



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

ESTUDIO COMPARATIVO DE LAS PROPIEDADES
ÓPTICAS Y FÍSICOQUÍMICAS DE COLOIDES DE
NANOPARTÍCULAS DE ORO FABRICADAS POR
REDUCCIÓN QUÍMICA Y ABLACIÓN LÁSER EN
LÍQUIDOS EN PRESENCIA DE ÁCIDO
MERCAPTOPROPIÓNICO.

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

FÍSICA

P R E S E N T A :

NOMBRE DEL ALUMNO
SUSANA REZA OLVERA

TUTORA
Dra. María Beatriz de la Mora Mojica

Cd. Mx. 2024





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.

1. Datos del alumno.
Reza
Olvera
Susana
5616817873
Universidad Nacional Autónoma de México
Facultad de Ciencias
107004057

2. Datos del Asesor.
De la Mora
Mojica
María Beatriz

3. Datos del sinodal 1.
Cheang
Wong
Juan Carlos

4. Datos del sinodal 2.
Dutt
Ateet

5. Datos del sinodal 3.
Hernández
García
Armando

6. Datos del sinodal 4.
Hernández
Gordillo
Agileo

7. Datos del trabajo escrito.
Estudio comparativo de las propiedades ópticas y
físicoquímicas de coloides de nanopartículas de oro
fabricadas por reducción química y ablación láser en
líquidos en presencia de ácido mercaptopropiónico.
p. 95
2024

DEDICATORIA

A mis padres. Gracias por darme la vida, por su amor incondicional y su apoyo día a día. Son unos padres responsables y cada logro que he tenido en mi vida se los debo a ustedes por el esfuerzo, compromiso y sacrificio que hacen. Agradezco todo el ejemplo que me han dado y me siento infinitamente afortunada de tenerlos a ustedes como padres.

AGRADECIMIENTOS

Se hace un agradecimiento al Instituto de Ciencias Aplicadas y Tecnología (ICAT) UNAM, por la beca otorgada para la realización de la tesis de Licenciatura. Así mismo, al Laboratorio de Fotofísica y Películas Delgadas del ICAT, en el cual se desarrollaron los experimentos de síntesis, caracterización y funcionalización de este trabajo.

Al Laboratorio Universitario de Caracterización Espectroscópica (LUCE) y al Laboratorio Universitario de Nanotecnología Ambiental (LUNA) del Instituto de Ciencias Aplicadas y Tecnología (ICAT), UNAM. En ambos laboratorios se realizaron las mediciones para la caracterización de los coloides.

Al Laboratorio Central de Microscopia (LCM) en el Instituto de Física (IF) donde se tomaron imágenes con el microscopio electrónico de transmisión (TEM) para conocer los tamaños de partículas de los coloides.

Se agradece al Programa de Apoyo a Proyectos Para Innovar y Mejorar la Educación (PAPIME) con clave del proyecto "PE105921" y folios "129822 y 099521", por el apoyo económico de las becas obtenidas para la realización de esta Tesis, así como al Dr. Mayo Villagrán Muniz quien fue el responsable del proyecto.

De la misma manera, se da un agradecimiento los técnicos que apoyaron en las caracterizaciones de los coloides. A la Dra. Selene Rubí Islas Sánchez para el uso del equipo Cary 5000 UV-VIS-NIR spectrophotometer. A la M. en C. Viridiana Maturano Rojas por el apoyo y la capacitación de los equipos Nano Sizer. Al Fís. Roberto Hernández Reyes y al Dr. Samuel Tehuacanero Cuapa encargados del microscopio electrónico de transmisión TEM JEM2010 FEG.

Se agradece a Jorge Pérez López, Magdalena Vera López y Margarita Sánchez y Sánchez, profesores en la Facultad de Ciencias.

A la Dra. Rosalba Castañeda Guzmán, al Dr. José Luis Benítez Benítez y a todos los investigadores del Laboratorio de Fotofísica y Películas delgadas.

Especialmente un agradecimiento a la Dra. María Beatriz de la Mora Mojica y al M. en C. Jean Yves Tovar Sánchez por todo el apoyo y capacitación durante el desarrollo experimental, con su conocimiento, fueron la base de esta presente tesis.

Finalmente, se agradece cada miembro del comité tutor por tomarse el tiempo para leer y revisar mi trabajo, sin ellos no hubiera sido posible la culminación de esta tesis.

Índice

Índice de figuras.....	7
Índice de tablas.....	10
RESUMEN.....	11
1 Marco teórico.....	18
1.1 Nanopartículas de oro: características e importancia.....	18
1.2 Fenómeno de resonancia de plasmón de superficie.....	20
1.3 Métodos de síntesis de nanopartículas de oro.....	21
1.3.1 Método químico.....	22
1.3.2 Método físico: Ablación láser en líquidos.....	23
1.4 Métodos de caracterización de nanopartículas de oro coloidales.....	26
1.4.1 Espectroscopía UV-Vis.....	26
1.4.2 Microscopía TEM.....	29
1.5 Dispersión dinámica de la luz (DLS).....	30
1.6 Potencial ζ	32
1.7 Potencial de hidrógeno (pH).....	35
1.8 Tiolación en sistemas coloidales de nanopartículas de oro.....	36
2 Metodología.....	38
2.1 Síntesis de nanopartículas de oro coloidales.....	40
2.1.1 Síntesis por método químico.....	40
2.1.2 Caracterización “ <i>in situ</i> ” de síntesis química mediante espectroscopía UV-Vis.....	43
2.2 Síntesis por método físico: Ablación láser en líquidos.....	45
2.3 Caracterización de los coloides.....	49
2.3.1 Microscopía TEM.....	49
2.3.2 Espectroscopía UV-Vis “ <i>ex situ</i> ”.....	50
2.3.3 Mediciones de DLS y Potencial ζ	52
2.4 Funcionalización.....	52
2.5 Caracterización de las nanopartículas funcionalizadas.....	54
3 Resultados y discusión.....	57
3.1 Resultados de nanopartículas coloidales de oro coloidales por método químico.....	57
3.1.1 Mediciones de TEM.....	57
3.1.2 Espectroscopía “ <i>in situ</i> ” de UV-Vis.....	61

3.1.3	Espectroscopía “ <i>ex situ</i> ” de UV-Vis	67
3.1.4	Mediciones de DLS y Potencial ζ	72
3.2	Resultados de nanopartículas de oro coloidales por ablación láser en líquidos	75
3.2.1	Mediciones TEM	75
3.2.2	Espectroscopía UV-Vis	77
3.2.3	Mediciones de DLS y Potencial ζ	80
3.3	Conclusiones	88
4	Referencias.....	90

Índice de figuras.

Figura I Gráfica del número de publicaciones al año sobre nanopartículas de oro. Datos tomados de Scopus. 11	
Figura II Representación visual del área en un material. En un mismo volumen, el área superficial aumenta al disminuir el tamaño. Imagen tomada de nuevas tecnologías y materiales. 15	15
Figura 1.1 Se muestra una imagen con nanopartículas de oro de distintas formas. A) Mixtas (triángulo, pentágono, hexágono, etc.), B) triangulares, C) hexagonales, D) pentagonales y E) nanoplacas de oro en forma de estrella. Imagen tomada de [13]. 18	18
Figura 1.2 Variación del color de las nanopartículas de oro en función de su tamaño. Imagen tomada de [15]. 19	19
Figura 1.3 Representación esquemática de una nanopartícula de metal cuando interactúa con una onda electromagnética, dando lugar al fenómeno de resonancia plasmónica localizada. En este esquema se representa el campo eléctrico de una onda plana interactuando con una nanopartícula esférica. Adaptado de [12], [20]. 20	20
Figura 1.4 Métodos de síntesis “top-down” y “bottom-up”. Adaptado de [22]. 21	21
Figura 1.5 Esquema del proceso de la reducción, nucleación y crecimiento de la nanopartícula durante la síntesis [30]. 22	22
Figura 1.6 Esquema del proceso de la ablación láser sobre un blanco de oro en agua. Adaptado de [38], [39]. 24	24
Figura 1.7 Representación del proceso de síntesis de nanopartículas de oro con ablación láser. Adaptado de [41]. 25	25
Figura 1.8 Parte del espectro electromagnético, mostrando la región Ultravioleta (UV)- visible (Vis). Imagen tomada de [43]. 26	26
Figura 1.9 Esquema general de las partes de un espectrofotómetro. Imagen tomada de [44]. 27	27
Figura 1.10 Representación de las curvas de absorbancia para tres tipos de coloides con diferente forma, consecuencia del plasmón de superficie. El pico máximo para las nanopartículas esféricas se encuentra entre los 520nm, mientras que a los 670 y 730 se encuentran las nanoestrellas y los nanotubos respectivamente. Tomado de [50]. 28	28
Figura 1.11 Esquema de las partes del microscopio electrónico de transmisión. Imagen tomada de [55], [56]. 30	30
Figura 1.12 El equipo para medición DLS generalmente se compone por un láser, la muestra y los detectores que van a un procesador de correlación. Imagen tomada de [60]. 31	31
Figura 1.13 Representación del potencial ζ . Diferencia de potencial entre el plano de deslizamiento y la carga superficial. Imagen tomada de [63]. 32	32
Figura 1.14 a) Celda para medir potencial z, en ella se muestran ambos electrodos y el capilar. b) Haz incidente pasando por la muestra y dispersándolo. Imagen tomada de [65]. 34	34
Figura 1.15 Esquema ilustrativo de la nanopartícula rodeada con AMP, esto es posible debido a que el oro es afín al azufre. Imagen tomada de [71]. 36	36
Figura 2.1 Representación esquemática de la metodología experimental utilizada. Al término de la funcionalización con AMP, los coloides fueron caracterizados por todas las técnicas mencionadas. 39	39
Figura 2.2 Estructura del ácido mercaptopropiónico. El grupo funcional tiol (azufre e hidrógeno) es químicamente afín a la superficie del oro. Esquema adaptado de [73]. 40	40
Figura 2.3 En la imagen se muestran los viales de izquierda a derecha con las diluciones del citrato de sodio, sal de oro y borohidruro de sodio. 41	41
Figura 2.4 Representación de la síntesis de nanopartículas de oro por el método Turkevich. a) Con la pipeta se agrega NaBH_4 al vial con H_2O , b) posteriormente, se agregan en el mismo instante HAuCl_4 y $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$, c) por último se deja en agitación por 2 h. 42	42
Figura 2.5 Apariencia física de los coloides obtenidos por método químico después de dos horas de agitación mostrando una coloración rojo rubí. 43	43

