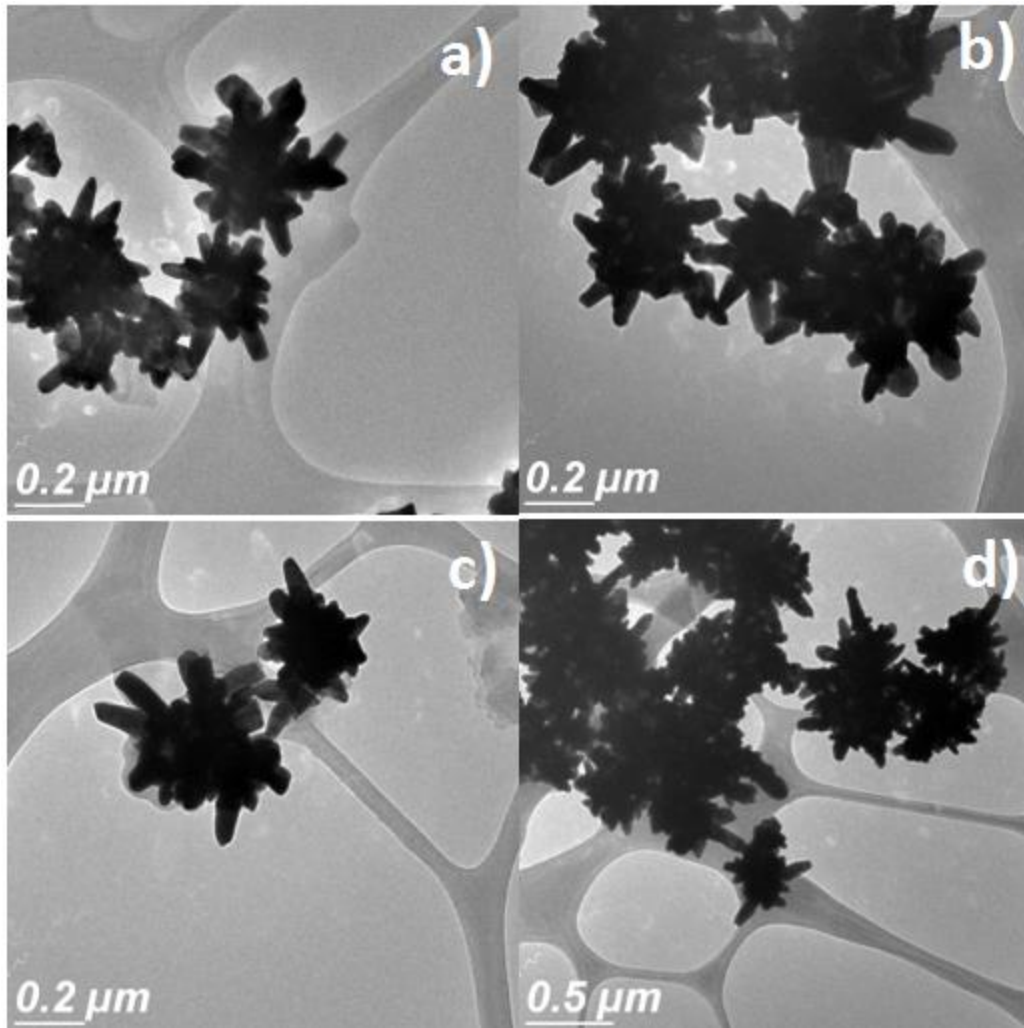


**Figura 32.** Histograma de la longitud de picos de las nanopartículas obtenidas añadiendo 0.1 M de HCl.

En el histograma de la Figura X (arriba), se observa una distribución sesgada a la derecha de la longitud de los picos de las nanopartículas de oro.

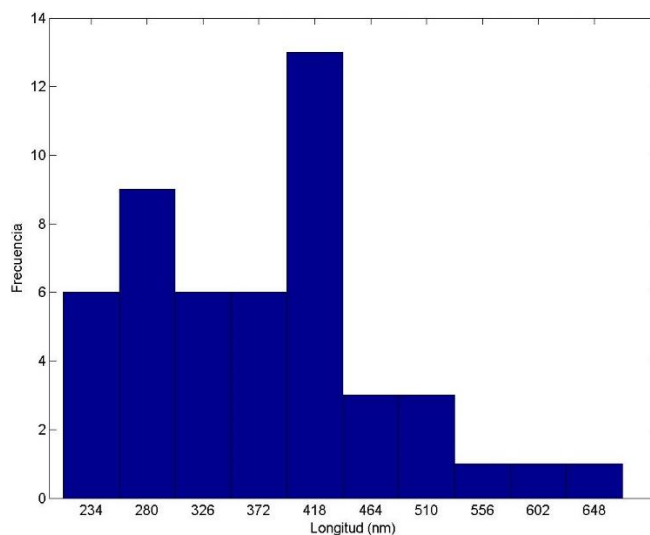
<b>Tabla V. Promedio, desviación estándar y mediana añadiendo 0.1 M HCl</b>			
	<b>Tamaño de núcleo (nm) (Figura 30)</b>	<b>Distancia entre picos (nm) (Figura 31)</b>	<b>Longitud de los picos (nm) (Figura 32)</b>
<b>Promedio</b>	304.76	643.23	206.64
<b>Desviación estándar</b>	79.54	175.53	98.65
<b>Mediana</b>	312.5	651.5	182.5

## Síntesis adicionando 0.2 M de HCl



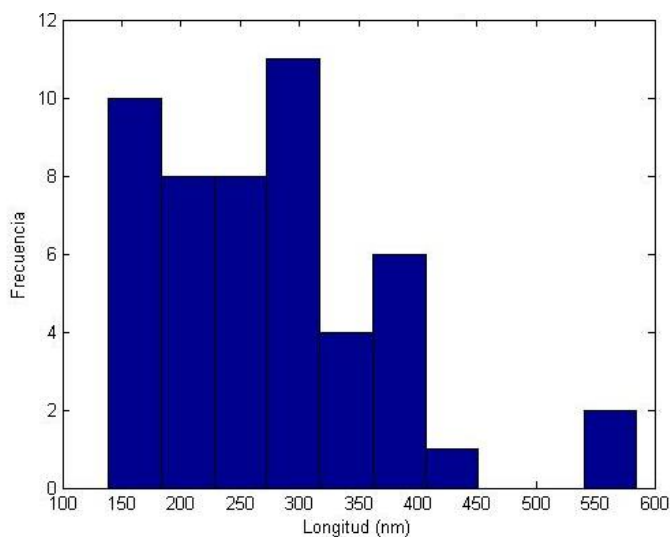
**Figura 33.** Micrografías de TEM representativas de las nanopartículas de oro en forma de estrella obtenidas añadiendo 0.2 M de HCl; Se observan distintas zonas de la muestra con una magnificación a: a) 200 nm, b) 200 nm, c) 200 nm, d) 500 nm.

En la Figura 33 podemos observar la morfología final de las nanopartículas de oro que fueron sintetizadas bajo la adición del 3% de una solución 0.2 M de HCl. La morfología de esta nanopartículas presenta picos más definidos. Presenta también pocos picos con otros puntos de nucleación sobre éstos que generen otros picos sobre los mismos; además presentan un tamaño de núcleo más uniforme con respecto a la síntesis realizada bajo la adición del 3% del peso del DES en agua. En las Figuras 34, 35, 36 se presentan los datos estadísticos del tamaño del núcleo, la distancia de pico a pico y de los picos.



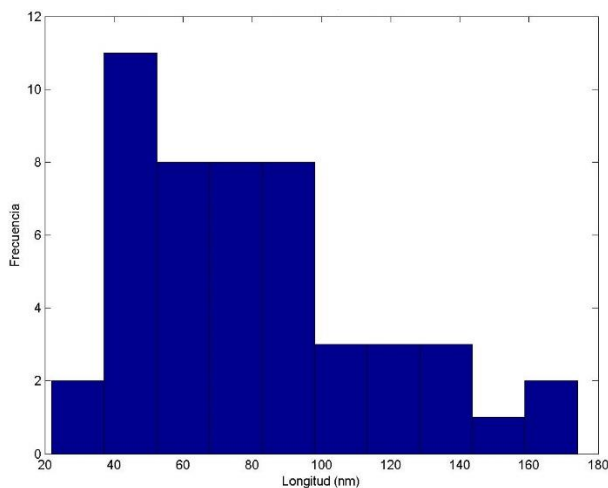
**Figura 34.** Histograma del tamaño del núcleo de las nanopartículas obtenidas añadiendo 0.2 M de HCl.

En el histograma de la Figura 34 puede apreciarse un comportamiento de una distribución truncada del tamaño del núcleo de las nanopartículas de oro.



**Figura 35.** Histograma de la distancia entre picos de las nanopartículas obtenidas añadiendo 0.2 M de HCl.

En el histograma de la Figura 35 puede observarse un comportamiento distribuido de manera continua en el intervalo de 150-450nm. Lo cual nos dice que bajo esta síntesis posiblemente podemos obtener una mayor probabilidad de obtener picos con tamaños más o menos uniformes. Como se apreciará en la tabla de abajo, la desviación estándar es muy pequeña.



**Figura 36.** Histograma de la longitud de los picos de las nanopartículas obtenidas añadiendo 0.2 M de HCl.

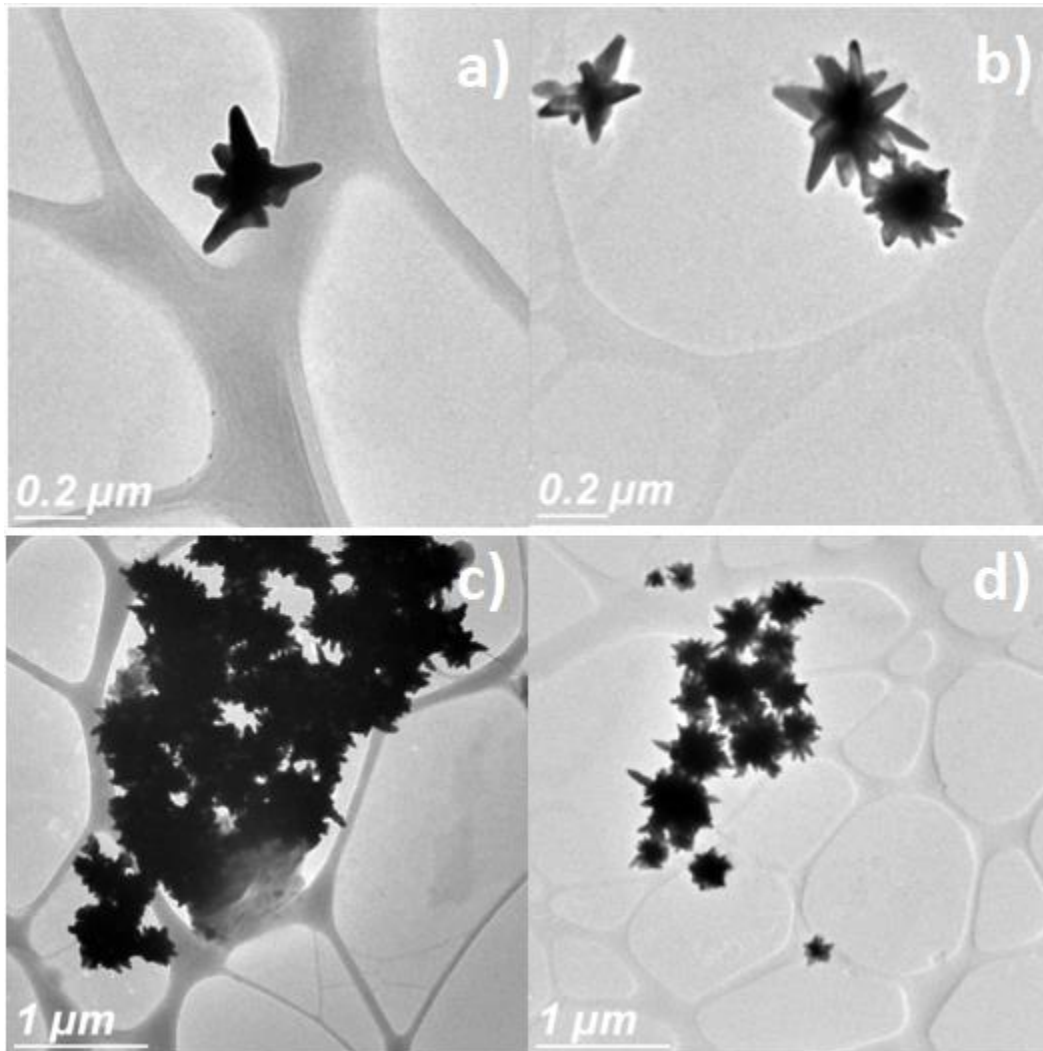
En el histograma de la Figura 36 observamos una distribución multimodal con una desviación estándar grande.

**Tabla VI.** Promedio, desviación estándar y mediana de muestra añadiendo 0.2 M HCl

	<b>Tamaño de núcleo (nm) (Figura 34)</b>	<b>Longitud de los picos (nm) (Figura 35)</b>	<b>Distancia entre picos (nm) (Figura 36)</b>
<b>Promedio</b>	276.26	80.77	375.97
<b>Desviación estándar</b>	95.11	36.93	101.06
<b>Mediana</b>	271.5	71	375

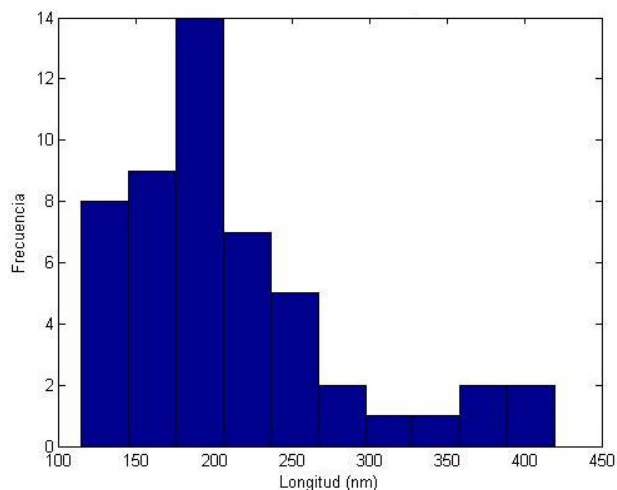
Esta síntesis permite obtener picos con un tamaño uniforme cerca de 80 nm, sin embargo, hay una gran variación en el tamaño del núcleo y la distancia entre picos.

## Síntesis adicionando 0.5 M de HCl



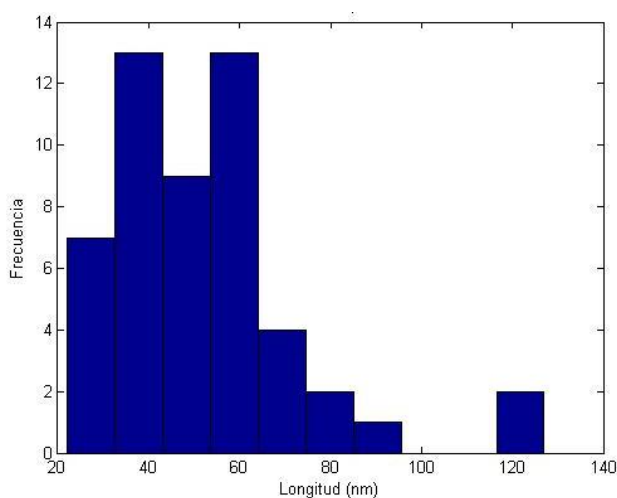
**Figura 37.** Micrografías de TEM representativas de las nanopartículas de oro en forma de estrella obtenidas añadiendo 0.5 M de HCl; Se observan distintas zonas de la muestra con una magnificación a: a) 200 nm, b) 200 nm, c) 1000 nm, d) 1000 nm.

En la Figura 37 podemos observar la morfología final de las nanopartículas de oro que fueron sintetizadas bajo la adición del 3% de una solución 0.5 M de HCl. Estas nanopartículas presentan un núcleo más uniforme sobre la mayoría de las nanopartículas observadas, además unos picos que no presentan deformaciones debidas a crecimientos dendríticos de otros picos sobre los ya existentes. Lo cual hace que a esta concentración se obtengan nanopartículas con una morfología más apegada a la de una estrella mejor definida. En las Figuras 38, 39, 40 se presentan los datos estadísticos del tamaño del núcleo, la distancia de pico a pico y de los picos.



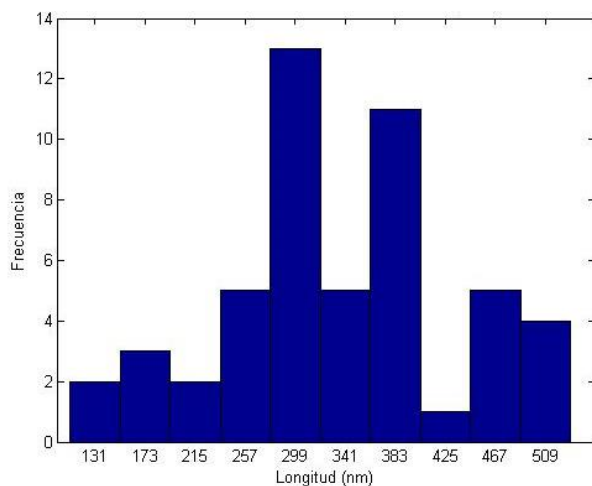
**Figura 38.** Histograma del tamaño del núcleo de las nanopartículas obtenidas añadiendo 0.5 M de HCl.

En el histograma de la Figura X (arriba) podemos apreciar un comportamiento unimodal en donde la moda está en ~200 nm. Con lo cual, la distribución del tamaño del núcleo de las nanopartículas es amplia.



**Figura 39.** Histograma de la longitud de los picos de las nanopartículas obtenidas añadiendo 0.5 M de HCl.

En el histograma de la Figura 39 se observa un comportamiento casi uniforme con respecto a la longitud de los picos de las nanopartículas de oro bajo los parámetros de ésta síntesis. Su desviación estándar es considerablemente más pequeña en comparación al tamaño de los picos de las otras síntesis realizadas en éste trabajo.