Figura 2.6 Representación esquemática del montaje experimental para la síntesis y caracterización “in situ” por UV-Vis de nanopartículas de oro por el método Turkevich.....	44
Figura 2.7 Representación de la síntesis y caracterización “in situ” por UV-Vis de nanopartículas de oro por el método Turkevich. a) Se obtiene una línea base para la medición de UV-Vis al medir el espectro del agua destilada. b) Se realiza la medición UV-Vis con agua y citrato de sodio. c) Se añade la sal de oro y el borohidruro de sodio, continúa la medición UV-Vis. d) La medición de UV-Vis continúa durante las 2 horas siguientes.	45
Figura 2.8 Representación esquemática del montaje experimental para la síntesis de los coloides de AuNPs por ablación láser.	46
Figura 2.9 Arreglo experimental usado para la ablación láser: (1) Láser Ekspla , (2) Atenuador , (3) Espejo para dirigir el haz al arreglo de espejo y lente (4) espejo para dirigir hacia el lente, (5) lente, (6) blanco conectado a un piezoeléctrico), la cubeta de ablación se coloca después del lente y de forma que el blanco quede sumergido parcialmente en el líquido de la cubeta,(7) mesas con motores de movimiento , (8) Osciloscopio digital, (9) Computadora para controlar las mesas de movimiento.	47
Figura 2.10 El vial izquierdo muestra el coloide fabricado por método químico y el derecho por ablación láser.	48
Figura 2.11 Imagen tomada durante la síntesis del coloide de oro por ablación láser.	48
Figura 2.12 Gota de coloide de AuNPs sobre una oblea, lista para visualizarlas en el Microscopio Electrónico de Transmisión (JEOL 2010 FE-TEM).....	50
Figura 2.13 Ejemplo de gráficas obtenidas en OriginPro. Proceso para encontrar la longitud de onda del plasmón con la banda del plasmón optimizada al 98%. Punto mínimo, máximo y al 98% en la absorbancia.	51
Figura 2.14 Coloides de oro sintetizados por ablación y funcionalizados por AMP a distintas molaridades.	53
Figura 2.15 Coloides de oro sintetizados por método Turkevich y funcionalizados por AMP a distintas molaridades.	54
Figura 2.16 Set-Up del montaje experimental para la caracterización UV-Vis exsitu para los coloides de oro. ...	55
Figura 2.17 Set up experimental para la caracterización del pH. Imagen tomada en el LUCE.	55
Figura 2.18 Celdas con muestras para la caracterización en el equipo nano Zetasizer. Del lado izquierdo se muestra celda utilizada para medir el potencial ζ ; mientras que del lado derecho la celda para medir el radio hidrodinámico.	56
Figura 3.1 Imágenes de AuNPs en el microscopio TEM. Se muestran nanopartículas de oro químicas sin funcionalizar a) escala de 20 nm y b) escala de 5nm. La forma de las nanopartículas para la mayoría de las partículas esféricas.	58
Figura 3.2 Imágenes en el microscopio TEM de AuNPs funcionalizadas con AMP a 0.02mM a) escala de 20 nm y b) escala de 5nm. En estas fotografías se aprecia la forma de nanoesfera en las nanopartículas fabricadas por método de Turkevich. Algunas nanopartículas se unen durante el proceso o bien posteriormente en el coloide formando cadenas.	59
Figura 3.3 Histograma de las distribuciones de diámetro para las nanopartículas de oro por método químico con (rojas) y sin (vino) AMP. Para las originales, sin AMP, el pico máximo se encuentra entre los 6 y 7 nm, mientras que para las funcionalizadas con 0.02 mM está ente los 5 y 6 nm.....	60
Figura 3.4 Espectros UV-Vis in situ durante el proceso de la síntesis de nanopartículas de oro por método químico. El espectro color magenta representa las AuNPs después de 2h de agitación, el cual tiene un plasmón localizado a los 515nm.....	63
Figura 3.5 Aquí se muestra la longitud de onda del fenómeno del plasmón de resonancia, en particular se muestran a los tiempos donde el proceso de síntesis de AuNPs por método químico fue significativo, y al final de la síntesis. El pico del fenómeno del plasmón de superficie se tomó con el criterio del 98% mencionado en el capítulo 2.2.	66
Figura 3.6 Esquema del proceso de crecimiento de las AuNPs, adaptado de[76]......	67
Figura 3.7 Gráfica de la longitud de onda contra la absorbancia para los coloides con distintas concentraciones de AMP. La muestra en original, línea color negro, presentó mayor absorbancia debido a que no se hizo la dilución en agua tridestilada como fue para el caso de las diluidas con AMP, que entre estas no presentan una	

diferencia significativa. Las muestras con AMP añadido presentan un corrimiento hacia el rojo de la banda de absorbancia asociada al cambio del índice de refracción o respuesta dieléctrica que afecta al comportamiento. 68

Figura 3.8 Gráfica de la absorbancia contra la longitud de onda. Las curvas son consecuencia del fenómeno producido por el plasmón de superficie de las AuNPs para las muestras químicas en los espectros UV-Vis a distintas concentraciones de AMP. 70

Figura 3.9 Gráfica del potencial ζ de las nanopartículas de oro funcionalizadas a distinta molaridad de AMP... 73

Figura 3.10 Gráfica del radio hidrodinámico de las nanopartículas de oro funcionalizadas a distinta molaridad de AMP..... 74

Figura 3.11 Imagen de AuNPs en el microscopio TEM para las nanopartículas realizadas por ablación láser. Escala a 50 nm. 76

Figura 3.12 Histograma de las distribuciones de tamaño para las AuNPs por ablación láser con distribución asimétrica hacia la derecha. Las líneas punteadas roja, verde y amarilla indican el valor de la moda, mediana y media respectivamente. 77

Figura 3.13 Gráfica consecuente del fenómeno de los plasmones de resonancia para las AuNPs realizadas por ablación y funcionalizadas a distintas concentraciones de AMP. 78

Figura 3.14 Gráfica de las mediciones de potencial ζ . Muestras fabricadas por método físico y funcionalizadas con AMP. Se observa que este potencial no es lineal al aumentar la concentración del AMP. La muestra con AMP a 0.06 mM representa la muestra con mejor estabilidad coloidal de las AuNPs. 81

Figura 3.15 Gráfica de las mediciones del radio hidrodinámico de la partícula. Muestras fabricadas por método físico y funcionalizadas con AMP a distintas concentraciones. 82

Figura 3.16 Gráfica comparativa de la absorbancia contra la longitud de onda de los coloides físicos y químicos. 85

Figura 3.17 Gráfica comparativa del radio hidrodinámico para los coloides realizados por ambos métodos a diferente concentración de AMP..... 86

Figura 3.18 Gráfica comparativa del potencial ζ para los coloides realizados por ambos métodos a diferente concentración de AMP..... 88

Índice de tablas

Tabla 2.1 Métodos de caracterización utilizados para estudiar diferentes propiedades de las AuNPs.....	38
Tabla 2.2 Parámetros usados en la síntesis de los coloides de nanopartículas por ablación láser.	49
Tabla 3.1 Valores de los diámetros de las AuNPs químicas obtenidos a partir del análisis de las micrografías del TEM. Los procesos de visualización, medición y análisis se realizaron con el uso de los programas ImageJ, DigitalMicrograph Gatan y Origin8.....	61
Tabla 3.2 Se muestra la longitud de onda y la absorbancia del plasmón localizado a diferentes tiempos durante el proceso de síntesis. El proceso de síntesis duró 2h 4min y tuvo el pico máximo de plasmón a los 515 nm.	65
Tabla 3.3 Absorbancia de las muestras a 350nm. En esta tabla se presentan los valores de concentración de AMP y absorbancia, así mismo se observa una disminución significativa de la absorbancia entre el coloide original y los tiolados en la longitud de onda 350nm, la cual se interpreta como menor cantidad de oro.	69
Tabla 3.4 Se muestra la longitud de onda para los picos del plasmón de superficie de los coloides por síntesis química para cada concentración de AMP. La muestra con concentración de 0.08 AMP, es la única que presenta un corrimiento al azul, el resto de los coloides presentan un corrimiento al rojo al agregarle AMP.	71
Tabla 3.5 Absorbancia de las muestras a 350nm. La cantidad de oro para las muestras es similar entre ellas, sin embargo, esta cantidad debería no debería ser mayor ni menor debido a que la cantidad de oro de mantuvo constante en cada muestra.	71
Tabla 3.6 Valores de DLS y Potencial ζ para los coloides con AMP a distinta concentración. En estas se observa que la muestra más estable es la que tiene 0.02mM de AMP comparando los valores arrojados en las mediciones Potencial ζ y PH, así como el mayor radio. En rojo la condición de mayor estabilidad. En general los coloides son estables.	74
Tabla 3.7 Valores de los diámetros para las AuNPs por ablación láser, obtenidos a partir del análisis de las fotografías del TEM. Los procesos de visualización, medición y análisis se realizaron con el uso de los programas ImageJ, DigitalMicrograph Gatan y Origin8.	76
Tabla 3.8 Absorbancia de las muestras fabricadas por método físico en la longitud de onda a 350nm.	79
Tabla 3.9 Se muestra la longitud de onda para los picos del plasmón de superficie de los coloides por síntesis química para cada concentración de AMP. El corrimiento del pico de absorbancia se corrió al Azul en todas las muestras.....	79
Tabla 3.10 Valores de DLS y Potencial ζ para los coloides con AMP a distinta concentración. En estas se observa que la muestra más estable es la que tiene 0.06mM de AMP comparando los valores arrojados en las mediciones Potencial ζ	80
Tabla 3.11- Tabla comparativa de la síntesis y caracterización de coloides en las nanos obtenidas por ablación láser y método Turkevich.	84

RESUMEN

El desarrollo de la nanotecnología ha favorecido el estudio de la física del estado sólido a escala nanométrica y ha potenciado las aplicaciones en: catálisis, electrónica, optoelectrónica, óptica, medicina, desarrollo de sensores, aumento de sensibilidad en técnicas espectroscópicas como la espectroscopía Raman, entre otras. Dentro de los nanomateriales más estudiados se encuentran las nanopartículas de oro (AuNPs) debido a sus propiedades ópticas y catalíticas, así como su biocompatibilidad (a escalas de decenas de nanómetros o más).



Figura I. Gráfica del número de publicaciones al año sobre nanopartículas de oro. Datos tomados de Scopus.

En años recientes se ha acrecentado el interés sobre las nanopartículas de oro (ver Figura I) debido a que tienen un gran número de aplicaciones, por ejemplo, el desarrollo de sensores o aplicaciones médicas. Un gran número de estas aplicaciones requieren que las nanopartículas sean funcionalizadas, es decir, agregar una molécula o sustancia química a la superficie de la nanopartícula para facilitar una tarea específica. El grupo funcional más usado para estos fines es el grupo tiol SH, dada su afinidad por el oro tanto en bulto como en nanoescala. Se ha reportado que la mayoría de las aplicaciones de nanopartículas que usan

tioles son aquellas sintetizadas por métodos químicos, en donde la superficie se encuentra recubierta, típicamente con citrato de sodio. Sin embargo, también existen síntesis de nanopartículas producidas con métodos físicos cuya superficie no se encuentra recubierta y los átomos de oro de la superficie quedan completamente expuestos al ambiente. Dadas las diferencias entre la superficie de las nanopartículas sintetizadas por métodos químicos y físicos, se plantea que la funcionalización con tioles puede presentar disimilitudes significativas que afecten las propiedades ópticas de las nanopartículas, y en caso de que las nanopartículas estudiadas sean coloides, su estabilidad coloidal. En esta tesis se llevará a cabo el estudio de la tiolación de nanopartículas sintetizadas por reducción química y mediante ablación láser en líquidos al usar un LASER pulsado en nanosegundos, esto con el objetivo de conocer sus diferencias en cuanto al tamaño, forma y estabilidad. La tiolación se llevará a cabo mediante un tiol debido a que los tioles se unen fuertemente a las proteínas, en este caso se trabajará con el compuesto que posee el grupo SH: el ácido mercaptopropiónico (AMP).

Es importante introducir al lector y hablar sobre los antecedentes de los experimentos, es por eso que la presente tesis está dividida en 3 partes. Durante el primer capítulo se introducirá al lector sobre lo que son las nanopartículas de oro y sus características principales, así mismo la importancia que tiene en la actualidad su estudio y algunas de las aplicaciones. Otro punto del que se hablará en este capítulo es de las diversas maneras de obtener coloides de oro por los métodos físicos y químicos, teniendo en cuenta que durante el experimento se utilizarán dos de esos métodos: reducción química de una sal de oro y ablación láser sobre un sólido de oro. Además se explicarán algunos métodos de caracterización para conocer la geometría, tamaño y estabilidad coloidal, así como, una breve explicación de como operan físicamente los instrumentos utilizados para estas caracterizaciones. Al final, se presentará información acerca de la tiolación en sistemas coloidales, en especial usando el ácido mercaptopropiónico.

Mientras que, en el segundo capítulo se mostrará a detalle sobre lo que se hizo experimentalmente para la obtención de coloides de nanopartículas de oro producidas por el método Turkevich (químico) y por ablación láser en líquidos (físico), así como los instrumentos utilizados a lo largo del experimento y el tiempo de duración para cada síntesis, dando como

resultado una notable diferencia debido a que con el primer método mencionado el tiempo de la síntesis fue de 2 horas, mientras que, la duración para el segundo fue de 10 minutos. Del mismo modo, para los coloides fabricados por cada método, se funcionalizaron con ácido mercaptopropiónico a distintas concentraciones: 0, 0.005, 0.01, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08 y 0.10 mM. Por último, se presentan las mediciones de cada caracterización realizada a los coloides usando un microscopio electrónico de transmisión, TEM, para obtener la geometría y distribución de tamaños de las nanopartículas sintetizadas por los diferentes métodos, espectroscopía UV-Vis para conocer su banda de absorbanza, relacionada con el efecto plasmónico, presente en nanopartículas metálicas. El análisis de la estabilidad coloidal se llevó a cabo con analizador de tamaño para el radio hidrodinámico de la nanopartícula (DLS) y medición de potencial ξ . Así mismo, se mencionarán los laboratorios en donde se realizaron las mediciones, así como el modelo de los instrumentos utilizados y el programa donde fueron analizados los resultados.

Finalmente, en el tercer capítulo se mostrarán los resultados de las caracterizaciones realizadas para los coloides obtenidas con ambos métodos de síntesis. El tamaño promedio del diámetro de nanopartícula para las fabricadas por el método químico fue más pequeño que con el de ablación láser en líquidos, de 6 y 16.3 nm, respectivamente.

Todo esto para los dos métodos de fabricación realizados en la presente tesis, así como una tabla comparativa de las caracterizaciones de los coloides obtenidos por los dos métodos de síntesis.

La primera diferencia entre ambos coloides fue la técnica utilizada para su obtención y con esto el tiempo de síntesis. Al hacer un coloide por ablación láser se tomó 7 minutos y medio y se obtuvieron 14 mL; sin embargo para la síntesis química se tomó 2 horas completas para 10 mL. En ambos casos no se tomó en cuenta el tiempo de alineación del LASER en el montaje experimental, ni la preparación de las soluciones previas al método Turkevich, Esto puede ser una ventaja para el coloide de ablación, si es que se requieren pocos mililitros de coloide.

Después, sintetizados ambos coloides, otra diferencia físicamente notable fue el color, las partículas producidas por vías físicas mostraron un color más lila que las químicas. Esto corresponde con el tamaño de las nanopartículas, un color más cercano al rojo tiende a tener partículas más pequeñas cercanas a los 5 nm; mientras que, si el color es más cercano al azul corresponde a nanopartículas más grandes.

Durante el proceso de funcionalización no hubo gran diferencia, pues para ambos coloides se hizo el mismo procedimiento, ambas nanopartículas se sometieron al AMP y físicamente no se encontró diferencia. Sin embargo, es importante considerar que la superficie de los coloides difiere ya que en el caso de los coloides fabricados por ablación láser en líquidos no tiene recubrimiento y a simple vista no se observaron cambios notables en la coloración del coloide. El procedimiento para llevar a cabo la caracterización fue análogo al que se utilizó para los coloides después de su fabricación, por último las principales diferencias durante la tiolación entre los coloides fabricados.

INTRODUCCIÓN

El oro en bulto es un elemento estable que se puede encontrar en la naturaleza en forma sólida, este es un metal dúctil, maleable, no se oxida y es buen conductor eléctrico [1]. Por otro lado, la palabra nanopartícula está compuesta del latín *nano* 'enano' y *particula* 'parte', respectivamente [2]. De manera que una nanopartícula es un material cuyo tamaño se encuentra entre 1 y 100 nm, donde el prefijo nano (n) equivale a 10^{-9} [3], [4].

Las nanopartículas tienen distintas propiedades a las del material en bulto, materiales de mayor escala, estas propiedades están determinadas por la estructura, tamaño y forma de la partícula [5], [6] y tienen influencia del medio que las rodea. La principal diferencia de un material en bulto a una nanopartícula es que si se tiene la misma cantidad de volumen, el área superficial aumenta significativamente (ver Figura II).