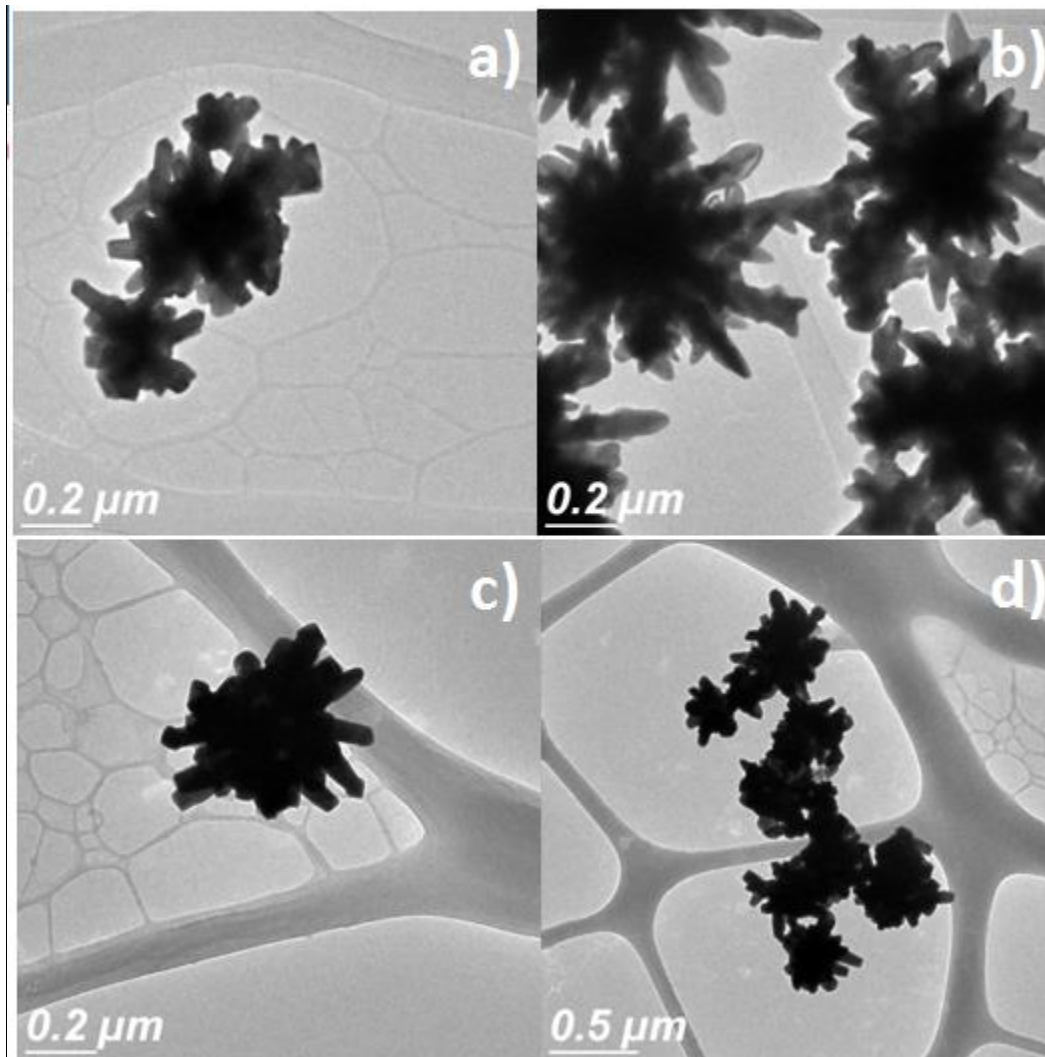


**Figura 40.** Histograma de la distancia entre picos de las nanopartículas obtenidas añadiendo 0.5 M de HCl.

En el histograma de la Figura 40 podemos apreciar un posible comportamiento bimodal de la distribución de la distancia entre picos de las nanopartículas. Y además una desviación estándar grande.

<b>Tabla VII.</b> Promedio, desviación estándar y mediana de muestra añadiendo 0.5 M HCl			
	<b>Tamaño de núcleo (nm)</b> ( <i>Figura 38</i> )	<b>Longitud de los picos (nm)</b> ( <i>Figura 39</i> )	<b>Distancia entre picos (nm)</b> ( <i>Figura 40</i> )
<b>Promedio</b>	213.56	52.41	334.58
<b>Desviación estándar</b>	72.93	21.59	99.33
<b>Mediana</b>	197	50	322

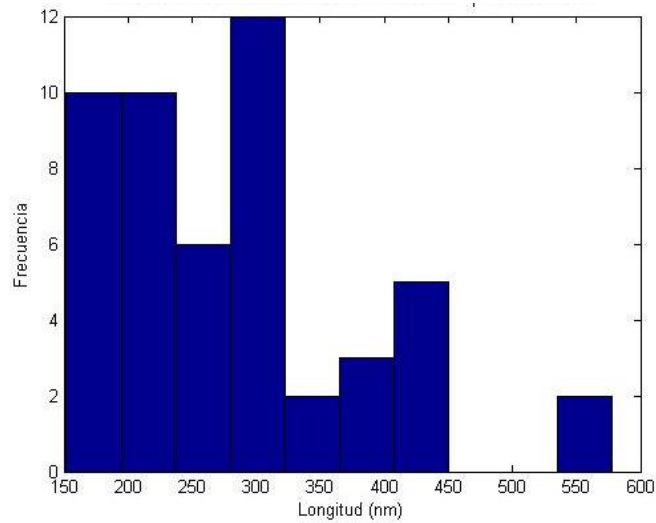
## Síntesis adicionando 0.8 M de HCl



**Figura 41** Micrografías de TEM representativas de las nanopartículas de oro en forma de estrella obtenidas añadiendo 0.8 M de HCl; Se observan distintas zonas de la muestra con una magnificación a: a) 200 nm, b) 200 nm, c) 200 nm, d) 500 nm.

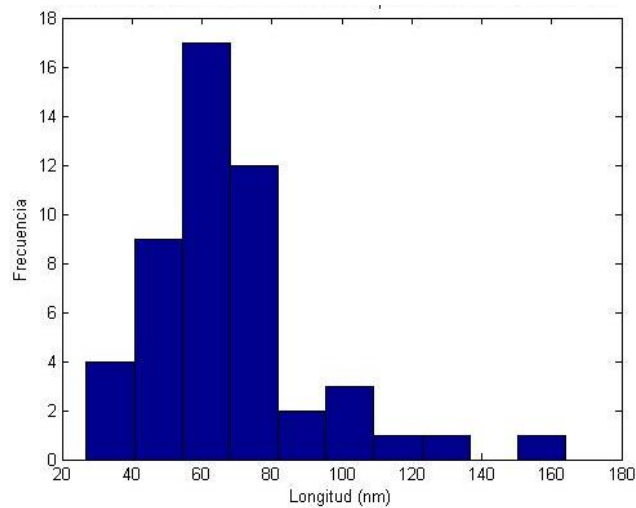
En la Figura 41 podemos observar la morfología final de las nanopartículas de oro que fueron sintetizadas bajo la adición del 3% de una solución a 0.8 M de HCl. La morfología de estas nanopartículas posee una distorsión con respecto al modo de crecimiento del pico en comparación con las obtenidas a 0.5 M de HCl. La terminación de dicho pico se va truncando antes de que pueda tornar a ser puntiagudo. Además, observando los datos estadísticos obtenidos, el tamaño del núcleo va aumentando y con ello el tamaño general de las nanopartículas. En las Figuras 42, 43, 44 se presentan los datos estadísticos del tamaño del núcleo, la distancia de pico a pico y de los picos.





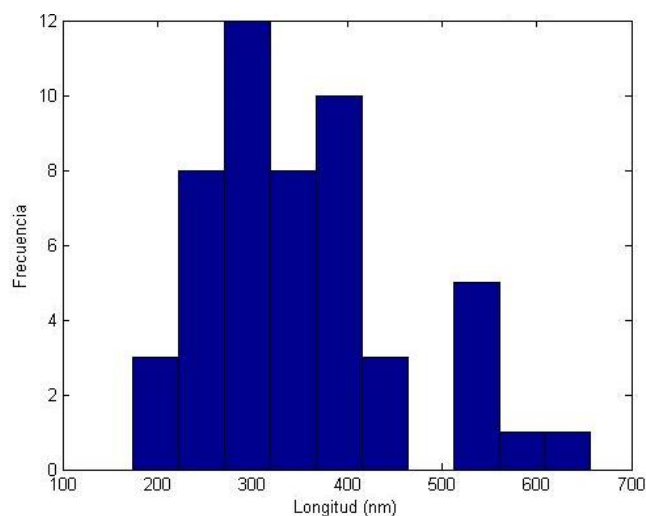
**Figura 42.** Histograma del tamaño del núcleo de las nanopartículas obtenidas añadiendo 0.8 M de HCl.

En el histograma de la Figura 42 se observa una distribución más amplia que las otras síntesis anteriores, con lo cual se puede destacar que la variación del tamaño del núcleo es mucho mayor que con concentraciones menores a 0.8 M de HCl.



**Figura 43.** Histograma de la longitud de los picos de las nanopartículas obtenidas añadiendo 0.8 M de HCl.

En el histograma de la Figura 43 observamos una distribución mínimamente sesgada a la derecha, su ensanchamiento es muy pequeño, por lo tanto, se puede esperar una buena uniformidad en la longitud de los picos de las nanopartículas de oro sintetizadas con 0.8 M de HCl.

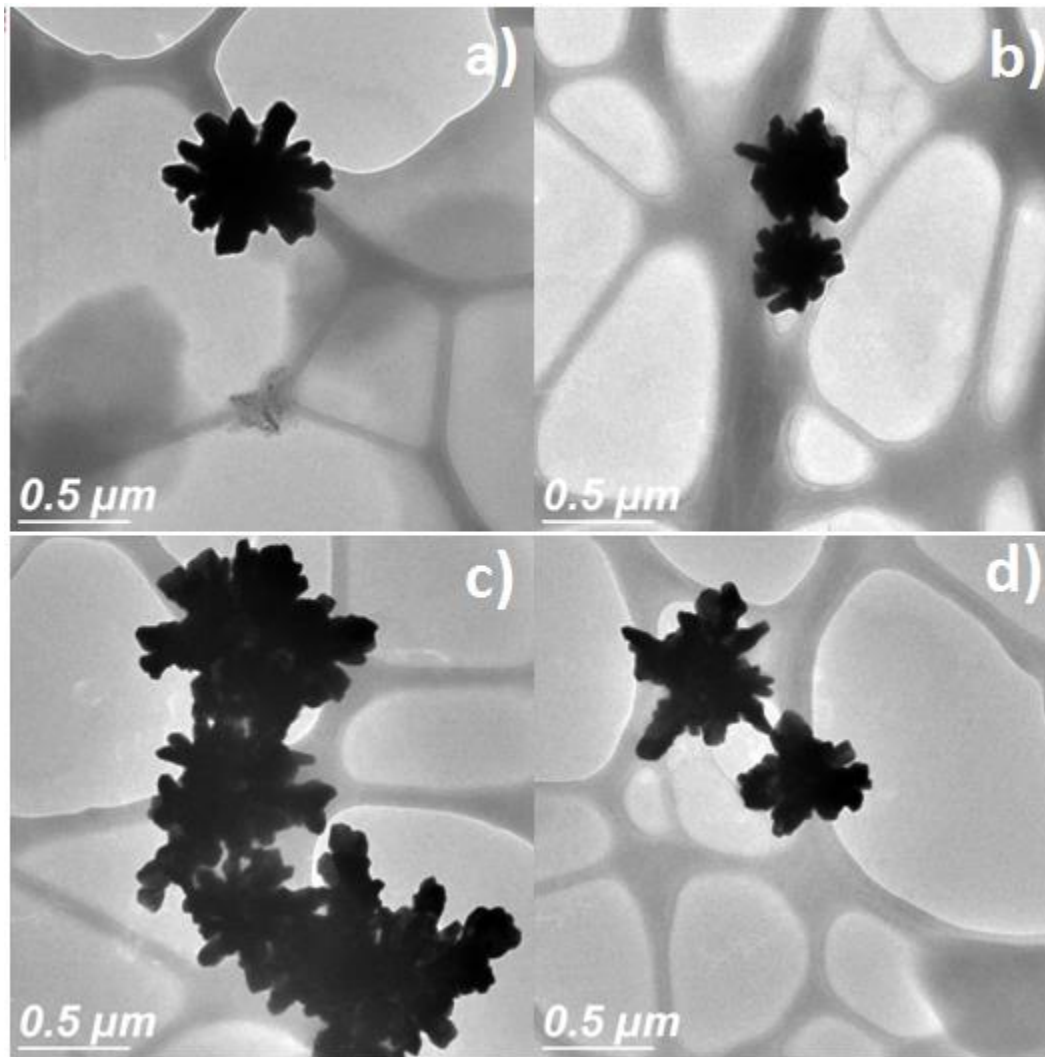


**Figura 44.** Histograma de la distancia entre picos de las nanopartículas obtenidas añadiendo 0.8 M de HCl.

En el histograma de la Figura 44, se observa un comportamiento predecible de la distribución de la distancia entre picos de la nanopartículas de oro con 0.8 M de HCl, ya que continúa el patrón lógico de que si se varía el núcleo se varía de igual manera la distancia entre picos, tal que, si la longitud de los picos es constante e independiente del tamaño del núcleo.

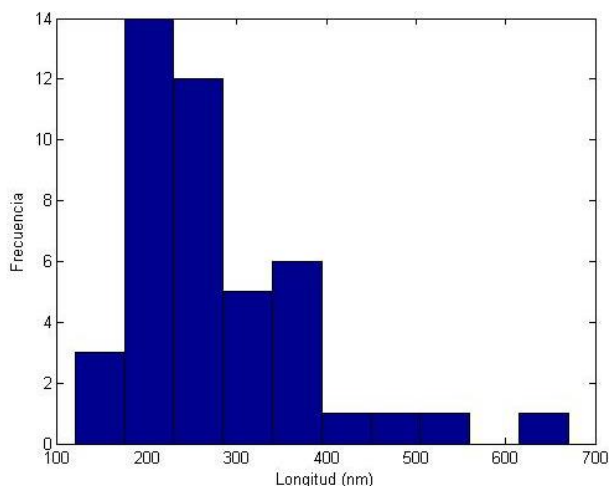
<b>Tabla VIII.</b> Promedio, desviación estándar y mediana de muestra añadiendo 0.8 M HCl			
	<b>Tamaño del núcleo (nm) (Figura 42)</b>	<b>Longitud de los picos (nm) (Figura 43)</b>	<b>Distancia entre picos (nm) (Figura 44)</b>
<b>Promedio</b>	283.78	68.98	352.03
<b>Desviación estándar</b>	99.86	24.98	104.96
<b>Mediana</b>	263.5	64.5	340

## Síntesis adicionando 1.0 M de HCl



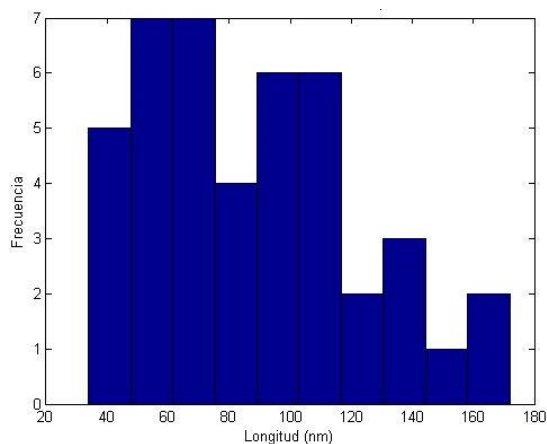
**Figura 45.** Micrografías de TEM representativas de las nanopartículas de oro en forma de estrella obtenidas añadiendo 1.0 M de HCl; Se observan distintas zonas de la muestra bajo la misma magnificación de 500 nm

En la Figura 45 podemos observar la morfología final de las nanopartículas de oro que fueron sintetizadas bajo la adición del 3% de una solución a 1.0 M de HCl. La morfología que presentan éstas, van distorsionándose con respecto a la forma ideal de una estrella. Los picos comienzan a truncarse de manera anticipada; con lo cual se pierde la forma puntiaguda terminal características de un pico. Por otro lado, el tamaño del núcleo va comenzando a ser más grande en comparación a las nanopartículas sintetizadas con 0.5 M de HCl. En las Figuras 46, 47, 48 se presentan los datos estadísticos del tamaño del núcleo, la distancia de pico a pico y de los picos.



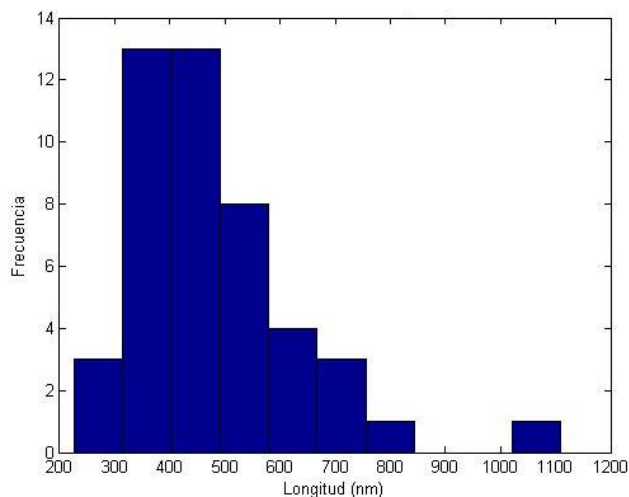
**Figura 46.** Histograma del tamaño del núcleo de las nanopartículas obtenidas añadiendo 1.0 M de HCl.

En el histograma de la Figura X (arriba) podemos apreciar que la distribución del núcleo aumenta en comparación a todas las anteriores, con lo cual se puede formular un patrón de dispersión en el tamaño del núcleo al aumentar la concentración de HCl.



**Figura 47.** Histograma de la longitud de los picos de las nanopartículas obtenidas añadiendo 1.0 M de HCl.

En el histograma de la Figura 47 en esta distribución podemos apreciar un comportamiento esperado, ya que el tamaño de los picos no ha variado de nanopartícula en nanopartícula dispuesta en este muestreo, tal que su desviación estándar es pequeña.



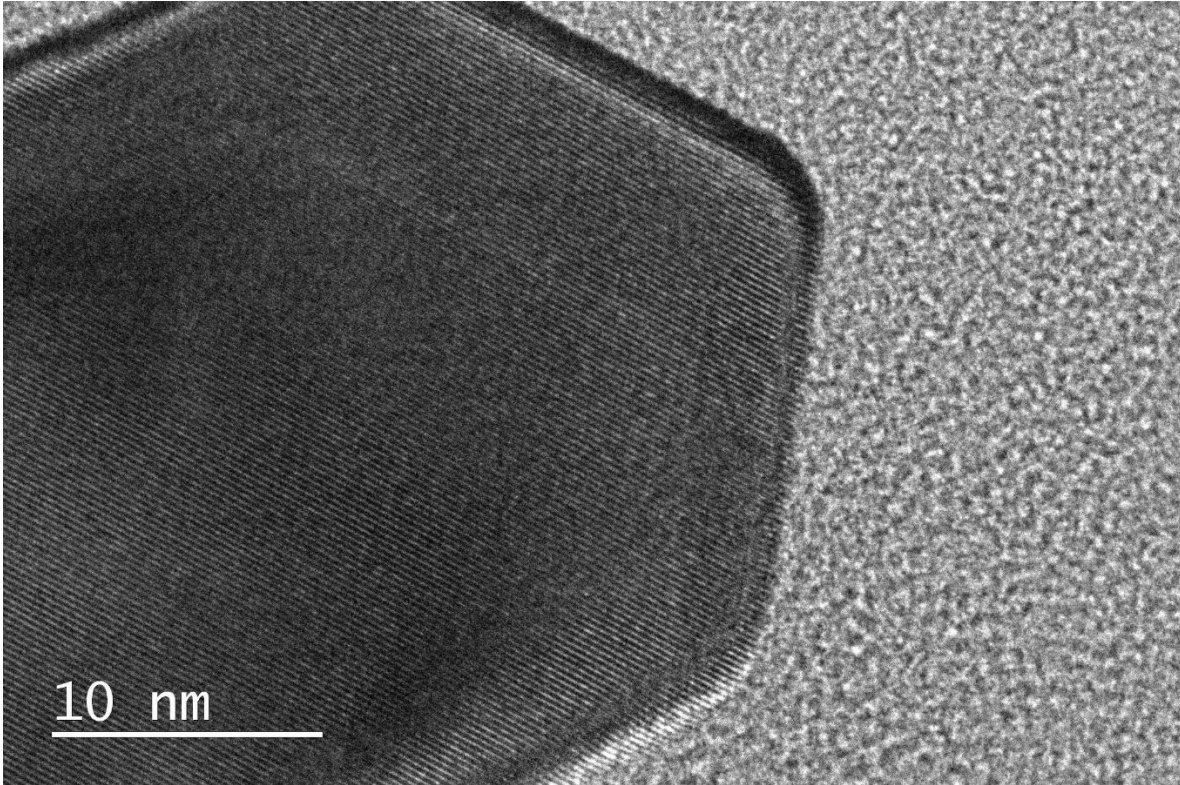
**Figura 48.** Histograma de la distancia entre picos de las nanopartículas obtenidas añadiendo 1.0 M de HCl.