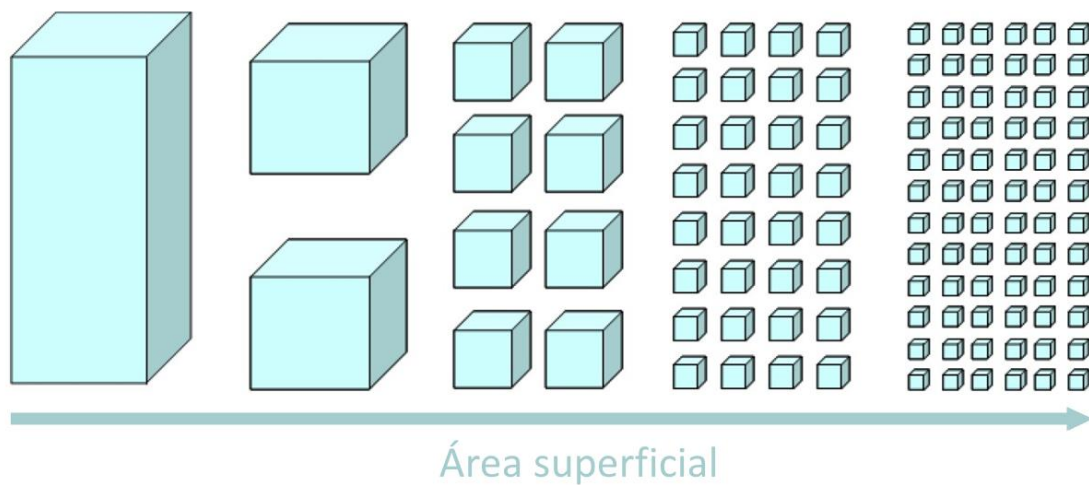


Figura II. Representación visual del área en un material. En un mismo volumen, el área superficial aumenta al disminuir el tamaño. *Imagen tomada de [7]*

Una de las propiedades de mayor interés de las nanopartículas de oro es la presencia del fenómeno de resonancia de plasmón de superficie, esto es debido a que confiere propiedades ópticas y de campo cercano de interés a nivel de ciencia básica y aplicaciones a las nanopartículas metálicas como las de oro.

Debido a las propiedades mencionadas, las nanopartículas de oro son también usadas en biomedicina como detectores de enfermedades, fármacos, terapias fototérmicas, fotodinámicas, hipertermias, administración de proteínas, entre otros más [8]–[11].

Para la síntesis de nanopartículas se utilizan distintos métodos existiendo diferencias en cuanto a la técnica durante el proceso, por lo regular, pueden dividirse en métodos químicos y físicos. Una diferencia fundamental entre estas dos síntesis además del modo de crecimiento de la nanopartícula, el costo de fabricación y el rango de tamaños de la partícula, es la superficie de la nanopartícula. Las nanopartículas de oro sintetizadas por métodos químicos están usualmente rodeadas de alguno de los reactivos, o subproductos, mientras que la superficie de las físicas queda descubierta, es decir, sin ningún recubrimiento. Debido a ello con frecuencia cuando se encuentran en forma coloidal tienden a coalescer. Para evitar esto muchas veces se requiere agregar un surfactante o modificar la superficie para mejorar la estabilidad coloidal.

La diferencia de la superficie entre las nanopartículas obtenidas por síntesis química y por métodos físicos puede modificar la forma en la que interactúan con otras moléculas o elementos. Como una forma de estudiar estas diferencias en esta tesis se estudió la funcionalización de nanopartículas de oro obtenidas por reducción química y por un método físico, ablación láser en líquidos, con un agente químico que contiene el grupo tiol. La molécula elegida para la funcionalización es el ácido mercaptopropiónico.

El grupo funcional tiol tiene una alta energía de quimisorción para adsorberse a la superficie del oro, es por ello que la funcionalización de las nanopartículas mejora la superficie de las nanopartículas de oro y da pie a la investigación que ha servido para aplicaciones de biosensores, los cuales se usan como dispositivo de diagnóstico para la detección de proteínas, virus o bacterias [12].

HIPÓTESIS

Existen diferencias significativas en el tamaño y estabilidad en las nanopartículas de oro coloidales fabricadas por un método físico, como la ablación láser en líquidos, con respecto a las sintetizadas por el método de reducción química, que afectarán el comportamiento de las nanopartículas de oro después de su funcionalización con un compuesto tiolado.

OBJETIVO GENERAL

Estudiar las diferencias en las propiedades ópticas y de estabilidad de coloides de nanopartículas de oro fabricados mediante el método químico de reducción de una sal de oro y la ablación láser en líquidos, antes y después de ser funcionalizados con ácido mercaptopropiónico.

OBJETIVOS PARTICULARES

1. Sintetizar nanopartículas de oro producidas mediante reducción química y por ablación láser en líquidos (ALL).
2. Funcionalizar las nanopartículas de oro con diferentes concentraciones: 0, 0.005, 0.010, 0.020, 0.040, 0.060, 0.080 y 0.100 mM, de un compuesto tiolado (ácido mercaptopropiónico).
3. Caracterizar los coloides obtenidos antes y después de estar en contacto con el compuesto tiolado, mediante microscopía TEM, DLS, Potencial ζ y UV-Vis para estudiar sus propiedades de tamaño, estabilidad coloidal y espectro de absorción, respectivamente.

1 Marco teórico

1.1 Nanopartículas de oro: características e importancia

Las nanopartículas se clasifican de diversas maneras, una de ellas las divide en orgánicas (poliméricas y basadas en biomoléculas) e inorgánicas (semiconductoras, cerámicas y metálicas) [13]. Entre las nanopartículas metálicas, sobresalen las nanopartículas de oro, por sus propiedades ópticas y de superficie. Las nanopartículas de oro se pueden presentar en distintas formas (ver Figura 1.1), tal como esferas, cilindros, estrellas, triángulos, cuadrados, rectángulos, pentágonos; en tamaños que pueden variar desde 1 a 100 nm [9].

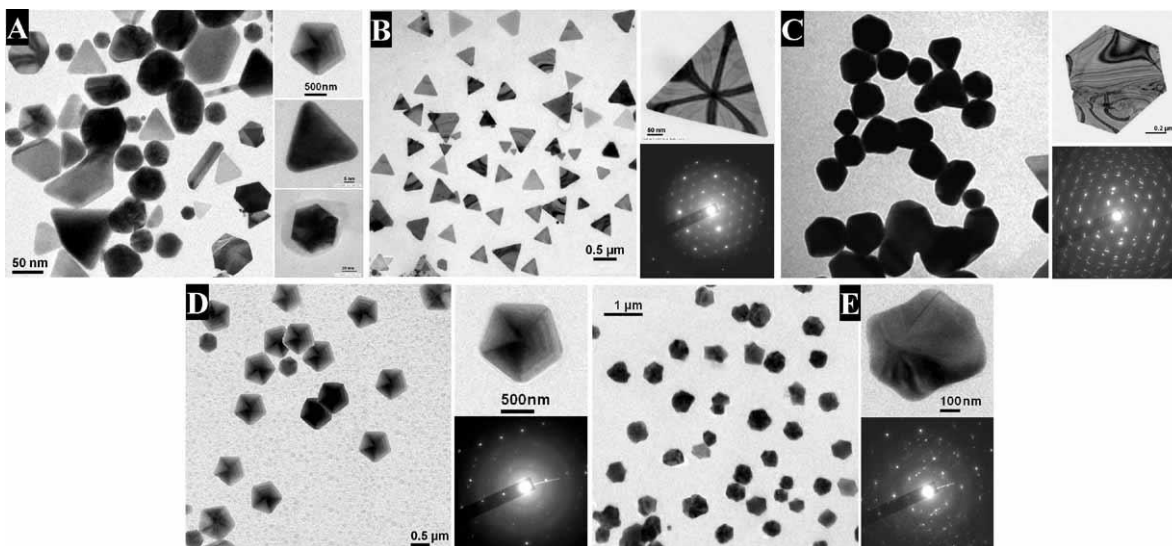


Figura 1.1 Se muestra una imagen con nanopartículas de oro con formas distintas. A) Mixtas (triángulo, pentágono, hexágono, etc.), B) triangulares, C) hexagonales, D) pentagonales y E) nano placas con forma de estrellas. Imagen tomada de [14].

La presente investigación está enfocada en las nanopartículas esféricas, debido a que se pretende comparar las propiedades ópticas y fisicoquímicas de las nanopartículas

sintetizadas por reducción química y ablación láser, y este último método tiene la limitación de obtener partículas con forma esférica [15].



Figura 1.2 Variación del color de las nanopartículas de oro en función de su tamaño. Imagen tomada de [16].

Otra de las principales características de las nanopartículas de oro es su color, pues este depende del tamaño que tiene la nanopartícula. Las partículas coloidales más pequeñas se apreciarán con un rojo más intenso, si el tamaño va aumentando, éstas se notarán con un color más púrpura (ver Figura 1.2) [17]. Por otro lado, para mantenerlas estables por mayor tiempo se suelen usar surfactantes o bien funcionalizar. La funcionalización, además, favorece la especificidad de ciertas aplicaciones, como el desarrollo de biosensores.

Entre las propiedades más sobresalientes de las nanopartículas de oro es la presencia del fenómeno de resonancia de plasmón de superficie localizado, que se describe en la siguiente sección.

1.2 Fenómeno de resonancia de plasmón de superficie

En el Universo, el estado de la materia más abundante es el plasma, el cual se define como gas ionizado compuesto de electrones libres, iones positivos y átomos [18]. La resonancia de plasmones son las oscilaciones colectivas de carga eléctrica, las cuales se pueden presentar dentro del material (plasmón de bulto) o entre la superficie del material y un medio dieléctrico (plasmón de superficie) [19].

En la superficie de la nanopartícula de metal existe una nube de electrones que se encuentran localizados. Cuando éstos interactúan con ondas electromagnéticas a través de la nube comenzarán a oscilar debido a su interacción con el campo eléctrico de la onda. Este fenómeno de oscilación se conoce como plasmón de superficie localizado [20]. Un esquema de la interacción de electrones con una onda electromagnética plana se muestra en la Figura 1.3.