En el histograma de la Figura 48 puede observarse que continúa el patrón lógico de que si se varía el núcleo se varía de igual manera la distancia entre picos, tal que, la longitud de los picos es constante e independiente del tamaño del núcleo.

**Tabla IX.** Promedio, desviación estándar y mediana de muestra añadiendo 1.0 M HCl

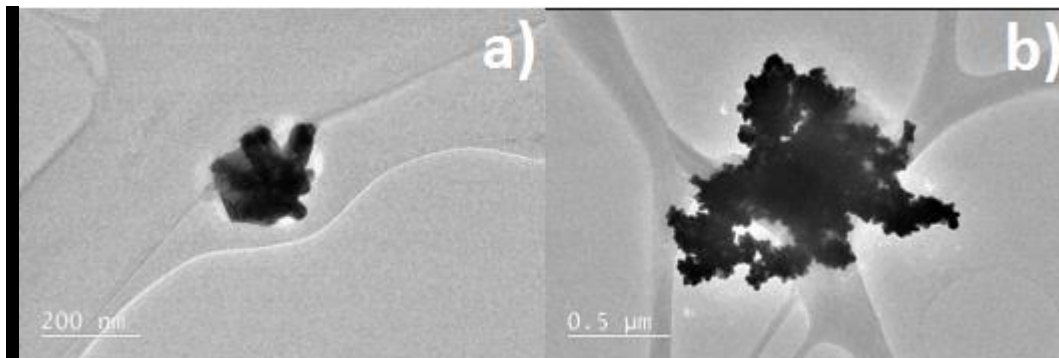
	Tamaño de núcleo (nm) (Figura 46)	Distancia entre picos (nm) (Figura 47)	Longitud de los picos (nm) (Figura 48)
<b>Promedio</b>	276.73	475.01	88.65
<b>Desviación estándar</b>	108.01	155.80	34.86
<b>Mediana</b>	242.08	443.43	79.18

## Síntesis adicionando 4.7 M de HCl



**Figura 49.** Micrografía de HRTEM representativa de un pico de la nanoestrella perteneciente a la síntesis llevada a cabo añadiendo 4.7 M de HCl.

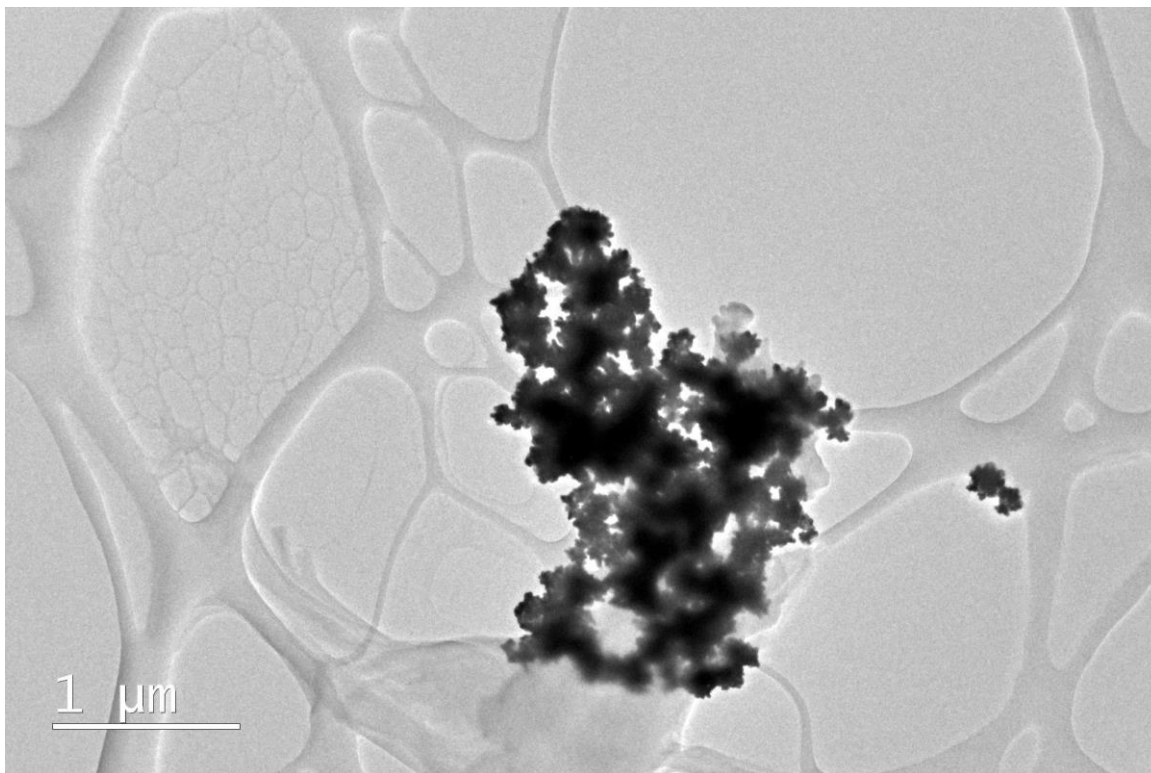
En la síntesis realizada bajo la adición del 3% de una solución a 4.7 M de HCl se realizó una caracterización por medio de HRTEM con el fin de observar el patrón crecimiento de la nanopartícula de una manera más cercana. Esto puede observarse en la Figura 49.



**Figura 50.** Micrografías de HRTEM representativas de la síntesis llevada a cabo añadiendo 4.7 M de HCl; a) 200 nm, b) 500 nm

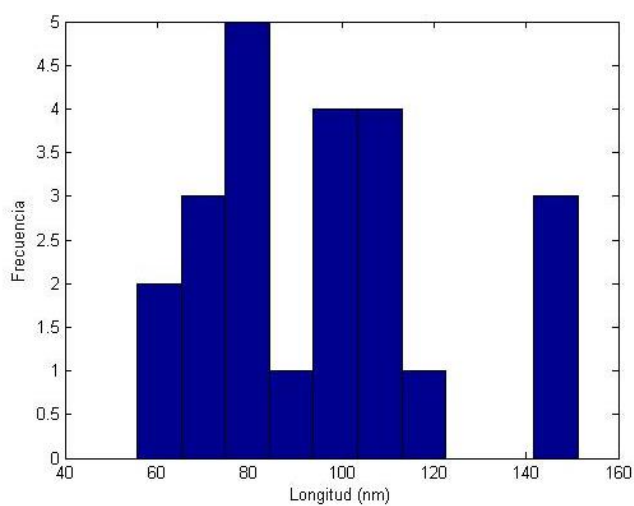
En la Figura 50 se muestra una micrografía de TEM en donde se observa de manera más lejana que la morfología de las nanopartículas presenta un crecimiento de picos

escaso y un tamaño de núcleo no muy bien definido; debido a una apreciable aglomeración de estas nanopartículas. Esto último se observa en la Figura 51.



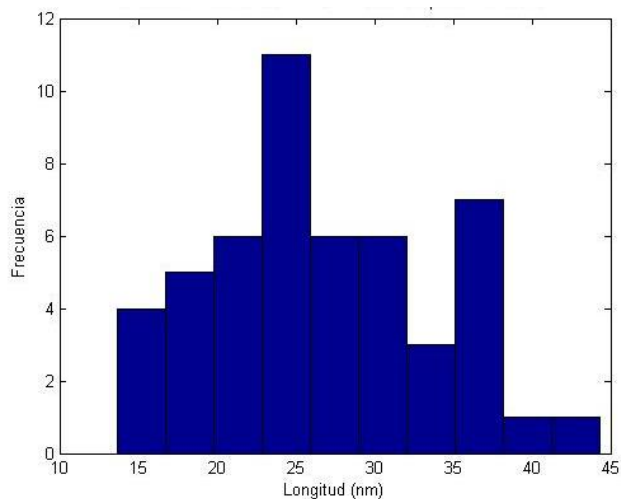
**Figura 51.** Micrografía de HRTEM a 1000 nm representativa de la síntesis llevada a cabo añadiendo 4.7 M de HCl.

En las Figuras 52, 53, 54 se presentan los datos estadísticos del tamaño del núcleo, la distancia de pico a pico y de los picos.



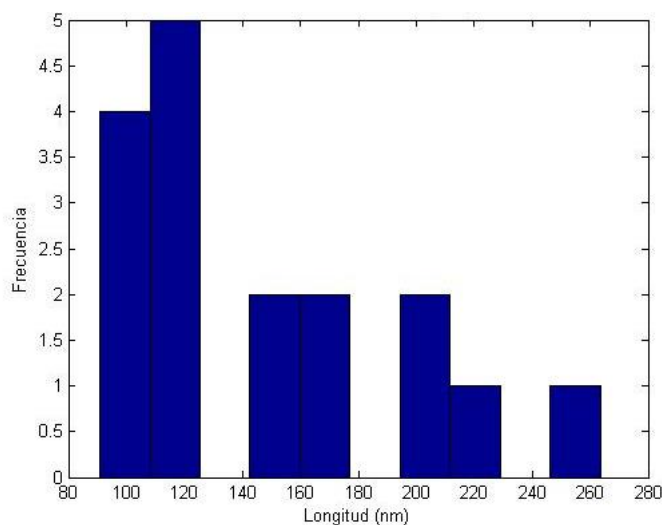
**Figura 52.** Histograma del tamaño del núcleo de las nanopartículas obtenidas añadiendo 4.7 M de HCl.

En el histograma mostrado en la Figura 52 podemos apreciar un comportamiento interesante, bajo la concentración de 4.7 M de HCl la distribución del tamaño del núcleo de la nanopartícula de oro fue muy pequeña. En comparación con las síntesis realizadas a concentraciones menores a 4.7 M de HCl el tamaño se volvió constante, tal que su desviación estándar es muy pequeña.



**Figura 53.** Histograma de la longitud de los picos de las nanopartículas obtenidas añadiendo 4.7 M de HCl.

En el histograma mostrado en la Figura 53 la desviación es demasiado pequeña, de modo que en su mayoría el tamaño de los picos del muestreo tomado fue casi igual. Continúa el patrón de que el tamaño de los picos es constante, no hay variación notoria al incrementar la concentración de HCl durante el proceso de síntesis.



**Figura 54.** Histograma de la distancia entre picos de las nanopartículas obtenidas añadiendo 4.7 M de HCl.

En el histograma mostrado en la Figura 54 se puede apreciar una distribución moderada de la distancia entre picos, notoriamente mayor que la distribución



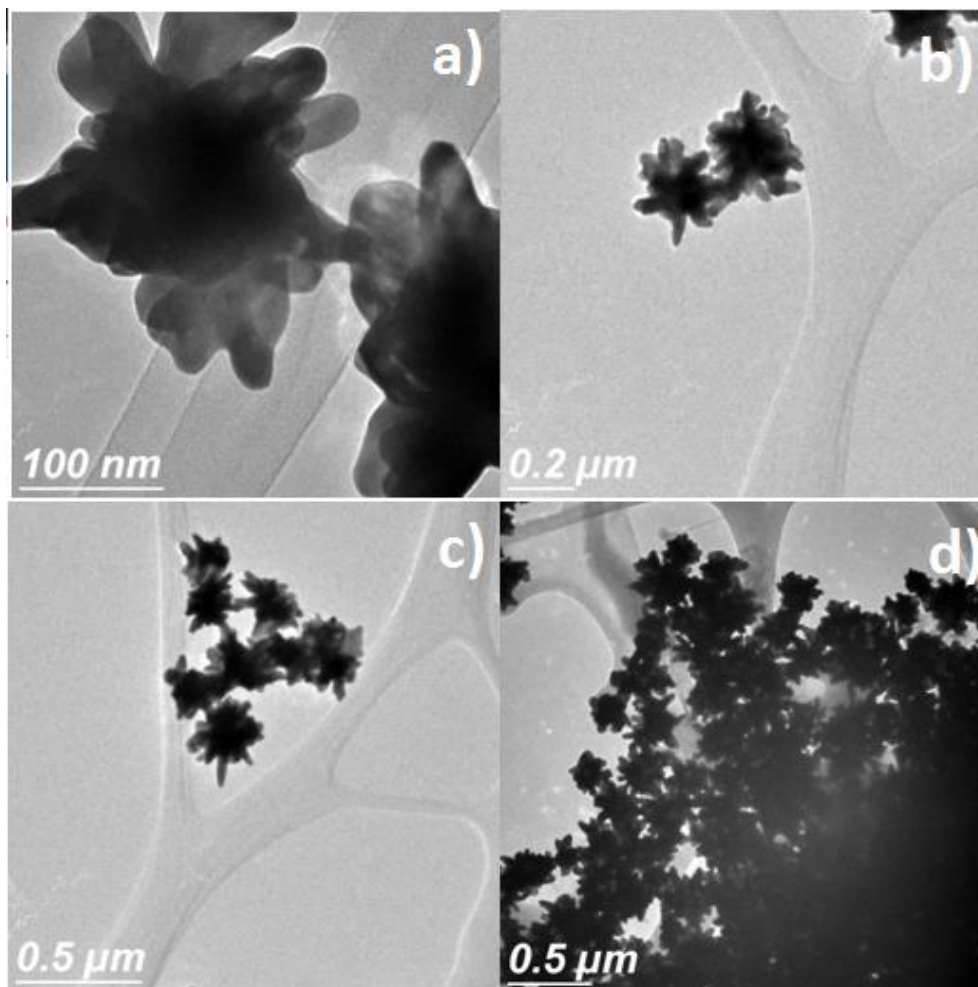
encontrada en el tamaño del núcleo de las nanopartículas de oro sintetizadas a una concentración de 4.7 M de HCl.

**Tabla X. Promedio, desviación estándar y mediana de muestra añadiendo 4.7 M HCl**

	Tamaño de núcleo (nm) (Figura 52)	Distancia entre picos (nm) (Figura 53)	Longitud de los picos (nm) (Figura 54)
<b>Promedio</b>	95.42	148.18	26.82
<b>Desviación estándar</b>	26.37	50.13	7.05
<b>Mediana</b>	94.93	122.07	25.32

## Datos comparativos (sin adicionar HCl)

### Síntesis con HNO<sub>3</sub> 0.5 M

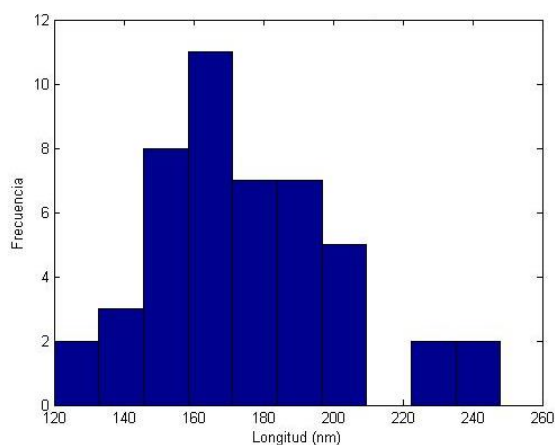


**Figura 55.** Micrografías de TEM representativas de las nanopartículas de oro en forma de estrella obtenidas añadiendo 0.5 M de HNO<sub>3</sub>; se observan distintas zonas de la muestra con una magnificación a: a) 100 nm, b) 200 nm, c) 500 nm, d) 500 nm.

En la Figura 55 podemos observar la morfología final de las nanopartículas de oro que fueron sintetizadas bajo la adición del 3% de una solución 0.5 M de  $\text{HNO}_3$ . Esta síntesis fue llevada a cabo bajo la misma concentración molar que la síntesis que presento resultados más convenientes bajo la adición de iones cloruro (caso de 0.5 M de HCl).

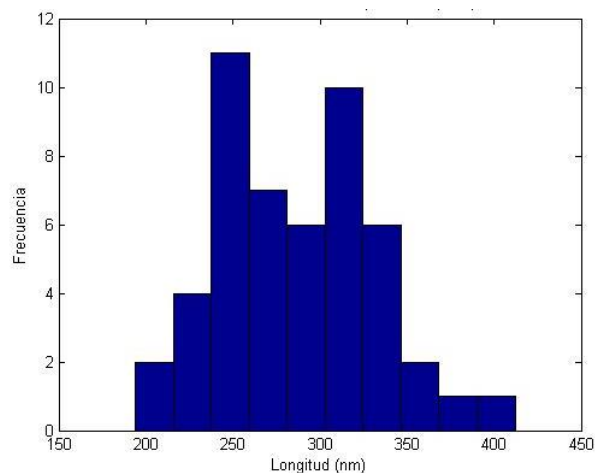
Con base a estas micrografías y los datos estadísticos se observa un tamaño de núcleo muy similar a las que fueron sintetizadas bajo la misma concentración molar con HCl. Sin embargo, la morfología de partículas las obtenidas con  $\text{HNO}_3$  presenta un cambio notorio en el crecimiento de los picos, pese a que poseen tamaños de núcleo y pico similares; la forma del pico no es la misma. En este caso observamos un pico con una terminación con un radio de curvatura más grande (menos puntiaguda) que el caso de las que fueron sintetizadas con HCl.

En las Figuras 56, 57, 58 se presentan los datos estadísticos del tamaño del núcleo, la distancia de pico a pico y de los picos.



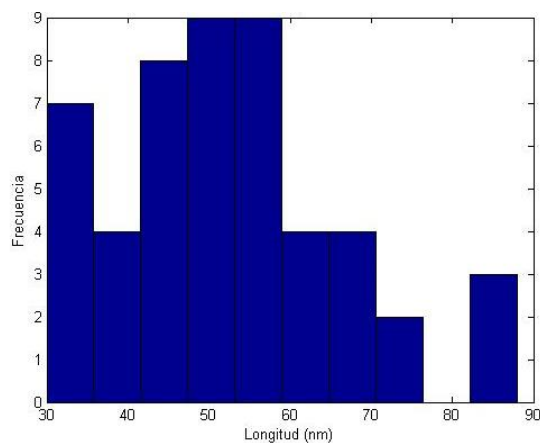
**Figura 56.** Histograma del tamaño del núcleo de las nanopartículas obtenidas añadiendo 0.5 M de  $\text{HNO}_3$ .

En el histograma de la Figura 56 podemos observar una distribución similar a una gaussiana. En donde la moda es cercana  $\sim 150$  nm. Observamos que el comportamiento de esta distribución es similar al observado a pequeñas concentraciones de HCl ( $<0.8$  M de HCl)



**Figura 57.** Histograma de la distancia entre picos de las nanopartículas obtenidas añadiendo 0.5 M de HNO<sub>3</sub>.

En el histograma de la Figura 57 podemos observar un comportamiento casi constante en la distribución de la distancia entre picos de las nanopartículas obtenidas lo cual podría especularse que el factor de control del crecimiento global de las nanopartículas de oro bajo HNO<sub>3</sub> se podría deber a la influencia del medio y de la solución de éste ácido.

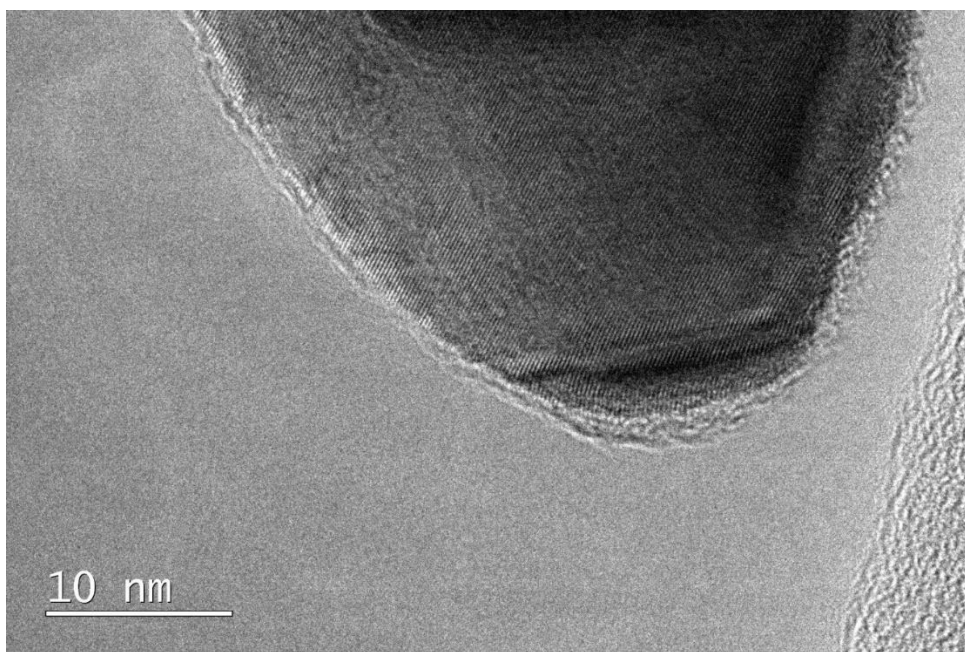


**Figura 58.** Histograma de la longitud de picos de las nanopartículas obtenidas añadiendo 0.5 M de HNO<sub>3</sub>.

En el histograma de la Figura 58 se puede observar una distribución unimodal en un intervalo pequeño, con una desviación estándar moderada con respecto a la longitud de los picos de las nanopartículas de oro.

<b>Tabla XI.</b> Promedio, desviación estándar y mediana de muestra añadiendo 0.5 M HNO <sub>3</sub>			
	<b>Tamaño de núcleo (nm)</b> ( <i>Figura 56</i> )	<b>Longitud de los picos (nm)</b> ( <i>Figura 57</i> )	<b>Distancia entre picos (nm)</b> ( <i>Figura 58</i> )
<b>Promedio</b>	175.19	52.58	286.42
<b>Desviación estándar</b>	28.13	14.52	46.76
<b>Mediana</b>	171	50	285

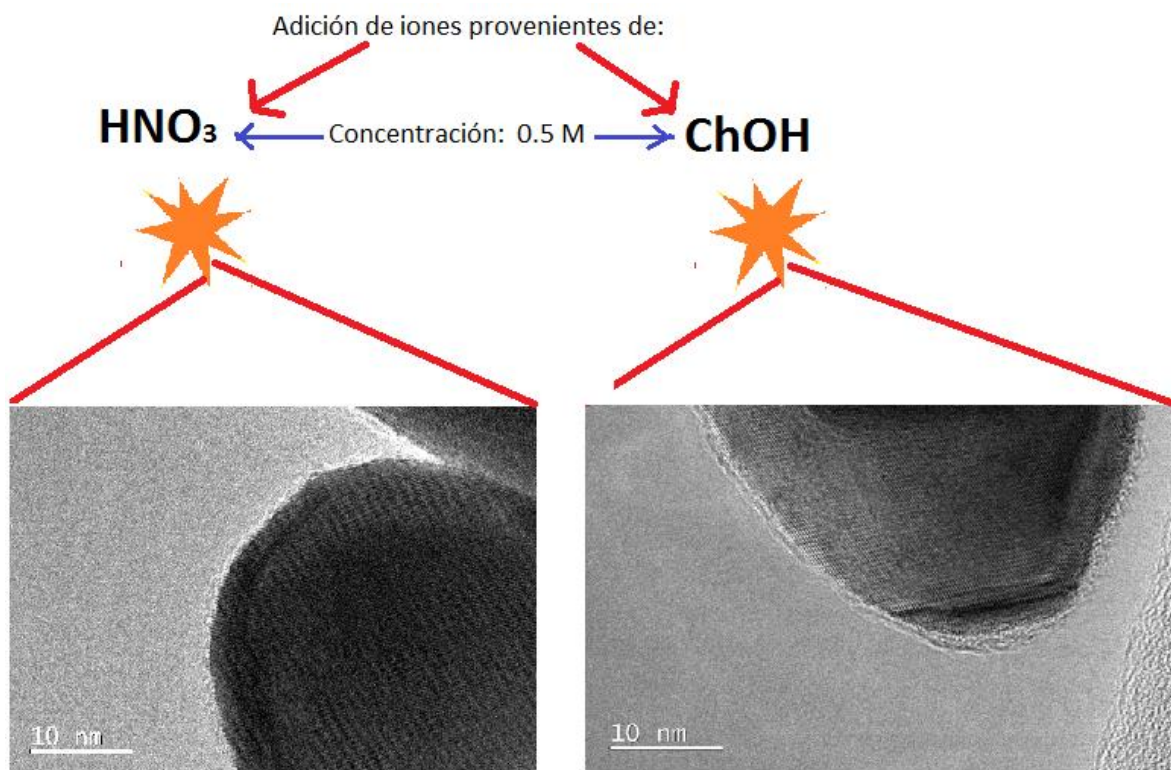
## Síntesis con ChOH 0.5 M



**Figura 59.** Micrografía de HRTEM representativa de un pico de la nanoestrella perteneciente a la síntesis llevada a cabo añadiendo 0.5 M de ChOH.

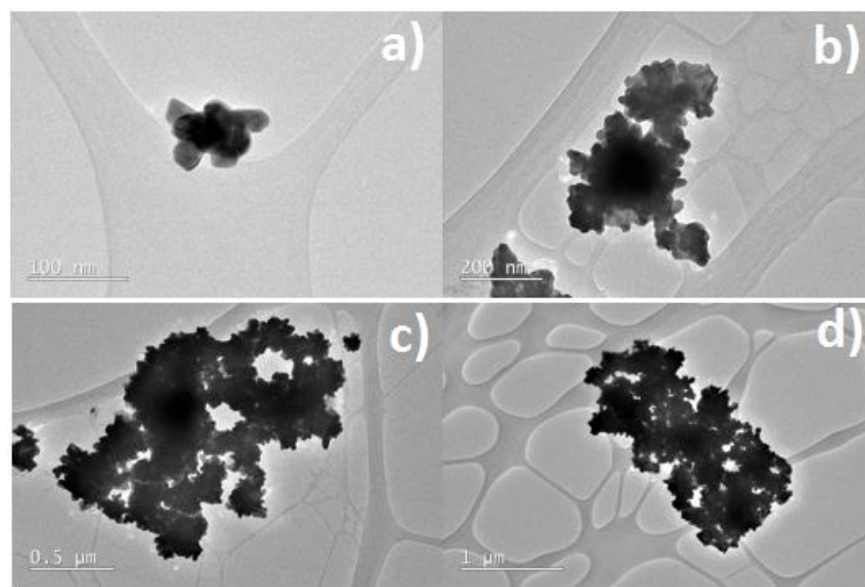
Después de haber observado que la concentración de 0.5 M mostraba un cierto patrón con respecto al tamaño del núcleo de la nanopartícula se realizó un experimento bajo esta misma concentración. Solo que en éste caso fue añadida una concentración de 0.5 M ChOH.

Para observar de manera más clara el patrón de crecimiento de los picos de estas nanopartículas sintetizadas bajo esta concentración molar, se obtuvieron imágenes por medio de HRTEM. Si comparamos la terminación de los picos con respecto a las que se obtuvieron con 0.5 M de HNO<sub>3</sub> puede observarse una clara diferencia en la terminación de éstos.

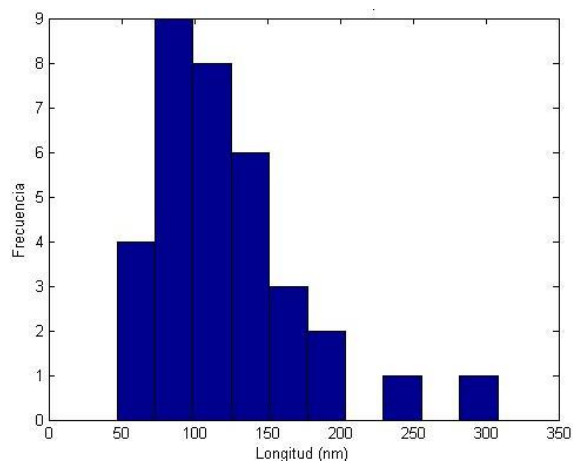


**Figura 60.** Morfología obtenida a partir de esta síntesis. Terminación de los picos de las síntesis llevadas a 0.5 M HNO<sub>3</sub> y 0.5 M ChOH.

En la Figura 60 puede apreciarse micrografías de HRTEM de las síntesis llevadas a la misma concentración molar pero distintas aportaciones de catión anión.

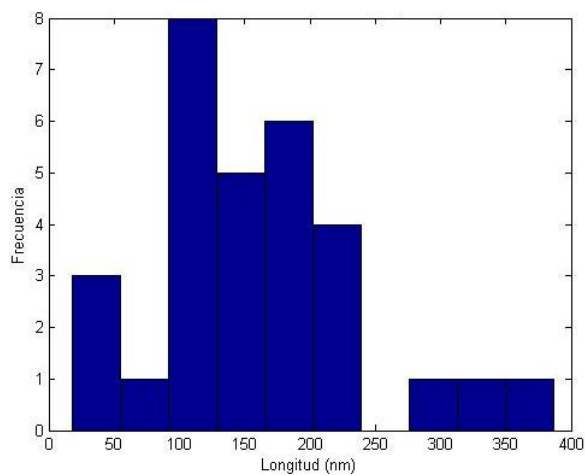


**Figura 61** Micrografías de TEM representativas de las nanopartículas de oro en forma de estrella obtenidas añadiendo 0.5 M de ChOH; Se observan distintas zonas de la muestra: a) micrografía de TEM a 100 nm, b) micrografía de TEM a 200 nm, c) micrografía de TEM a 500 nm, d) micrografía de TEM a 1000 nm.



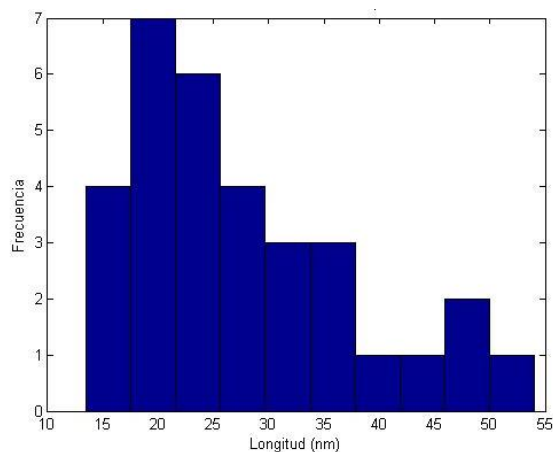
**Figura 62.** Histograma del tamaño del núcleo de las nanopartículas obtenidas añadiendo 0.5 M de ChOH.

En el histograma de la Figura 62 puede observarse una distribución mínimamente sesgada a la derecha, con una desviación estándar moderada.



**Figura 63.** Histograma de la distancia entre picos de las nanopartículas obtenidas añadiendo 0.5 M de ChOH.

En el histograma de la Figura 63 puede observarse una distribución mínimamente sesgada a la derecha y con una desviación estándar moderada.

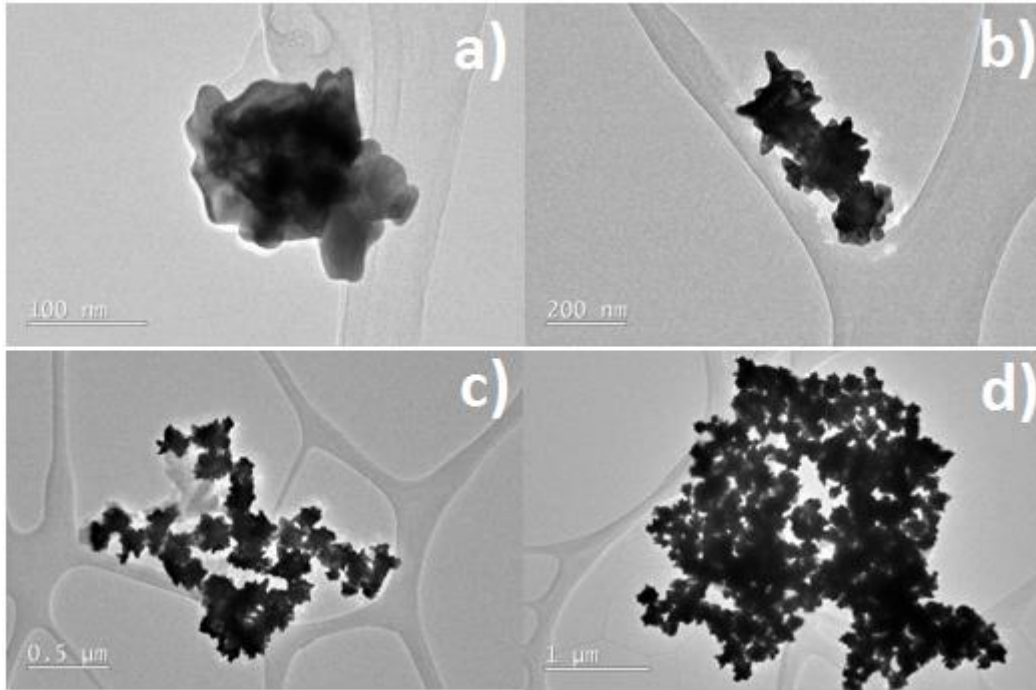


**Figura 64.** Histograma de la longitud de los picos de las nanopartículas obtenidas añadiendo 0.5 M de ChOH.

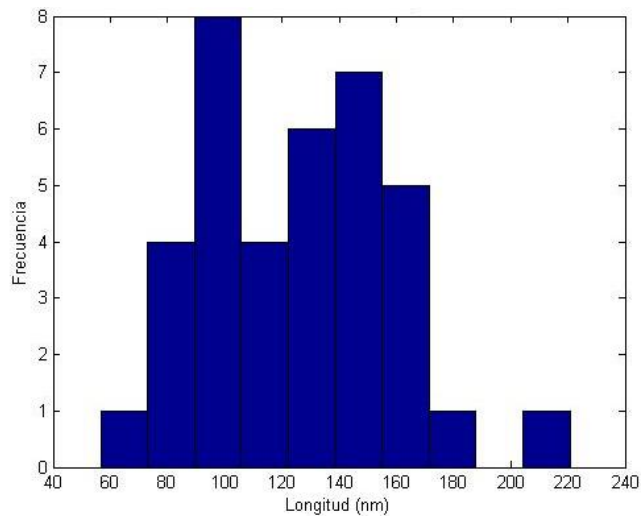
En el histograma de la Figura 64 puede observarse una distribución mínimamente sesgada a la derecha y una desviación estándar moderada. Esta similitud en los tres histogramas anteriores muestra que ya no hay cambio notorio en la forma de las nanopartículas de oro, es decir su morfología va siendo menos similar a una estrella, como se puede apreciar en la tabla XII, el promedio de la longitud de los picos es mínimo en comparación con la longitud de los picos de síntesis anteriormente descritas.

<b>Tabla XII. Promedio, desviación estándar y mediana de muestra añadiendo 0.5 M ChOH</b>			
	<b>Tamaño de núcleo (nm) (Figura 62)</b>	<b>Distancia entre picos (nm) (Figura 63)</b>	<b>Longitud de los picos (nm) (Figura 63)</b>
<b>Promedio</b>	122.35	160.36	27.83
<b>Desviación estándar</b>	52.96	82.20	10.00
<b>Mediana</b>	113.52	146.99	25.10

## Síntesis con ChOH 1.69 M



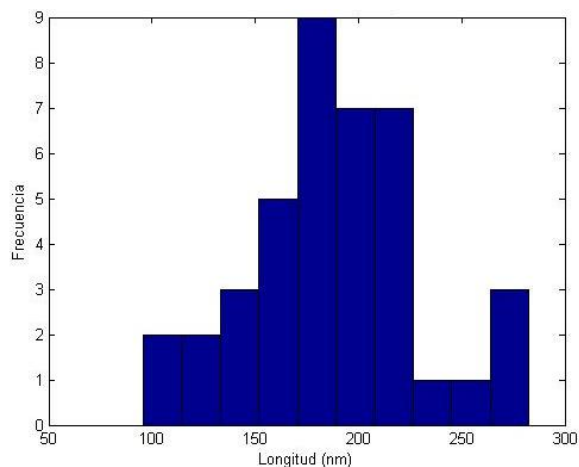
**Figura 65.** Micrografías de TEM representativas de las nanopartículas de oro en forma de estrella obtenidas añadiendo 1.69 M de ChOH; Se observan distintas zonas de la muestra con una magnificación a: a) 100 nm, b) 200 nm, c) 500 nm, d) 1000 nm.