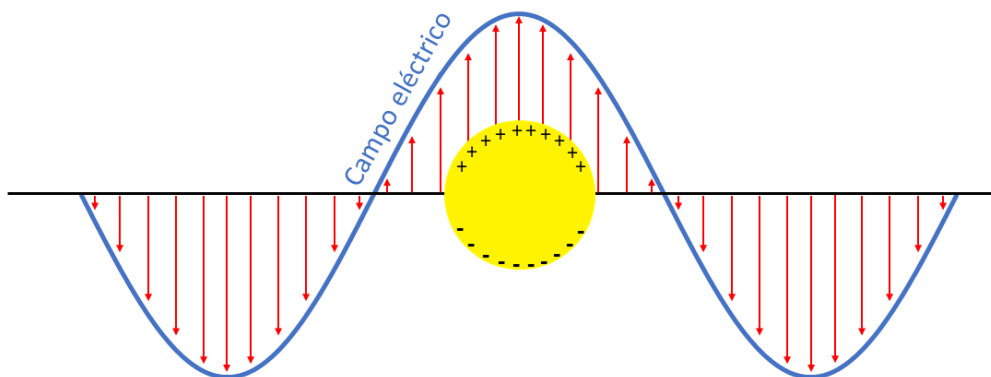


Figura 1.3 Representación esquemática de una nanopartícula de metal cuando interactúa con una onda electromagnética, dando lugar al fenómeno de resonancia plasmónica localizada. En este esquema se representa el campo eléctrico de una onda plana interactuando con una nanopartícula esférica. Adaptado de [13], [21].

1.3 Métodos de síntesis de nanopartículas de oro

En la actualidad se han investigado distintas maneras de sintetizar nanopartículas de oro, cada técnica se ha desarrollado con el fin de poder tener el control de la estructura, forma, tamaño o estabilidad (en caso de las nanopartículas coloidales) [22].

Las síntesis de nanopartículas de oro se pueden clasificar por dos procedimientos, ascendente (“de abajo hacia arriba” o “bottom-up”) y descendente (“de arriba hacia abajo” o “top-down”) [23], como se muestra en la Figura 1.4. La diferencia entre estos procesos, es que el primero se basa en la síntesis de ensambles a través de átomos individuales, en cambio, el segundo se encarga en reducir partículas a partir de un material en bulto [24].

Otra manera de clasificar las síntesis es por la técnica utilizada, por ejemplo, los métodos químicos o físicos. Dentro de los procesos químicos se encuentra, la reducción química de una sal que tenga oro como el tetracloruro aúrico mientras que para los físicos está la ablación láser, el debaste iónico, pulverización catódica, la evaporación térmica, tratamiento térmico de película delgada, molienda, entre otros [25],[26].

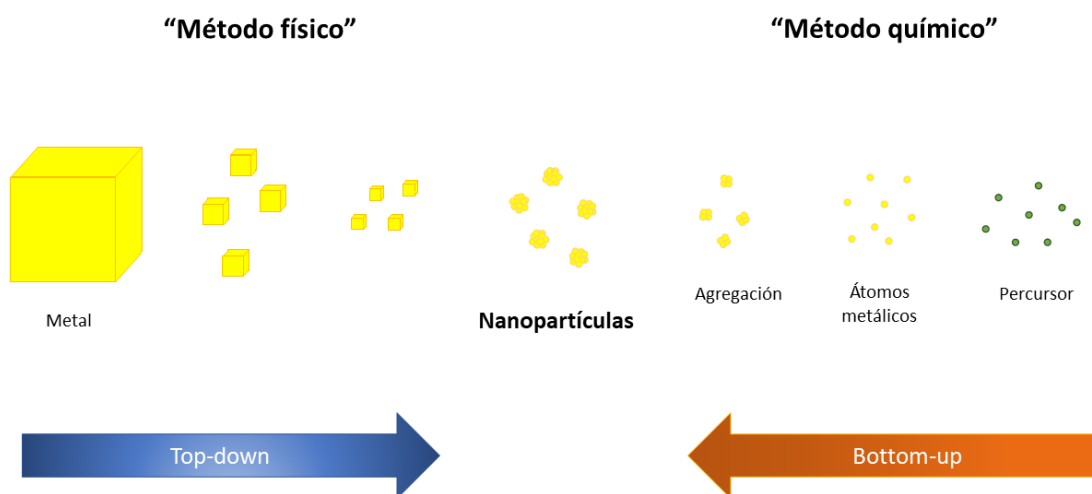


Figura 1.4 Métodos de síntesis “top-down” y “bottom-up”. Adaptado de [23].

En esta tesis se propone el uso de dos técnicas de síntesis de nanopartículas de oro, las cuales son: método de reducción química de una sal de oro y el método de ablación láser sobre un sólido de oro. A continuación, se presentan sus características principales.

1.3.1 Método químico

Entre las técnicas químicas más utilizadas para la síntesis de nanopartículas se encuentra el método de Turkevich, el cual consiste en la reducción química de una sal de oro y consta de dos etapas: la reducción y la estabilización [27]. Durante la primera etapa, se reducen los iones de oro de Au^{3+} a Au^0 al aceptar los electrones de los agentes reductores, mientras que la segunda es para la formación, crecimiento y estabilización de las nanopartículas [28]. En esta técnica las nanopartículas de oro que se van acumulando se quedan suspendidas en una solución coloidal.

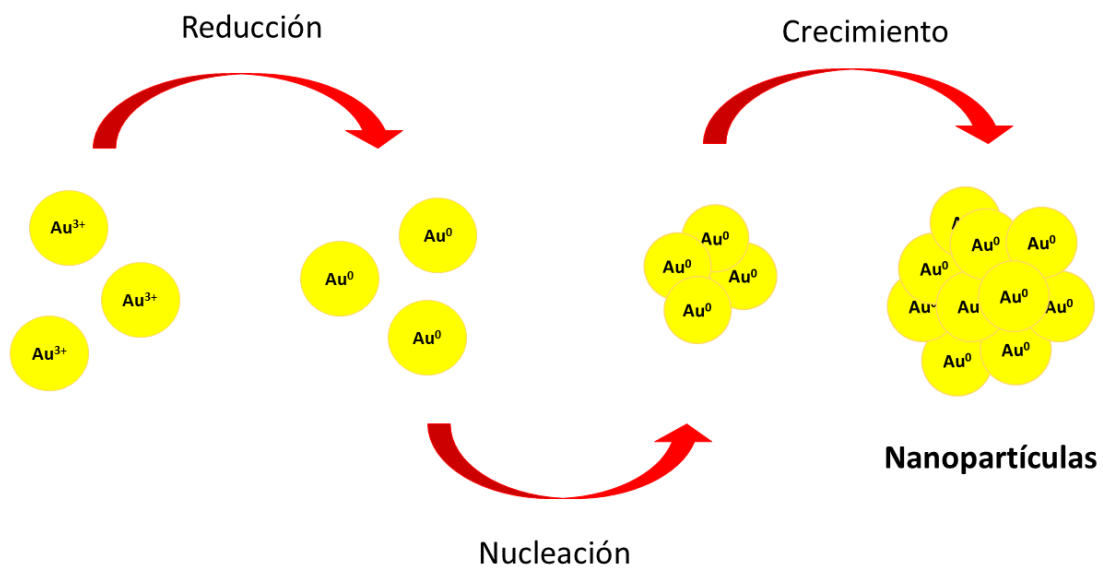


Figura 1.5 Esquema del proceso de la reducción, nucleación y crecimiento de la nanopartícula durante la síntesis [31].

La investigación sobre la síntesis de nanopartículas de oro utilizando el método Turkevich fue publicada por primera vez en 1951 [29]. En la actualidad, el método ha sufrido

varios cambios debido a que se pueden encontrar distintos agentes reductores y estabilizadores como lo son los clorohidruros, el citrato trisódico, polímeros, borohidruro de sodio, polioles, entre otros [30].

Parte de este trabajo se enfocó en la síntesis química por este método para la fabricación de las nanopartículas, por lo que, en la Figura 1.5, se muestra el proceso del oro durante la formación de nanopartículas. Primero se reduce la sal de oro al átomo cero covalente, después entra a la fase de nucleación en la cual se crean núcleos estables y finalmente entra a la etapa de crecimiento donde se solidifican los átomos formando estructuras cristalinas. Como agentes reductores y estabilizadores se utilizaron el citrato de sodio ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$) y el borohidruro de sodio (NaBH_4).

Los principales propiedades que involucran este método son la variación en el tamaño, la forma de la nanopartícula y la distribución de tamaños [32]. Este método a diferencia de otros empleados es que es un método sencillo ya que no necesitamos instrumentos sofisticados para la síntesis, es reproducible, se tiene un buen control durante el proceso, se consiguen tamaños de partículas más pequeñas las cuales están entre 15 y 50 nm y menos polidispersas en cuanto al tamaño aunque esto depende del agente reductor utilizado con la desventaja de que las nanopartículas no son puras pues tienen un recubrimiento de estos agentes [30].

1.3.2 Método físico: Ablación láser en líquidos

La palabra ablación proviene del latín ablatio, que significa acción y efecto de separar cortando [33]; mientras que LÁSER es un acrónimo del inglés Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation (amplificación de luz mediante emisión estimulada de radiación) [34]. La ablación láser consiste en la remoción de material de un sustrato sólido de tamaño mayor por medio de radiación láser [35].

La ablación láser permite la formación de películas delgadas nanoestructuradas o soluciones coloidales de nanopartículas metálicas, esto ocurre dependiendo del medio en

donde se coloque el blanco. Para el primero, se coloca un substrato en el cual se va a depositar el material obteniendo la película delgada; mientras que, para el segundo, el blanco se coloca inmerso en un líquido que contiene el material que está siendo extraído formando los coloides [36], como se muestra en la Figura 1.6. Cuando la ablación sucede en un medio líquido se le conoce como ablación láser en líquidos.