**Figura 66.** Histograma del tamaño del núcleo de las nanopartículas obtenidas añadiendo 1.69 M de ChOH.

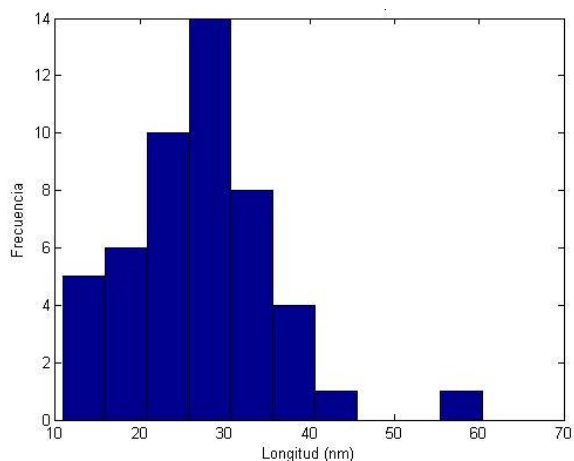
En el histograma de la Figura 66 el comportamiento de esta distribución es sesgado a la derecha con una moda en ~60 nm. Esto indica que las nanopartículas son pequeñas en comparación a las síntesis anteriores. Además su distribución es pequeña.





**Figura 67.** Histograma de la distancia entre picos de las nanopartículas obtenidas añadiendo 1.69 M de ChOH.

En el histograma de la Figura 67 se puede observar una distribución similar a una gaussiana (con centro desplazado del origen en función a la escala dispuesta manualmente) con la moda en ~200 nm.

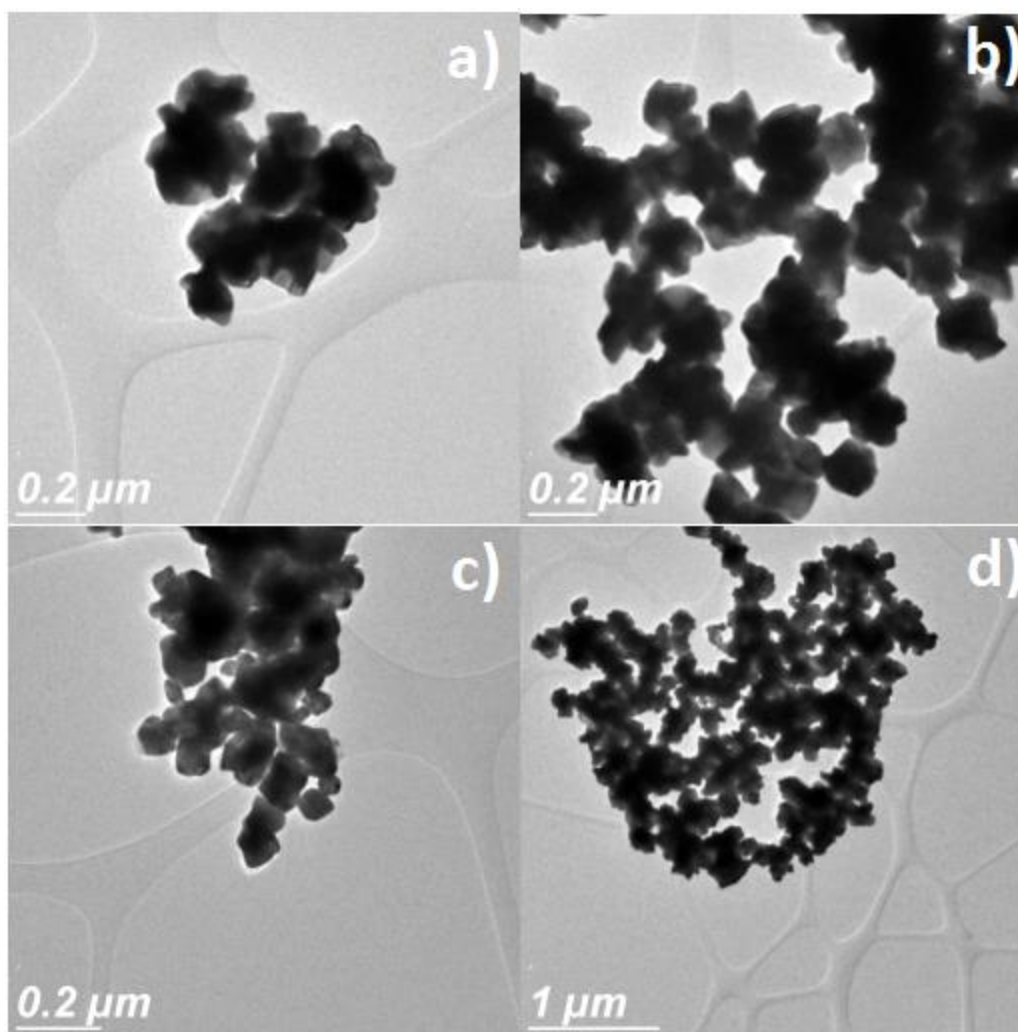


**Figura 68.** Histograma de la longitud de los picos de las nanopartículas obtenidas añadiendo 1.69 M de ChOH.

En el histograma de la Figura 68 se observa que la mayoría de las muestras presentaron un tamaño similar de la longitud de los picos de las nanopartículas de oro. Aunque como se parecía en las micrografías de TEM pertenecientes a esta muestra, la forma de las nanopartículas de oro ya difería mucho de la morfología de una estrella.

<b>Tabla XIII.</b> Promedio, desviación estándar y mediana de muestra añadiendo 1.69 M ChOH			
	<b>Tamaño de núcleo (nm) (Figura 66)</b>	<b>Distancia entre picos (nm) (Figura 67)</b>	<b>Longitud de los picos (nm) (Figura 68)</b>
<b>Promedio</b>	126.78	186.94	122.35
<b>Desviación estándar</b>	34.39	42.02	52.96
<b>Mediana</b>	130.29	187.50	113.52

## Síntesis con NaOH 0.5 M



**Figura 69.** Micrografías de TEM representativas de las nanopartículas de oro en forma de estrella obtenidas añadiendo 0.5 M de NaOH; Se observan distintas zonas de la muestra con una magnificación a: a) 200 nm, b) 200 nm, c) 200 nm, d) 1000 nm.

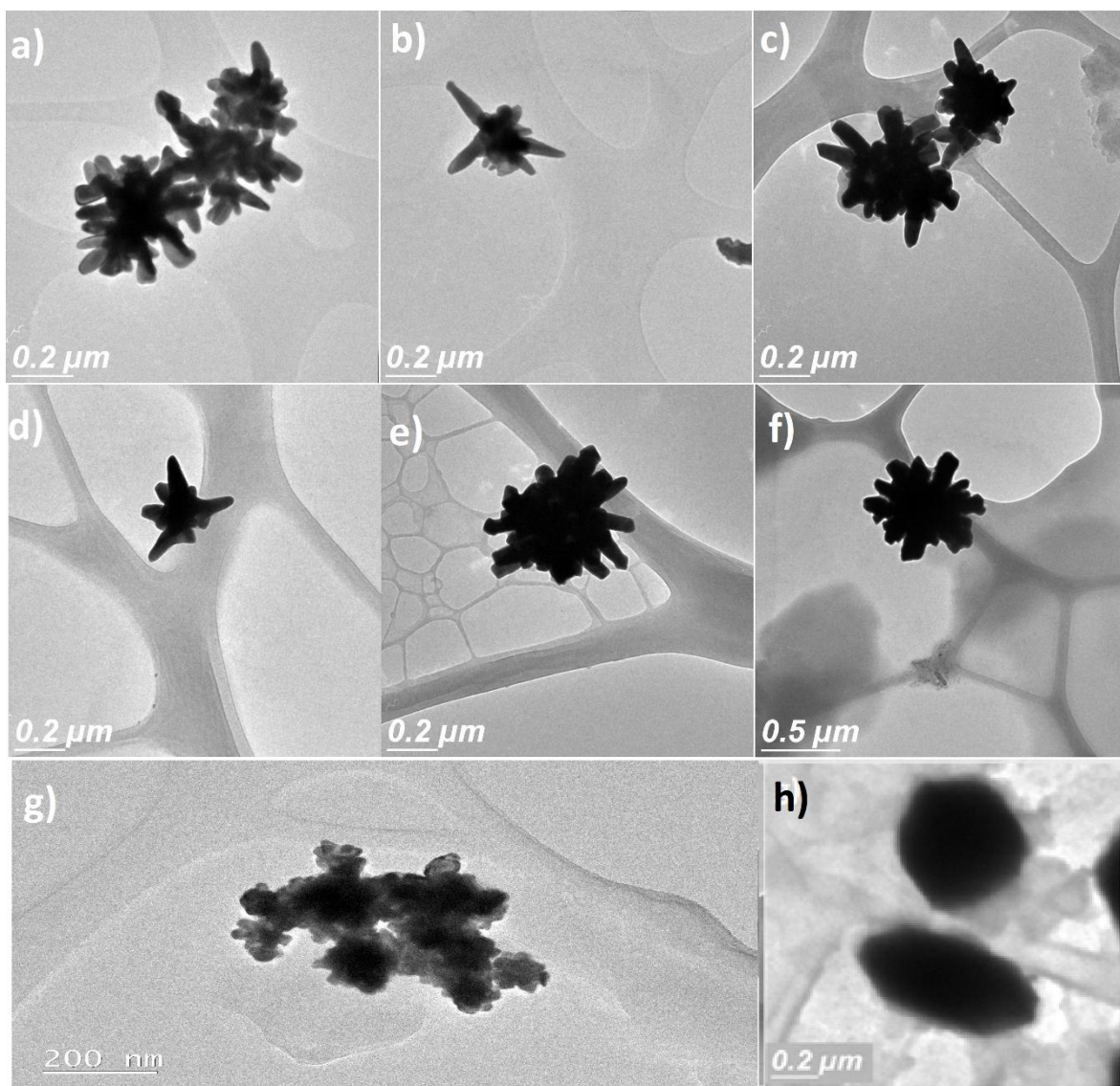
En la Figura 69 se observa que las nanopartículas sintetizadas con NaOH a 0.5 M no presentan una forma de estrella además de que se encuentran aglomerados de éstas.

## **Comparativa de síntesis bajo distintas concentraciones de ion cloruro.**

Esquema de la morfología general de las nanopartículas de oro en forma de estrella.

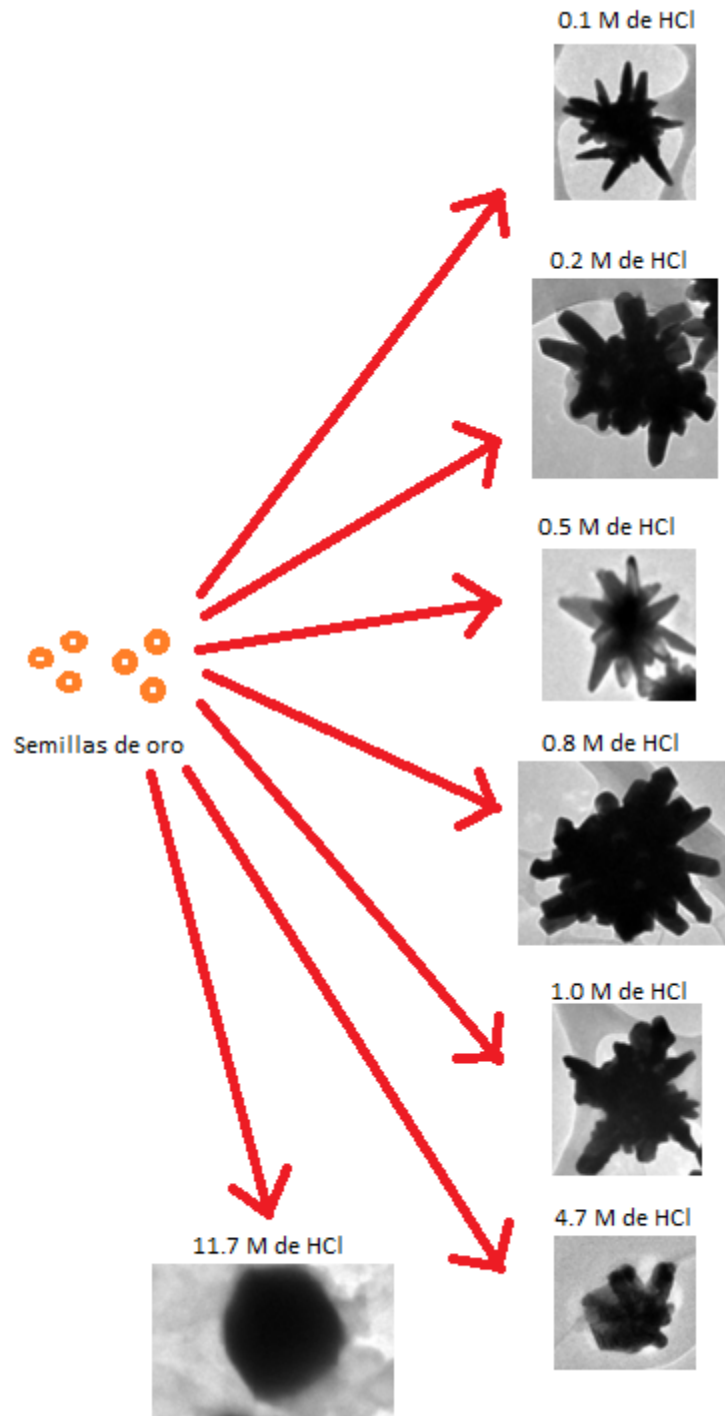
En la Figura 70, se presenta un esquema general de la morfología final de las nanopartículas de oro en forma de estrella, haciendo un análisis comparativo con respecto a las síntesis base. La primera fue llevada a cabo sólo en el medio no acuoso sin la adición de algún precursor de algún tipo de ion. Por otro lado, la segunda síntesis base consistió solo en la adición del 3% de agua con respecto a la masa total del DES.

Las demás micrografías mostradas, presentan las morfología obtenida a partir de distintas concentraciones de ion cloruro esto es: 0.1 M, 0.2 M, 0.5 M, 0.8 M, 1.0 M, 11.7 M HCl.



**Figura 70.** Micrografías de TEM representativas de las nanopartículas de oro bajo diversas concentraciones del ion cloruro. a) síntesis de referencia, sin adición de HCl, b) síntesis con 0.1 M de HCl, c) síntesis con 0.2 M de HCl, d) síntesis con 0.5 M de HCl, e) síntesis con 0.8 M de HCl, f) síntesis con 1.0 M de HCl (tamaño de barra 500 nm), g) síntesis con 4.7M de HCl, h) síntesis de referencia con 11.7 M de HCl.

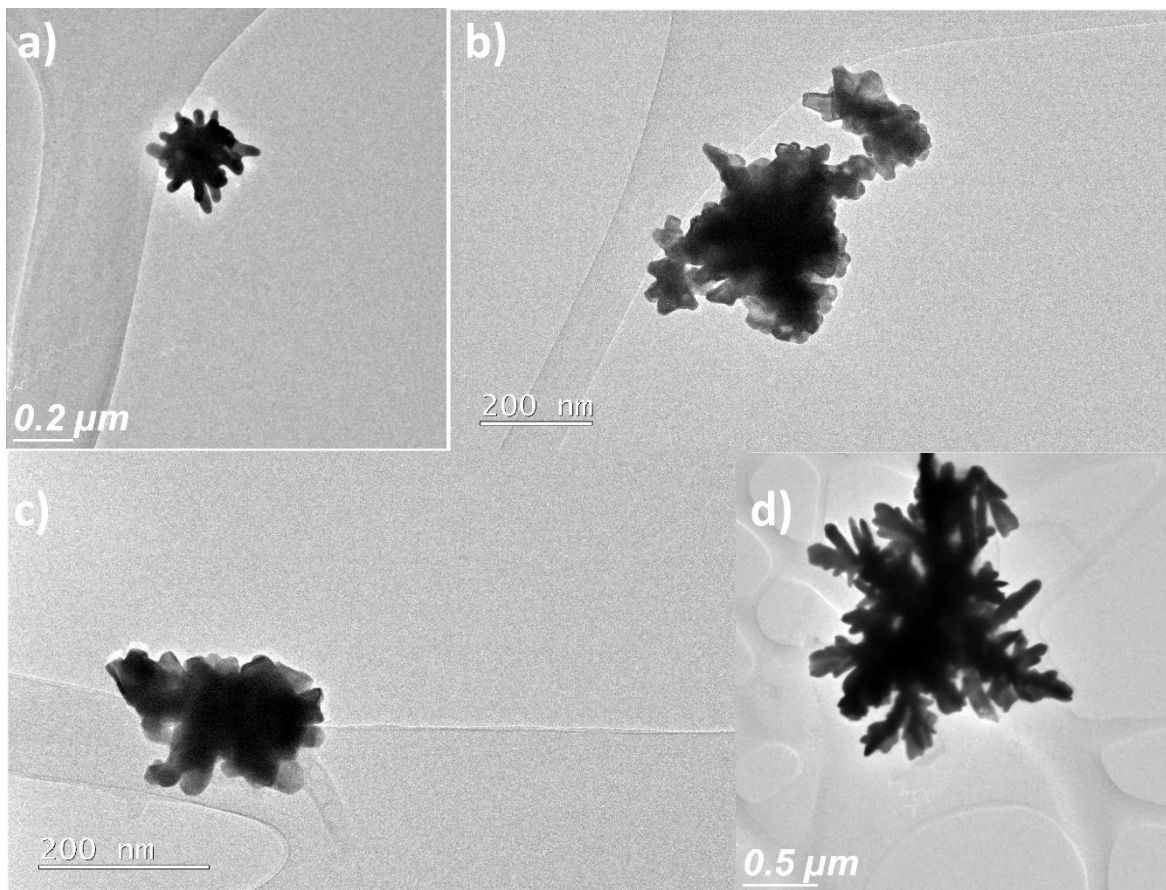
Observando de manera comparativa el tamaño del núcleo y de la forma de los picos, observamos que cuando la concentración del precursor de iones cloruro aumenta después de 0.5 M de HCl, llegando hasta 11.7 M de HCl, la morfología en general de la estrella se va afectando gradualmente; tal que cuando observamos la morfología de las nanopartículas obtenidas a una concentración de 11.7 M de HCl obtenemos una morfología parecida a polígonos irregulares. En el siguiente Figura 71 se muestra de manera clara este cambio gradual.



**Figura 71.** Esquema comparativo del cambio de la morfología de las nanopartículas de oro conforme al cambio de la concentración de HCl.\*

\*Cabe aclarar que el esquema presentado el tamaño no va conforme a la escala representada en el esquema.

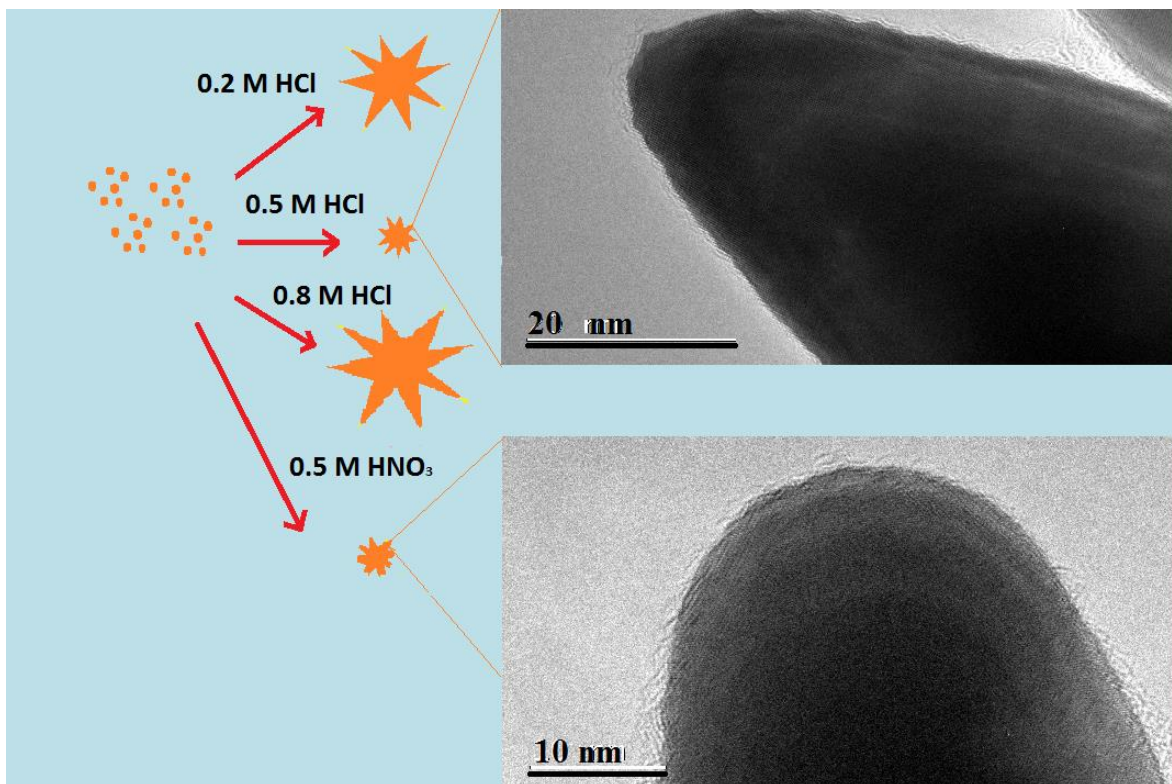
## Comparación de síntesis bajo la adición de $\text{HNO}_3$ , $\text{ChOH}$ y $\text{H}_2\text{O}$



**Figura 72.** Micrografías de TEM representativas de las nanopartículas de oro bajo: a) 0.5 M de  $\text{HNO}_3$ , b) 0.5 M de  $\text{ChOH}$ , c) 1.69 M de  $\text{ChOH}$ , d) 3% de peso en agua.

**Esquema. Comparativa de la misma concentración molar de los iones cloruro y nitrato con respecto a la forma final de los picos de las nanopartículas de oro en forma de estrella.**

En la Figura 73, podremos apreciar dos imágenes tomadas por HRTEM que muestra el crecimiento de las nanopartículas de dos muestras que se sintetizaron bajo una concentración molar de 0.5 M; en la primera se hizo uso de  $\text{HCl}$  como precursor de ion cloruro, mientras que en la segunda se ensayó el otro hidrácido ( $\text{HNO}_3$ ) que en lugar de anion cloruro tuviera otro anión del cual no se espera un efecto profundo como lo tiene el halogenuro cloruro.



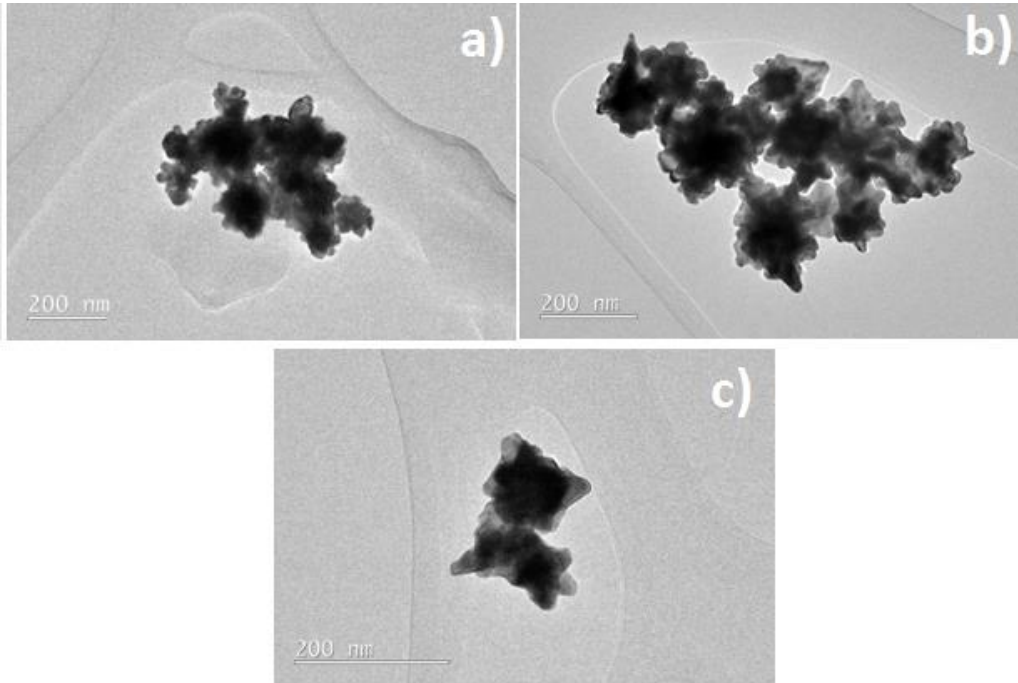
**Figura 73.** Representación esquemática del crecimiento de las nanopartículas de Au e imágenes por HRTEM de las puntas de las NPs de las nanoestrellas de Au resultantes de la síntesis con 0.5 M de HCl y 0.5 M de HNO<sub>3</sub>.

Esta comparativa se lleva a cabo con el fin de observar la terminación de los picos de las nanopartículas en forma de estrella. Aunque el crecimiento del tamaño del núcleo es muy similar, el crecimiento de los picos es distinto. En el caso de la presencia del ion cloruro los picos terminan en puntas bien definidas mientras que en el caso del ion nitrato se muestran terminaciones redondeadas.

No se realizaron estudios detallados de HRTEM de las demás nanopartículas obtenidas a distintas concentraciones de ácidos, debido a que presentaron morfologías irregulares en comparación a las obtenidas a 0.5 de HCl y 0.5 M de HNO<sub>3</sub>.

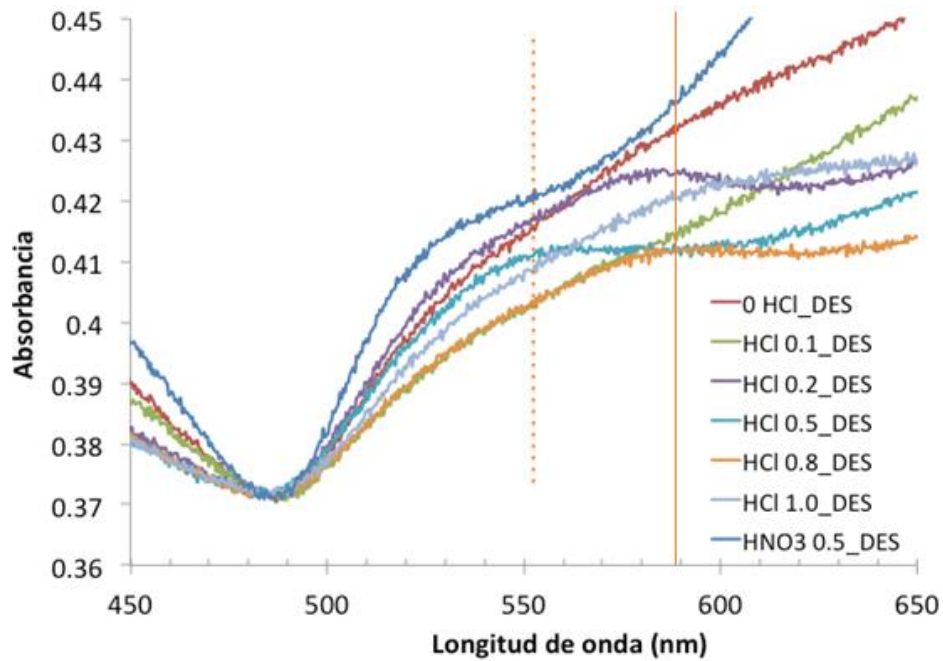
## Comparativa con el efecto de otros iones: ChOH, NaOH

Síntesis desarrollada bajo la misma concentración del ion cloruro presente en el haluro proveniente de ChCl.



**Figura 74.** Micrografías de TEM; a) nanopartículas sintetizadas a 4.7 M de HCl, b) nanopartículas sintetizadas a 0.5 M de ChOH, c) 1.69 M de ChOH.

### Espectros UV-Vis de las nanopartículas de oro sintetizadas bajo diversas concentraciones de HCl



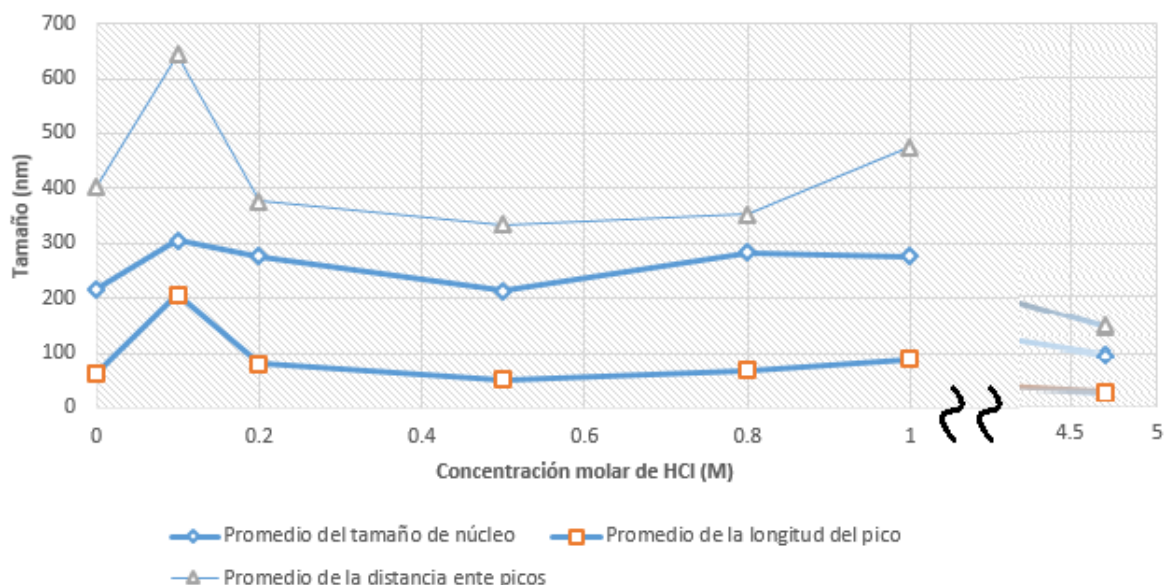
**Figura 75.** Espectros UV-Vis de las nanopartículas de oro sintetizadas bajo diversas concentraciones de HCl y a 0.5 M de HNO<sub>3</sub>.



El espectro observado en la Figura 75 puede apreciarse efectivamente la existencia del plasmón de oro característico, mientras que en las muestras llevadas a cabo a concentraciones de 0.2 M de HCl y a 0.8 M de HCl, se observa la posibilidad de otro pico en 590 nm.

## Discusión

**Comparativa del tamaño de núcleo, distancia entre picos y longitud de los picos de las nanopartículas en forma de estrella de las muestras representativas bajo la adición de HCl.**



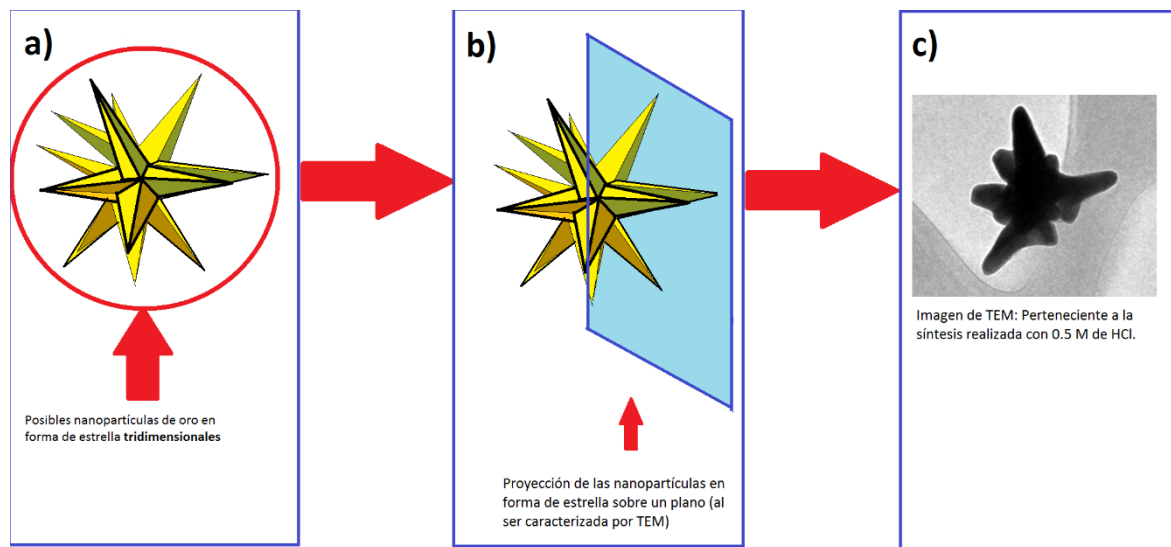
**Figura 76.** Comparativa del promedio del tamaño de núcleo, distancia entre picos y longitud de los picos de las nanopartículas de oro en forma de estrella sintetizadas a diferentes concentraciones molares de HCl.

Como se puede observar en la Figura 76 la tendencia del cambio en el tamaño del núcleo no es notoria, pero si se hace una comparación con respecto a cómo es el cambio de la distancia entre pico a pico de la nanopartícula de oro en forma de estrella, el cambio es mucho más notorio. Con lo cual se observa la existencia de un efecto de la concentración de iones por medio de la adición de HCl durante el proceso de síntesis.

**Discusión acerca de la precisión de los datos estadísticos realizados para medir la longitud de los picos de las nanopartículas de oro en forma de estrella y con ello, el tamaño de la nanopartícula en general.**

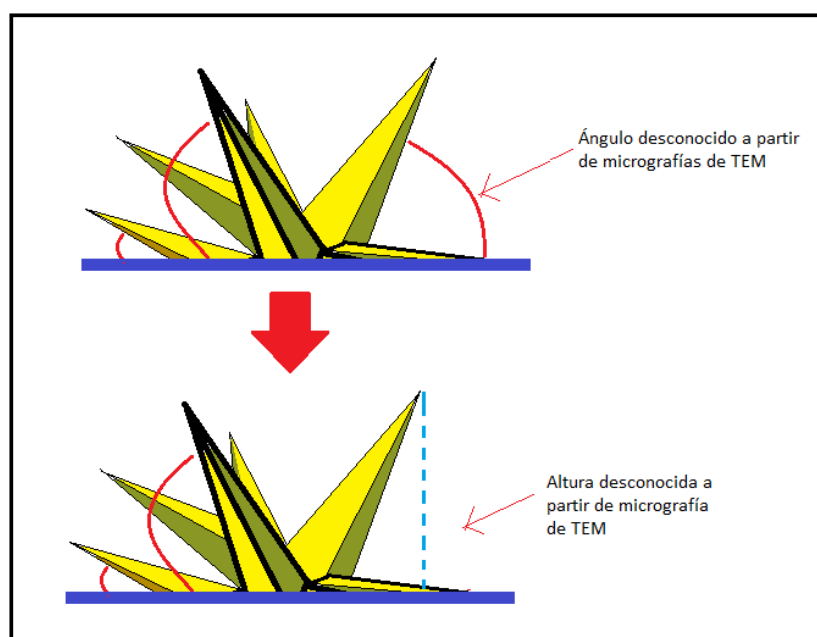
En la Figura 77 se describe de manera esquemática el corte longitudinal que da origen a una proyección sobre el plano donde se realizó la observación: esta proyección asemeja de manera similar la imagen obtenida a partir de una

caracterización por TEM de una muestra. A partir de estas micrografías no es concluyente si la nanopartícula es tridimensional o bidimensional. Por lo tanto, se tomará en cuenta otra consideración, ésto es, el contraste observado en las micrografías de TEM.



**Figura 77.** Esquema de la proyección de una estrella sobre un plano, como comparativa para discusión de la obtención de posibles nanopartículas de oro en forma de estrella tridimensionales.

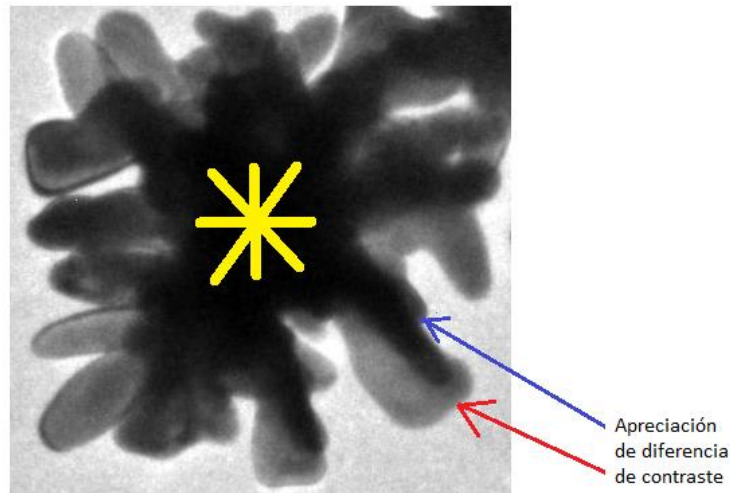
Las proyecciones observadas a partir de las micrografías de TEM hacen que la medición de la longitud de los picos y el tamaño de las nanopartículas de oro en forma de estrella tengan asociada cierta incertidumbre. Por ejemplo, en la Figura 78.