Por lo que, para las síntesis de nanopartículas, la ablación láser nos sirve como un método físico debido a que se obtienen nanopartículas al incidir pulsos láser hacia un blanco. En nuestro caso, el blanco sería oro en bulto, con el fin de obtener nanopartículas de oro en agua [37]. La ablación láser permite obtener nanopartículas libres de ligandos [38], lo cual resulta atractivo para obtener nanopartículas de alta pureza, en un sistema coloidal.

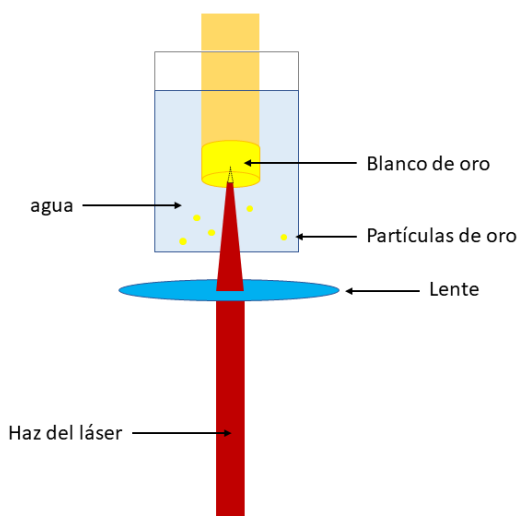


Figura 1.6 Esquema del proceso de la ablación láser sobre un blanco de oro en agua. Adaptado de [39], [40].

Durante la síntesis de nanopartículas de oro, se irradia el blanco de oro con una luz láser pulsada, la cual es una luz monocromática, coherente y direccional [41]. Cuando esta luz interactúa con la superficie del blanco de oro se crea un plasma y producirá una burbuja de cavitación que, al implosionar, el plasma formará las nanopartículas de oro dentro de la burbuja que posteriormente pasarán al líquido donde se encuentra suspendido el blanco [38],

(ver Figura 1.7). El tamaño de las nanopartículas dependerá de la densidad de la energía y longitud de onda del láser, la duración que tienen los pulsos [35].

Existen varios parámetros en la síntesis de ablación láser en líquidos, verbigracia, el metal a irradiar, el tipo del líquido en el que se irradia, el volumen de la solución, el área de enfoque, la energía del pulso láser, la fluencia (cantidad de energía en una unidad de superficie), la longitud de onda del láser, la frecuencia de repetición y el número de pulsos.

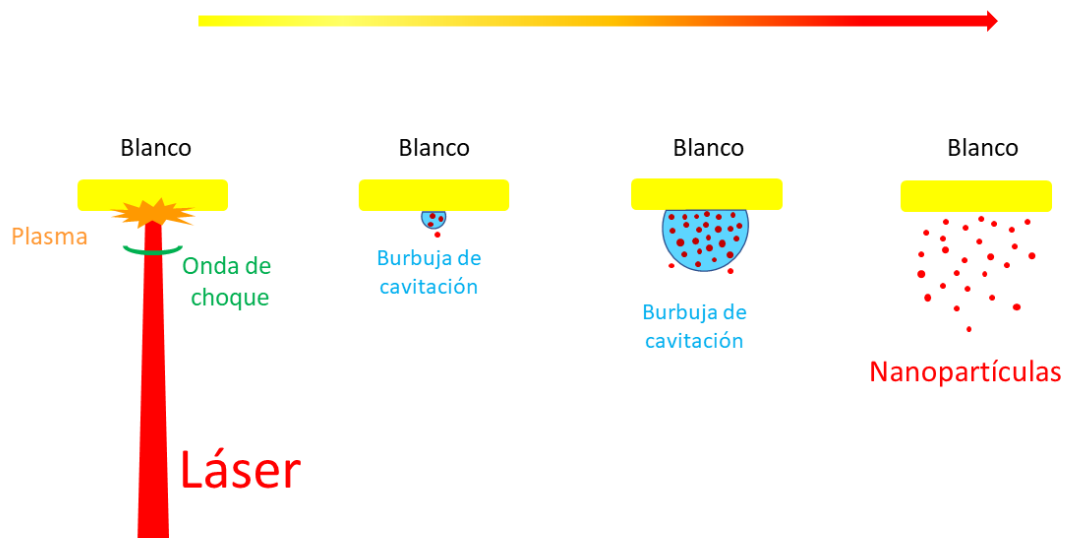


Figura 1.7 Representación del proceso de síntesis de nanopartículas de oro con ablación láser. Adaptado de [42].

La ventaja principal en el uso de ablación láser en líquidos es que las nanopartículas fabricadas están descubiertas, es decir, tienen una superficie limpia debido a que se pueden sintetizar directamente a partir de diversos materiales ya sean metales o semiconductores en poco tiempo. Mientras que una desventaja al utilizar este método es que aún ajustando parámetros del LASER como la energía, tienen un amplio rango de tamaños debido a que son muy polidispersas.

Actualmente en el país existen varios grupos que trabajan con ablación láser entre ellos se encuentra Centro de Investigación Científica y de Educación Superior, Ensenada, Baja California.

1.4 Métodos de caracterización de nanopartículas de oro coloidales

Existen diferentes técnicas de caracterización dependiendo de la propiedad que se desee medir. En este trabajo se llevará a cabo la caracterización de la estabilidad coloidal, la geometría y la respuesta óptica de absorbanza de los coloides, para cada método y su posterior funcionalización [13]. A continuación se describen las técnicas de caracterización usadas.

1.4.1 Espectroscopía UV-Vis

El espectro electromagnético se divide en distintas regiones conforme a la longitud de onda, dentro del rango 195-400 nm se encuentra el Ultravioleta (UV) y en el 400-780 nm el visible (Vis) [43], (ver Figura 1.8). Estas mediciones se realizan con un espectrofotómetro el cual se compone por una fuente de luz continua (en la mayoría se usan lámparas de deuterio para el UV y tungsteno para el visible), un monocromador (rendijas y prismas de difracción), el compartimento para la celda, un detector de radiación y el sistema de procesamiento (amplifica y convierte señales luminosas a eléctricas para registrar la lectura de datos) [43].

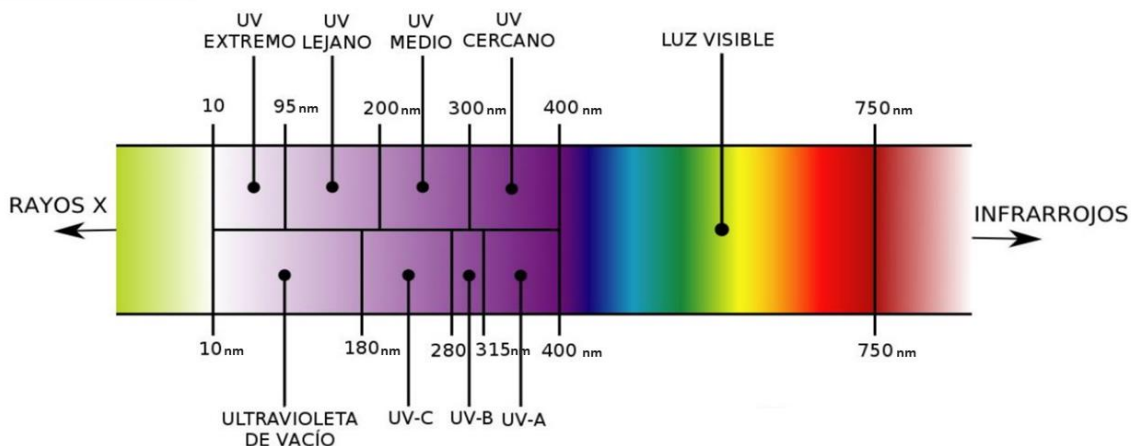


Figura 1.8 Parte del espectro electromagnético, mostrando la región Ultravioleta (UV)- visible (Vis). Imagen tomada de [44].

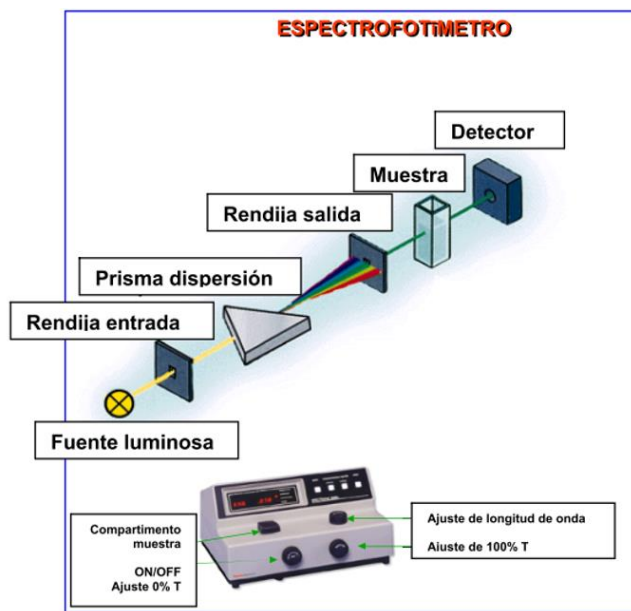


Figura 1.9 Esquema general de las partes de un espectrofotómetro. Imagen tomada de [43].