**Figura 78.** Representación del corte transversal sobre una nanopartícula de oro en forma de estrella.

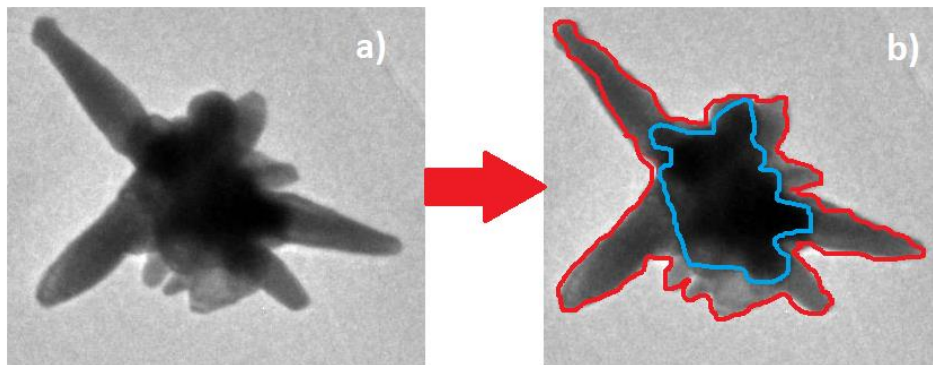
Puesto que a simple vista es imposible determinar la altura de un pico con respecto a otro, una forma de calcular la longitud de los picos de las nanopartículas de oro estrella es determinando el ángulo y la proyección sobre el plano. Es por ello que los datos estadísticos son una aproximación de la longitud de los picos y el tamaño de las nanopartículas en general.

### Discusión acerca de la obtención de nanopartículas de oro en forma de estrella tridimensional.



**Figura 79.** Esquematación de la diferencia de contraste encontrada comúnmente en las micrografías de TEM obtenidas en este trabajo. El asterisco amarillo indica un centro en común para la partícula o partículas que presentan distinto contraste.

Una posibilidad es que se obtengan nanopartículas en forma de estrella bidimensional en donde la diferencia de contraste se debe a la superposición de dos nanopartículas con un centro en común como se muestra en la Figura 79. Sin embargo, esta idea queda descartada, debido a que en la mayoría de las micrografías se presenta el mismo patrón. Tal como se observa en la Figura 80.



**Figura 80.** Definición remarcada de dos distintos contornos que denotan contraste distinto. a) Figura original, b) Figura original con contornos.

## **Comparación de este trabajo con otros reportados en la literatura**

En la literatura se han reportado principalmente el uso de dos procesos para controlar la forma de las nanopartículas de oro. El primero toma ventaja del control de la cinética de las reacciones de síntesis, mientras que el segundo hace uso de surfactantes catiónicos con iones haluro. Estos últimos ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ , y  $\text{I}^-$ ) se han apuntado como los responsables de ligarse a lugares específicos de ciertas caras cristalográficas de las semilla de oro en estadíos temprano del crecimiento.

### **Efecto del crecimiento de la nanopartícula de oro mediante el control cinético de la reacción:**

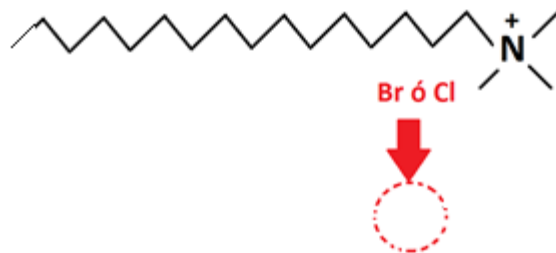
En 2013, Kim, et al., reportaron una síntesis que permitía obtener nanopartículas de oro con forma octaédrica y cúbica mediante el control de la cinética de la reacción. En su metodología usaron ácido tetracloroaurico como precursor de oro  $\text{HAuCl}_4$ , y  $\text{NaOH}$ , ácido ascórbico y CTABr como reductores y agentes directores de la estructura. El tiempo de síntesis y la agitación se usaron como medio de control adicional. Por ejemplo, cuando se añadió el  $\text{NaOH}$  bajo un flujo controlado, se obtuvieron octahedros, en donde el CTABr controló la obtención de caras con planos cristalográficos  $\{111\}$ . Esta primera síntesis se realizó bajo agitación constante y un tiempo de reacción corto. Mientras que cuando la síntesis se llevó a cabo sin hacer uso de agitación, se obtuvieron nanoestructuras cúbicas. En esta ocasión señalaron que el CTABr se unía preferentemente a la faceta  $\{100\}$  e inducía la adición de átomos de oro en las facetas  $\{111\}$ . La conclusión de este trabajo es que el incremento del tiempo de reacción bajo las condiciones indicadas (concentración de precursor de oro, surfactante y pH), permitió la obtención de nanoestructuras uniformes que tienden a la forma de cubo.

### **Efecto del crecimiento de la nanopartícula de oro mediante la adición de surfactantes el proceso de reacción:**

El efecto de la concentración de iones cloruro en la síntesis de nanopartículas de oro está ligado al crecimiento de las nanoestructuras en función de un posible crecimiento preferencial. Respecto a las síntesis de nanopartículas de oro sintetizadas bajo el uso de surfactantes, como CTACl, CTABr y agentes externos como el  $\text{AgNO}_3$  se ha discutido que el crecimiento de las nanopartículas de oro bajo el efecto de dichos surfactantes es debido a que el contra-ion correspondiente a cada surfactante tiene una preferencia para impedir el crecimiento de ciertos planos cristalinos dando lugar a un crecimiento direccional preferencial (pasivación). Sin embargo, en este trabajo no fue evaluado este crecimiento preferencial por medio de alguna técnica que permitiera caracterizar los planos cristalográficos de manera

adecuada. Por lo tanto, en este estudio queda abierta la posibilidad del estudio del crecimiento de la nanopartícula de oro presentando distintos planos cristalográficos.

En el artículo publicado por Langille, et al., 2012 se describe de manera resumida algunos de los estudios realizados que implican el uso de surfactantes como medio de control de la forma de las nanopartículas de oro. Los surfactantes probados fueron CTACl, CTABr, y agentes externos como el  $\text{AgNO}_3$ . Cabe recordar que en el estudio realizado por Lagille hacen uso del mismo surfactante (CTACl). De manera similar entre estos dos estudios, ellos concluyeron que mayoritariamente el ion cloruro por parte del CTACl ejerce mayor influencia. El CTACl es un surfactante de cadena larga que presenta en uno de sus extremos un cloruro como anion del cation que consiste en una cadena compuesta por carbonos e hidrógenos. De manera resumida su trabajo describió que mediante el uso de CTAC en una síntesis por vía coloidal en un medio acuoso bajo el uso de compuestos como  $\text{AgNO}_3$  y CTACl, encontraron que la influencia del ion cloruro resultaba en el crecimiento del plano {720} que daba lugar a la formación de nanoestructuras en forma de cubos cóncavos. Mientras que en una síntesis efectuada bajo el mismo uso de agentes reductores solo que con el uso de CTABr como surfactante se obtenían cubos convexos con el crecimiento del plano {730}. Cabe aclarar que la estructura común de ambos surfactantes (CTAC y CTAB) se puede observar en la Figura 81:



**Figura 81.** Esquema básico de la estructura del surfactante CTAC y/o CTAB. En el círculo punteado se muestra la posición del Bromo o Cloro.

Cabe aclarar que en las síntesis en donde se hizo uso como agente reductor del  $\text{AgNO}_3$  fue en parte por el motivo de disminuir el tiempo reacción. Langille et al., destaca que la presencia de haluros en solución forma especies complejas de oro-ion haluro, las cuales son las encargadas de afectar el potencial de reducción y la solubilidad de los iones de oro en el complejo descrito como  $\text{CTA-X-AuX}_2$  cambiando así su rapidez de reducción. En la literatura se reporta que los potenciales de reducción para los complejos formados entre  $\text{Au}^+$ -ión haluro, van decreciendo en el siguiente orden  $[\text{AuCl}_2]^- > [\text{AuBr}_2]^- > [\text{AuI}_2]^-$ , esto supone que la presencia de bromuro o ioduro en un surfactante que provea del ion cloro, decrecerá la habilidad de  $\text{Au}^+$  a ser reducido por ácido ascórbico. También se describe que los haluros se pueden interaccionar fuertemente con la superficie de las nanopartículas de oro, inhibiendo el subsecuente crecimiento de las partículas. La capacidad de

interaccionar más fuertemente sobre la superficie de la partícula de oro, va incrementando en función del siguiente orden  $\text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^-$ . Es importante mencionar que el uso de CTAC es el ejemplo más cercano al trabajo realizado en esta tesis, debido a la presencia del ion cloruro.

Por otro lado, en las síntesis llevadas cabo sin la adición de  $\text{AgNO}_3$  y bajo la adición de CTAC o CTAB se obtenían nanoestructuras más cúbicas, pero el tiempo de reacción era mayor. Es decir, aquí se empleaban los dos parámetros dichos anteriormente, la cinética de la reacción y la adición de surfactantes (puede tomarse en cierto sentido como un conjunto ambos parámetros). En la literatura se describe que el modo más directo de controlar la cinética de la reacción y con ello la forma, es cambiando la concentración del agente reductor. Con ello, se quiere decir que, incrementando la cantidad de agente reductor, se ve incrementada la rapidez de reducción de los iones de oro, lo cual generará un crecimiento preferencial de las partículas. En los estudios realizados por Langille et al., describen que al incrementar la cantidad de agente reductor (el ácido ascórbico fue el que usaron en su artículo) se obtenía un crecimiento de partículas pobremente controlado, de modo que una concentración de 10mM dio origen a la formación de trisooctahedros. Esto debido al incremento en la tasa de reducción de los iones de oro. Como punto importante de su artículo se rescata que, al aumentar la concentración del agente reductor, las partículas del agente reductor serán enlazadas a la semilla de oro en sus facetas más energéticas. En el estudio realizado en este trabajo no fue comprobado este hecho, pero no se descarta la idea de que esto suceda en las nanopartículas de oro bajo la influencia de la concentración de HCl en el proceso de síntesis de éstas.

## **Estudios teóricos de la interacción de iones haluro**

En los estudios teóricos realizados por Meena et al., 2016 intentaron averiguar la influencia de los haluros en el crecimiento de las nanopartículas de oro mediante simulaciones por medio de dinámica molecular MD (Dynamics Molecular) bajo la evaluación de diferentes facetas de oro estando en contacto con el surfactante (CTAB y CTAC, por separado). Esto con el motivo de encontrar el origen del crecimiento anisotrópico de las partículas de oro. Un hallazgo importante es que si se remplazan los iones de bromo (provenientes de CTAB) por iones cloro (provenientes del CTAC) da lugar a un arreglo estructural menos compacto. La explicación última de este hallazgo fue que el CTAC no ejercía una acción protectora en la superficie del oro y, por lo tanto, no podía inhibir el crecimiento del oro en alguna parte de la superficie de éste. Este estudio abre la posibilidad de que la adición de HCl puede generar que la nanopartícula crezca relativamente con libertad y posiblemente este crecimiento sólo sea en mayor medida afectado por el medio no acuoso DES (ChCl:Urea) y solo medianamente afectado por la presencia de HCl. Por lo tanto, pueda ser solo una pequeña contribución del ion cloruro que tienda a afectar el crecimiento particular de la semilla de oro para dar la formación de una

estrella. Pero no es determinante, esta conclusión; debido a que se basa en un estudio realizado con el surfactante CTAC.

## Discusión respecto al plasmón de superficie de las nanopartículas en forma de estrella obtenidas

Con base a los estudios realizados por espectroscopia UV-Vis, no queda de manera clara cuantas resonancias plasmónicas podríamos obtener de las nanopartículas de oro descritas en este trabajo. Debido a que la naturaleza del medio no acuoso DES (ChCl:Urea) que es usado para llevar a cabo la síntesis, hace difícil distinguir la señal del DES con respecto a la señal de las nanoestructuras. Por otro lado, se tiene que las nanoestructuras no poseen un número y forma de picos estrictamente definidos, por lo que la aportación de resonancias varía en función de la forma promedio de cada uno de éstos, viendo el conjunto como un bulto. Cabe decir que en un trabajo realizado por Millstone, et al., en el 2005 sintetizaron nanopartículas de oro con formas triangulares, y reportaron la presencia de resonancias cuadrupolares de manera experimental. Queda abierta la posibilidad de estudiar detalladamente la señal del DES (ChCl:Urea) y de obtener de manera uniforme los picos y núcleos de las nanopartículas en forma de oro. Otro estudio cercano al análisis de las resonancias plasmónicas de nanoestructuras en forma de estrella, fue el realizado por Zhu, et al., 2016 en el que describe una simulación por el método de aproximación FDTD (finite difference time domain) de una nanoestrella con 5 picos. Un dato sumamente importante que hallaron fue que el campo eléctrico mejorado no se encontraba precisamente en los picos de la estrella, sino en las esquinas. Estas esquinas se muestran en la Figura 82.



**Figura 82.** Forma de estrellas de cinco picos modeladas por el método FDTD en el trabajo de Zhu, et al., en el 2016.

Este hallazgo puede ser potencialmente usado para predecir cómo se esperaría que el campo eléctrico se comporte en ciertas regiones de las nanopartículas de oro en forma de estrella realizadas en este trabajo. Sin embargo, puesto que el número de picos y la uniformidad de los mismos no son constantes, solo puede ser una hipótesis. Suponiendo una superficie gaussiana, la densidad de carga que exista en los picos tiene menor influencia que la distancia, dada la forma de una estrella de oro nanométrica. Resulta interesante la influencia del DES, y si este puede ser o no

considerado como influyente sobre el plasmón, debido a que para las simulaciones se considera un medio dieléctrico en contacto con la superficie conductora. Si este hecho fuera válido para las nanopartículas en forma de estrella que se obtienen en este trabajo, entonces el plasmón obtenido es de menor importancia en esta estructura en comparación a la importancia de los picos puntiagudos para aplicaciones de catálisis, aunque incluso este último hecho queda a discusión, debido a que no hay caracterizaciones para probar la actividad catalítica de las nanoestructuras obtenidas en este trabajo.

Resumiendo, a las investigaciones anteriores se puede ver que el efecto de haluro sobre el crecimiento final de la nanopartícula de oro, puede deberse en principio a dos puntos.

El primero que el ion haluro se liga a ciertos puntos de la semilla, dando lugar al crecimiento de ciertos planos cristalinos específicos.

Otro punto que posiblemente pueda estar relacionado con el primero es que la simple adición del ion haluro causa una reducción del oro  $Au^3$  a  $Au^0$ , mientras que por otro lado por la naturaleza del agente reductor; ácido ascórbico produce la reducción de  $Au^3$  a  $Au^+$ . Posiblemente para tomar en cuenta la tasa de producción de  $Au^0$ , se pueda hacer uso de la espectroscopia de emisión atómica de plasma acoplado por inducción (ICP-AES).



## Conclusiones

Al agregar determinadas concentraciones de HCl al proceso de síntesis de las nanopartículas de oro se obtuvo un cambio en la terminación de los picos y en su tamaño en comparación a la síntesis original en la que se basó este trabajo (Kumar-Krishnan et al., 2010).

Al aumentar la concentración de HCl a partir de 0.5 M durante el proceso de síntesis se obtuvieron nanopartículas de oro cada vez menos a fin a una estrella.

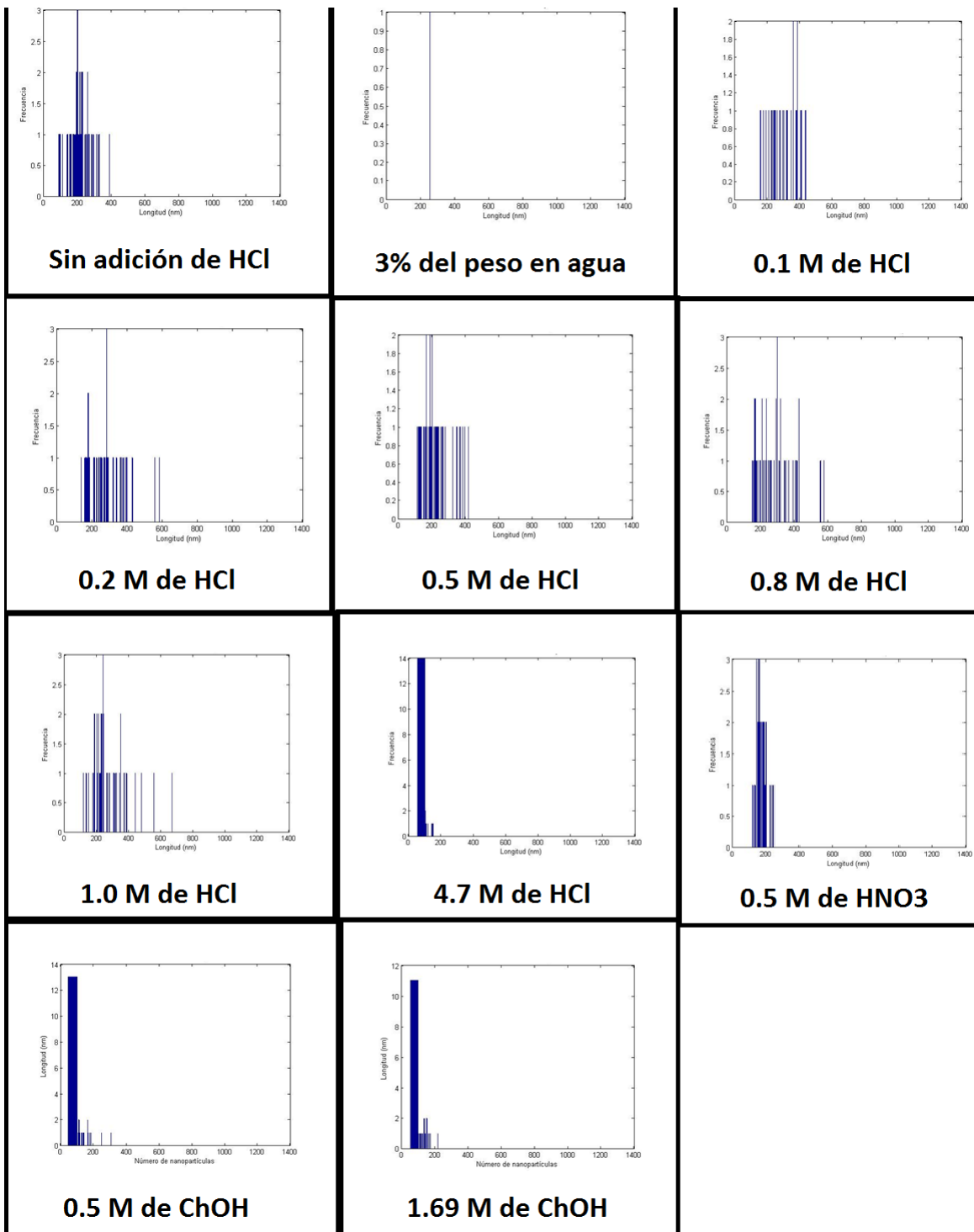
En comparación a todas las síntesis realizadas bajo la adición de HCl se observó que una concentración de 0.1 M de HCl fue donde se apreció el cambio más notorio en cuanto a la tendencia del tamaño del núcleo, distancia entre picos y longitud del pico.

Las síntesis realizadas bajo la adición de una base compuesta por ChOH bajo concentraciones de 0.5 M dio como resultado aglomerados de nanopartículas con forma que divergía de una estrella. A una concentración de 1.69 M de ChOH, la aglomeración fue reducida pero las nanopartículas obtenidas no tenían una forma bien establecida.

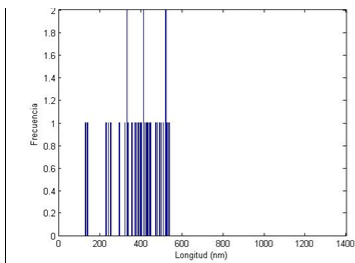
Se supone, que la concentración de HCl no fue en sí de manera directa el factor determinante que hizo posible la formación de estrellas mejor definidas, sino la presencia de agua presente en el medio fue el parámetro que tuvo una mayor influencia en el cambio de la morfología de las nanopartículas.

# ANEXO 1. Resumen de datos estadísticos.

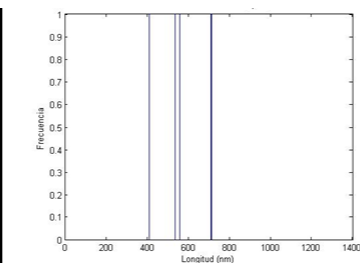
## Tamaño del núcleo



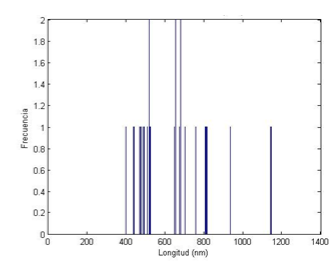
# Distancia entre picos



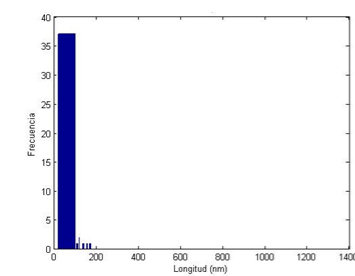
**Sin adición de HCl**



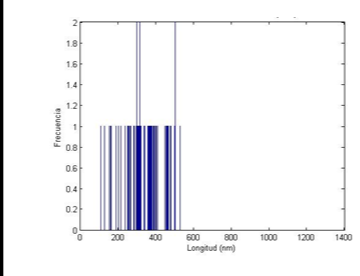
**3% del peso en agua**



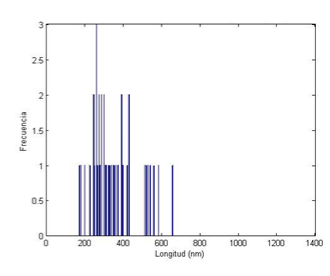
**0.1 M de HCl**



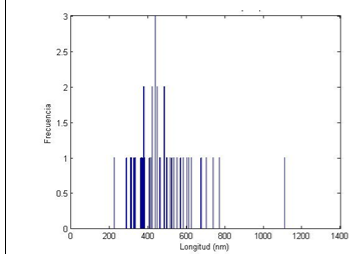
**0.2 M de HCl**



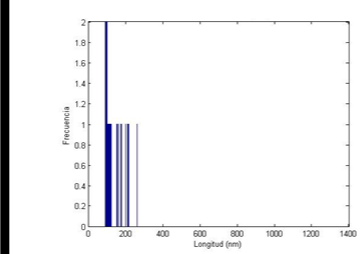
**0.5 M de HCl**



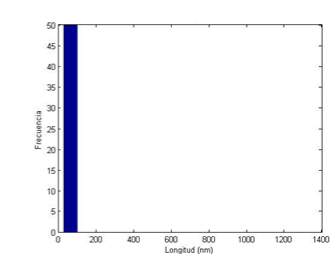
**0.8 M de HCl**



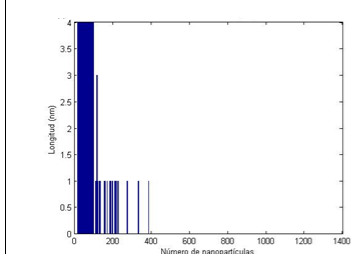
**1.0 M de HCl**



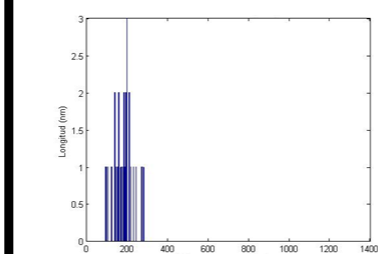
**4.7 M de HCl**



**0.5 M de HNO<sub>3</sub>**

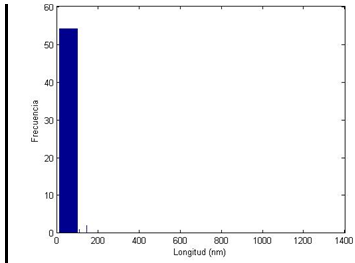


**0.5 M de ChOH**

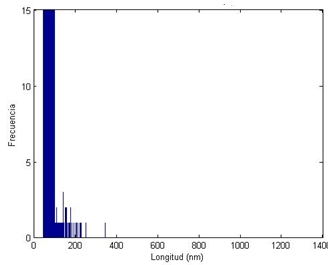


**1.69 M de ChOH**

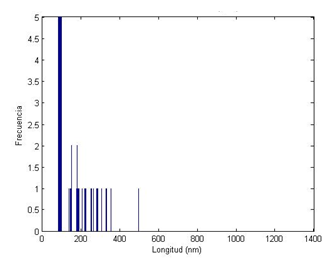
# Longitud de los picos



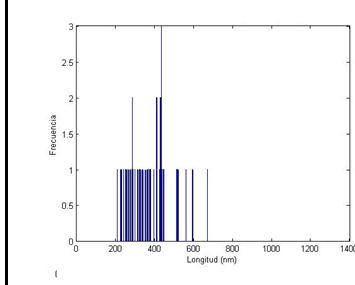
**Sin adición de HCl**



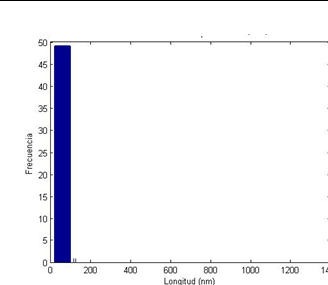
**3% del peso en agua**



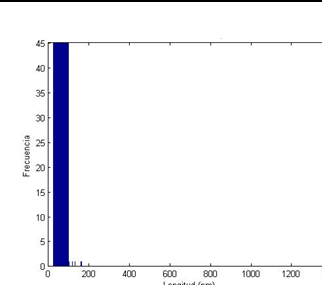
**0.1 M de HCl**



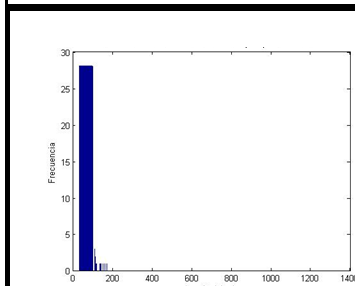
**0.2 M de HCl**



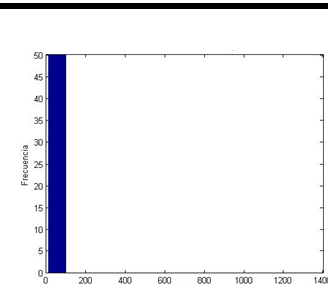
**0.5 M de HCl**



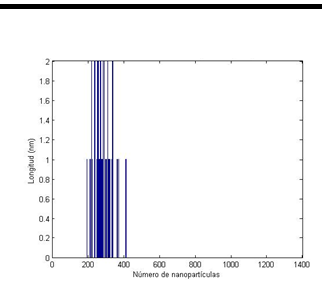
**0.8 M de HCl**



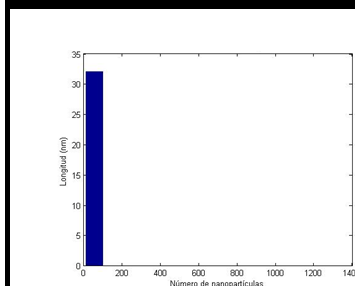
**1.0 M de HCl**



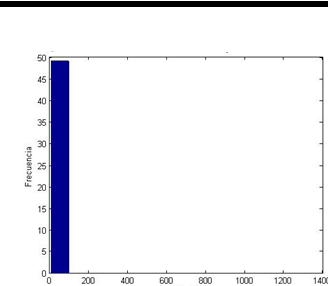
**4.7 M de HCl**



**0.5 M de HNO3**



**0.5 M de ChOH**



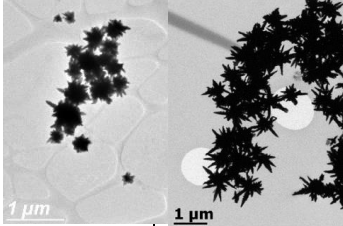
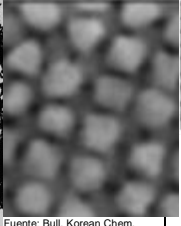
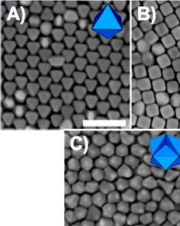
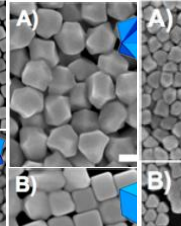
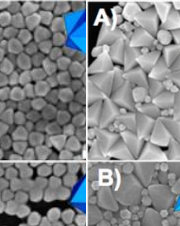
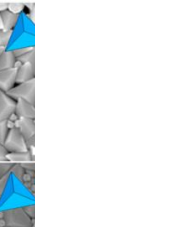
**1.69 M de ChOH**

## ANEXO 2. Resumen de resultados

Tabla XIV. Resumen de resultados												
Características observadas	Síntesis base	Síntesis evaluando la adición de HCl						Síntesis bajo la adición de aditivos distinto de HCl				
	Sin adición de HCl	0.1 M	0.2 M	0.5 M	0.8 M	1.0 M	4.7 M	0.5 M de HNO <sub>3</sub>	0.5 M de ChOH	1.69 M de ChOH	0.5 M de NaOH	3% del peso en H <sub>2</sub> O
Aglomeración	Poca	Moderada	Moderada	Moderada	Moderada	Poca	Alta	Poca	Alta	Poca	Moderada	Mucha
Promedio del núcleo	217.31	304.76	276.26	213.36	283.78	276.73	95.42	175.19	122.35	126.78	-	256 (sólo un valor)
Promedio del tamaño de pico	63.54	207.64	80.77	52.41	68.98	88.65	26.82	52.58	27.83	122.35	-	140.31
Promedio de la distancia entre picos	403.44	643.23	375.97	334.58	352.03	475.01	148.18	286.42	160.36	186.94	-	554 (sólo 4 valores)
Formaciones dendríticas	Poco apreciable	Poco	Poco	Poco apreciable	Poco	Moderada	Moderada	Moderada	Poco	Poco apreciable	Poco apreciable	Muy apreciable
Terminación de los picos	Achatados	Puntiaguados	Achatados	Puntiaguados	Achatados	Achatados	Achatados	Achatados	Achatados y puntiaguados	Achatados	Achatados y puntiaguados	Achatados y puntiaguados

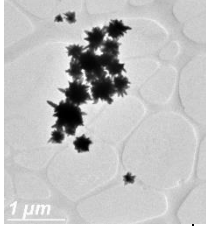
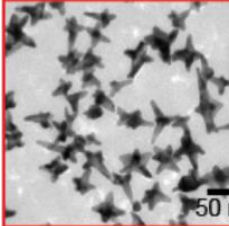
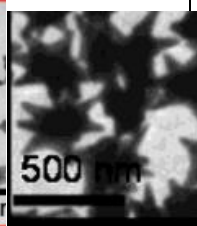
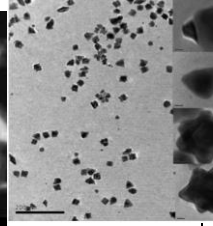
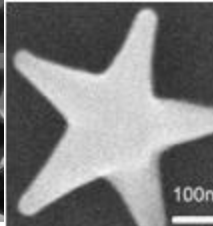
En la Tabla XIV se pone a modo de comparación el trabajo realizado en esta tesis con el trabajo realizado en esta tesis con el trabajo de Langille et al., en donde obtuvieron polígonos que incluyen cubos cóncavos, cubos convexos, octaedros, trisoctahedros. Sabiendo que en este trabajo se obtuvieron nanopartículas en forma de estrella, no se puede descartar la idea de que previamente a la obtención de esta forma de estrella no le hubiera precedido alguna de las formas antes mencionadas puesto que en este trabajo no se realizó un estudio de la cinética de la reacción. Por ello que se abre a la posibilidad de que estos polígonos o algunos de ellos pudieran ser formas previas a la formación de las estrellas obtenidas en este trabajo.

Se escogió en especial como comparación los artículos de Langille debido a que hizo uso de diversos surfactantes que contienen iones haluro en su composición química; estos surfactantes fueron usados para el mismo fin de este trabajo: el control de la forma final de la nanopartícula de oro.

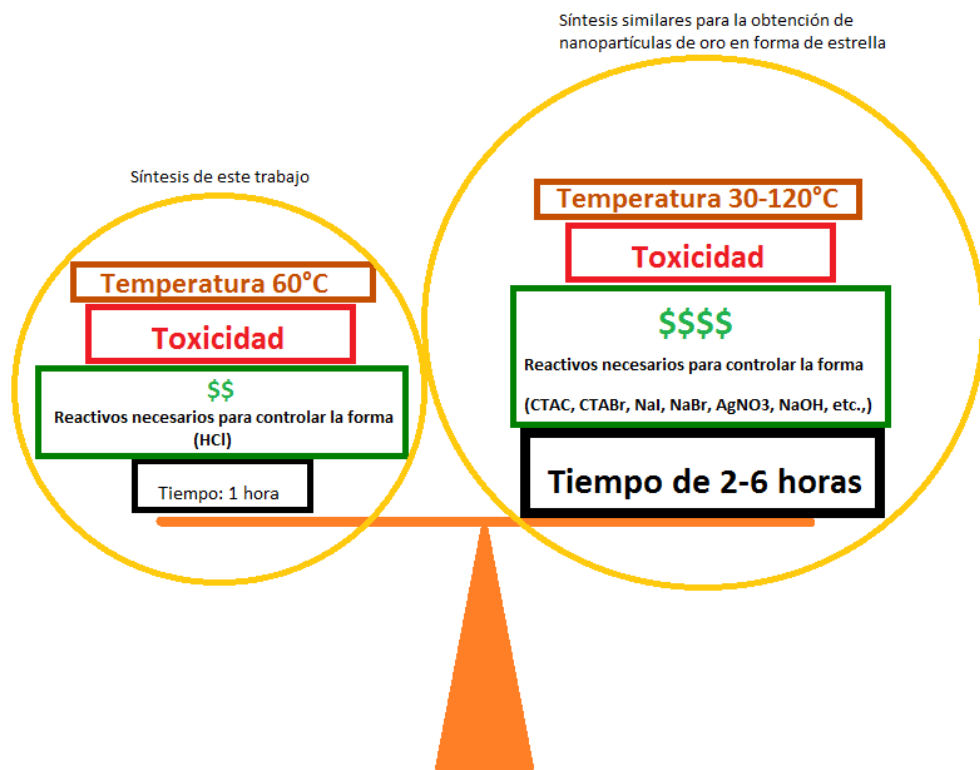
<b>Tabla XV.</b> Estudios relacionados con la posible obtención de nanopartículas en forma de estrella bajo la adición de surfactantes y cambios en el medio de reacción							
Características a comparar	<b>Este trabajo</b>	Kumar-Krishnan et al., 2015 (grupo que trabajo en este trabajo)	Kim et al., 2013	Langille et al, 2012			
Medio de reacción	DES ChCl:Urea	DES ChCl:Urea	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O			
Parámetros clave para la obtención de nano-estrellas	Adición de HCl	Temperatura	Tiempo de reacción y adición de: NaOH y CTAB	CTABr y distintas concentraciones de ácido ascórbico	CTACl y distintas concentraciones de NaBr	CTACl y distintas concentraciones de NaI	CTACl, AgNO <sub>3</sub> y distintas concentraciones de NaBr
Tamaño promedio de las nanopartículas	Distribución variable dependiendo del a concentración	a 50 ° se obtuvieron tamaños de 300-500 nm	No se especifica	>200 nm	>200 nm	>200 nm	>200 nm
Foto representativa	 <p>Fuente: DOI: 10.1039/c5ta02606g</p>		 <p>Fuente: Bull. Korean Chem. Soc. 2013, Vol. 34, No. 8 2243 http://dx.doi.org/10.5012/bkcs.2013.34.8.2243</p>	 <p>J. Am. Chem. Soc. 2012, 134, 14542–14554</p>	 <p>J. Am. Chem. Soc. 2012, 134, 14542–14554</p>	 <p>J. Am. Chem. Soc. 2012, 134, 14542–14554</p>	 <p>J. Am. Chem. Soc. 2012, 134, 14542–14554</p>
Crecimiento dendrítico	Si	Si	No aparentemente	No aparentemente	No aparentemente	No aparentemente	No aparentemente

En la Tabla XV y XVI se pone la comparativa de este trabajo, con los trabajos en donde se obtuvieron nanopartículas en forma de estrella similar a su forma ideal.

<b>Tabla XVI.</b> Estudios relacionados con la posible obtención de nanopartículas en forma de estrella bajo la adición de surfactantes y cambios en el medio de reacción (continuación)					
	<b>Este trabajo</b>	Chandra et al., 2016	Sau et al., 2004	Krichevski et al., 2006	Wagle et al., 2014
Medio de reacción	DES ChCl:Urea	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O	DES ChCl:Urea
Parámetros clave para la obtención de nano-estrellas	Adición de HCl	Buffers de Good ( <i>Good's Buffers</i> )	CTAB y AgNO <sub>3</sub>	Iones de Au y Pd; adición de NaOH y CTAB	L-ácido ascórbico
Tamaño promedio de las	Distribución variable dependiendo del a concentración	400 nm-2500 nm dependiendo del buffer de Good	No se especifica	No se especifica	300 nm

nanopartículas					
Foto representativa					
		DOI:10.1021/acs.chemmater.6b03242 Chem. Mater. 2016, 28, 6763–6769	J. AM. CHEM. SOC. 2004, 126, 8648-8649 10.1021/ja047846d	Fuente: Langmuir 2007, 23, 1496-1499 10.1021/la062500x	Acc. Chem. Res. 2014, 47, 2299-2308 DOI:10.1021/ar5000488
Crecimiento dendrítico	Si	Si	No aparentemente	No aparentemente	No aparentemente

En la Figura 83 se muestra una comparación respecto a la viabilidad de realizar la síntesis reportada en este trabajo bajo las síntesis reportadas en las tablas anteriores para llegar al resultado de obtener nanopartículas de oro en forma de estrella.



**Figura 83.** Balanza de la rentabilidad del proceso de síntesis realizado en este trabajo en comparación con las síntesis similares en donde se obtienen nanopartículas de oro en forma de estrella.