Así mismo, la espectroscopía UV-Vis se fundamenta con la energía de Bohr-Einstein, que relaciona los estados discretos de la energía E_i con la energía del fotón, la cual es el producto de la constante de Planck h y su frecuencia ν , mientras que la frecuencia está relacionada como el cociente de la velocidad de la luz c entre la longitud de onda λ [45].

$$\Delta E = E_2 - E_1 = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

El espectrofotómetro se constituye generalmente por la fuente de radiación, un monocromador y un fotodetector [46]. De modo que, al hacer incidir perpendicularmente la luz sobre una muestra, la luz transmitida (I_t) será menor que la incidente (I_o) debido a que una parte será absorbida por la muestra (I_a), de modo que la incidente es igual a la suma de la absorbida y transmitida [47].

$$I_o = I_a + I_t$$

La transmitancia T se define como el cociente entre la luz transmitida entre la incidente [43]:

$$T = \frac{I_t}{I_o}$$

Mientras que la medida del grado en que la radiación es absorbida se denomina absorbancia A y se determina como el logaritmo del inverso de la transmitancia [43], [48] y va de acuerdo con la ley de Lambert-Beer. Esta ley relaciona la longitud de la celda L en donde se encuentra la solución ya que es proporcional a la distancia que atraviesa la radiación a lo largo del coloide (paso óptico), la concentración de la solución C_s y la absortividad molar a_m [13], [49]:

$$A = \log\left(\frac{1}{T}\right) = \log\left(\frac{I_0}{I_t}\right) = L C_s a_m$$

Esta absorción depende de las moléculas y es distinta para cada sustancia química, por esa razón es importante caracterizar esta banda de absorción debido a que la longitud de onda del máximo de absorción se relaciona con las nanopartículas[46].

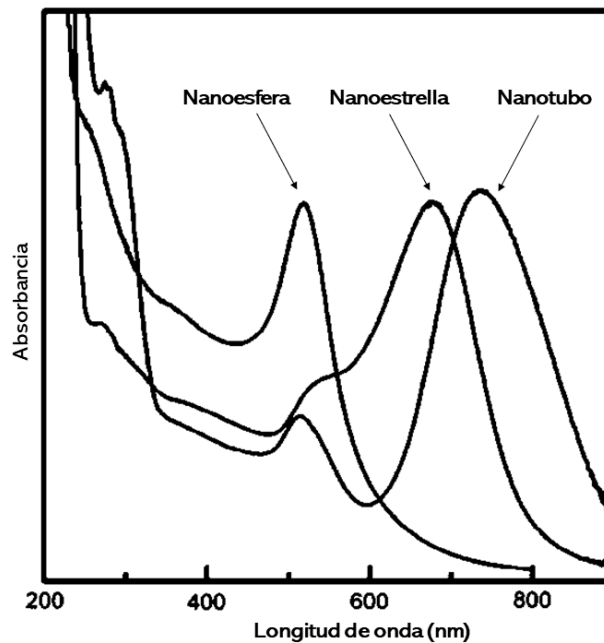


Figura 1.10 Representación de las curvas de absorbancia para tres tipos de coloides con diferente forma, consecuencia del plasmón de superficie. El pico máximo para las nanopartículas esféricas se encuentra a los 520 nm, mientras que a los 670 y 730 se encuentran las nano estrellas y los nanotubos respectivamente. Tomado de [50].

Como se mencionó en el capítulo 1.2, el fenómeno de resonancia del plasmón de la superficie en la nanopartícula de oro es debido a la presencia de electrones libres en la superficie metálica, pues al recibir una luz se produce una excitación colectiva, y como consecuencia, una oscilación coherente de los electrones en la interfaz metal dieléctrico. La resonancia del plasmón de superficie se manifiesta diferente a ciertas frecuencias de la luz incidente y transmitidas las cuales están asociadas a un determinado color. Por ejemplo, para las nanopartículas esféricas de oro con un diámetro de 10 nm, el máximo de absorción se encuentra a los 520 nm [13], (ver Figura 1.10).

1.4.2 Microscopía TEM

Con el microscopio electrónico de transmisión (TEM) se pueden obtener imágenes para muestras menores a 100 nm de grosor [46], estas deben ser delgadas debido a que esta técnica utiliza los electrones transmitidos [51], es decir, la imagen recibida sobre la morfología interna es resultado de los electrones que atraviesan la muestra [52]. El diámetro de la partícula que se obtiene a partir de estas imágenes se le conoce como diámetro de Feret[53], [54].

Este microscopio, es un instrumento formado principalmente por un sistema óptico, uno electrónico, una fuente de electrones y detectores [55]. Los electrones provenientes de la fuente son acelerados por una diferencia de potencial entre 80-300 kV [56], los cuales pasarán primero por las lentes condensadoras, lentes intermedias y proyectoras de electrones [55], lentes condensadores y objetivo, bobinas de escaneado, portamuestra, detectores y sistema de vacío [57] (ver Figura 1.11).

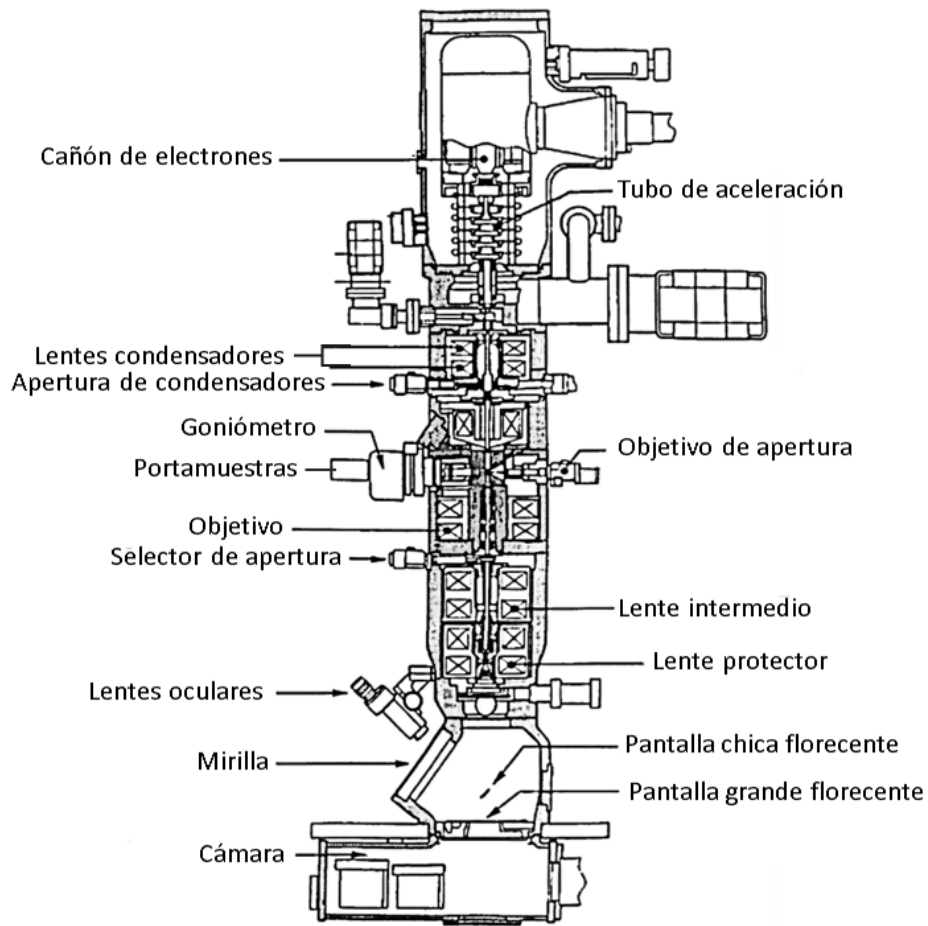


Figura 1.11 Esquema de las partes del microscopio electrónico de transmisión. Imagen tomada de [56], [58] .

1.5 Dispersión dinámica de la luz (DLS)

El radio hidrodinámico de la partícula, que es el tamaño desde el centro de la nanopartícula recubierta hasta su capa de ligando, se puede calcular por medio de la dispersión dinámica de la luz. Este tamaño depende de muchas variables como son el tipo de material, su concentración, la carga superficial, el pH y la temperatura [59].

El tamaño del radio hidrodinámico puede calcularse mediante el uso de un equipo de dispersión dinámica de la luz (DLS, por sus siglas en inglés). El equipo manda un láser polarizado a través de la muestra en solución que posteriormente dispersará la luz. Al pasar

por la muestra, la cual estará en movimiento Browniano, la luz formará un patrón con una densidad de fotones por lo que habrá interferencias en diferentes partes del área y por lo tanto no será homogénea. Las partículas más chicas se difunden más rápido que las grandes.

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta R_H}$$

La ecuación anterior es conocida como la ecuación de Stokes-Einstein, donde D es la constante de difusión ($\frac{m^2}{s}$), k_B es la constante de Boltzman ($\frac{J}{K}$), T la temperatura (K), η la viscosidad del solvente ($Pa\ s$), y R_H el radio equivalente de la esfera (m). Debido a que la ecuación de correlación utilizada para calcular el diámetro requiere de algunos parámetros experimentales antes descritos como la viscosidad y la temperatura del líquido, éstos se deben ingresarse en el equipo de medición [53], [54].

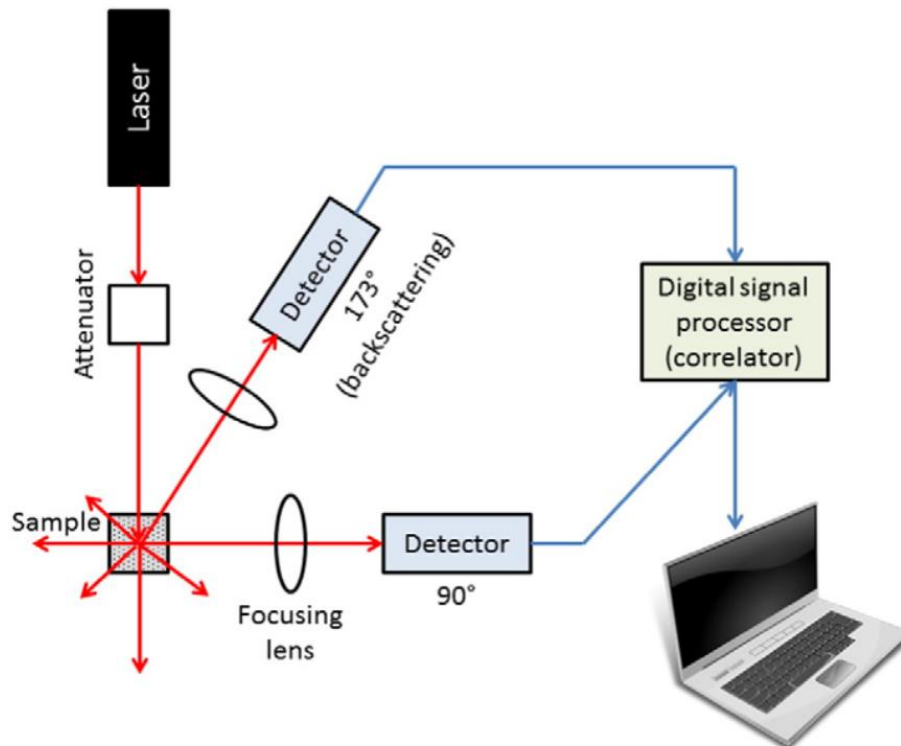


Figura 1.12 El equipo para medición DLS generalmente se compone por un láser, la muestra y los detectores que van a un procesador de correlación. Imagen tomada de [60].

El equipo Zetasizer es un instrumento común para la medición de tamaños en coloides, sin embargo para muestras polidispersas aumentará el error en la medida. Así mismo, como

el equipo toma mediciones de dispersión de luz, se recomienda que las muestras no estén muy concentradas ni sean de alta absorbancia [53], [54].

1.6 Potencial ζ

Las nanopartículas en suspensión están cargadas eléctricamente en su superficie y la medida del potencial ζ resulta importante debido a que proporciona información sobre su estabilidad [61]. La naturaleza de los coloides no es estable para la longitud de onda del LASER utilizado debido a que tienden a aglomerarse, esto ocurre si las interacciones de Van der Waals favorecen la coalescencia, debido a que la repulsión no es suficiente para evitarla. Ambas interacciones dependen mucho de la carga superficial de la nanopartícula y del medio que la rodea [53], [54], [62].

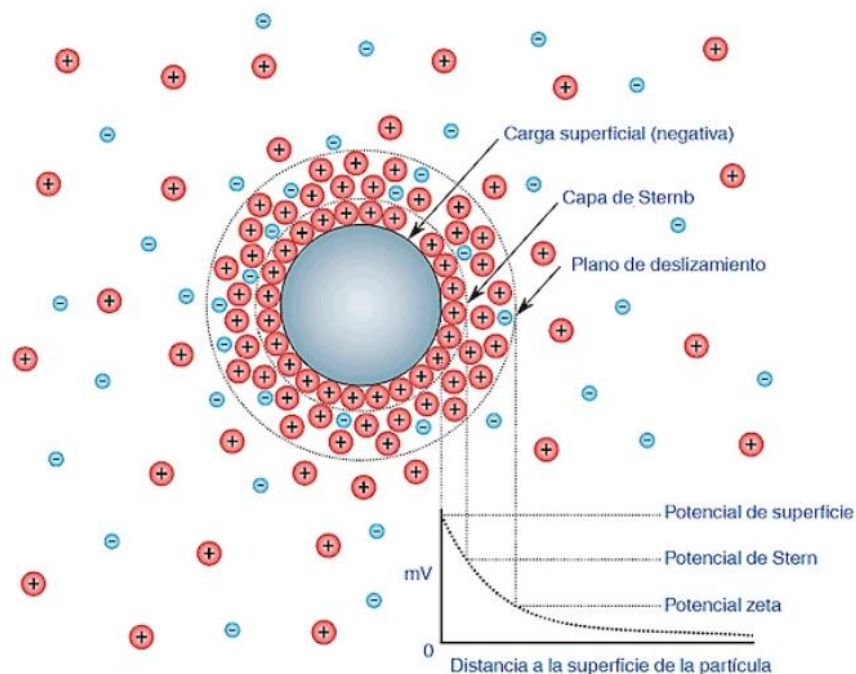


Figura 1.13 Representación del potencial ζ . Diferencia de potencial entre el plano de deslizamiento y la carga superficial. Imagen tomada de [63].

El potencial ζ es el potencial eléctrico que delimita la parte fija de doble capa iónica de la parte móvil, siendo proporcional a la carga de las partículas [61] (ver Figura 1.13). El

potencial electrocinético se mide indirectamente para varios tipos de interfaces, entre estos se encuentra el sólido-acuoso, siendo más fácil la medición para materiales poco solubles. El fenómeno físico a partir de esta medición es el electrocinético en el cual, el sólido (aislante) se mueve con respecto a la solución (con conductividad iónica) en dirección tangencial y a partir de la relación entre la fuerza y el flujo se determina el potencial. Este movimiento no es el mismo para todas las partículas debido a que las más grandes serán más rápidas aún teniendo el mismo potencial [64].

La adsorción depende de la capa superficial de la molécula, por lo que la medición corresponde a la partícula con una capa de solución; por un lado, las partículas no deben ser muy chicas debido a que no dispersarán suficiente luz o las impurezas en la solución podrían ser las medidas en vez de las propias partículas, pero por el otro, no deben ser demasiado grandes para poder evitar la sedimentación. De manera similar, la dispersión no solo depende del tamaño, sino también de la concentración de partículas, por lo que al haber una gran concentración de partículas no habrá una gran dispersión de la luz, así que, es recomendable que la concentración sea baja. Además, se sugiere realizar mediciones para partículas monodispersas debido a que el potencial no puede calcularse en dispersiones para partículas con una forma irregular y más si son de diferentes tamaños [64].

$$\mu = \frac{v}{E}$$

La electroforésis es una técnica adecuada para partículas de diámetros menores a 1 micrómetro y el rango típico para solventes acuosos generalmente está entre -150 mV y +150 mV, pero un potencial cercano a cero indicaría la aglomeración máxima de las nanopartículas [61]. Los electrodos funcionan de tal manera que al existir un campo eléctrico E, la partícula se mueve al electrodo (con carga opuesta) con una velocidad v dependiente del mismo campo eléctrico. Mientras que el campo eléctrico es un cociente entre el voltaje aplicado y la distancia entre los electrodos [64].

Por lo tanto, el potencial es una propiedad de la interfaz y dependerá de la naturaleza de las partículas y de la solución. En nuestro caso, esto es importante mencionarlo debido que al realizar una funcionalización se debe hacer una dilución con AMP, lo que ocasionará un

cambio en el potencial a causa de que este potencial depende no solo de la partícula de oro sino también del medio acuoso [64].

La tasa de agregación depende de la naturaleza, tamaño y potencial de las partículas. Si el potencial es inferior a 10 mV en valor absoluto, se puede decir que los coloides son muy inestables. Como una solución a la agregación es el tratamiento ultrasónico porque éste redispersa las nanopartículas [61], [64].

Por último, la celda está especialmente diseñada para minimizar la polarización del electrodo y permitirá realizar mediciones en soluciones de baja conductividad; sin embargo, los restos de sustancias de muestras medidas anteriormente en las celdas afectan el valor del potencial, así como una mala preparación de la muestra o bien, el vidrio o plástico donde se guarda la muestra[64].

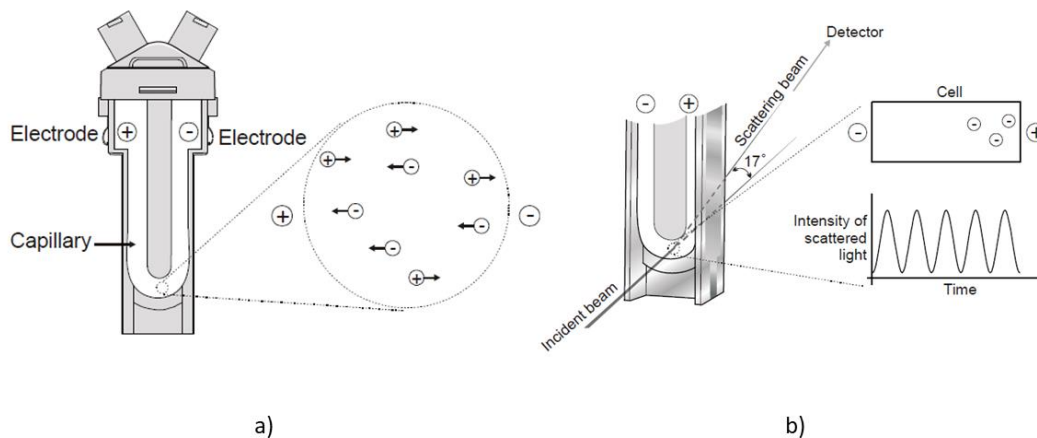


Figura 1.14 a) Celda para medir potencial ζ , en ella se muestran ambos electrodos y el capilar. b) Haz incidente pasando por la muestra y dispersándolo. Imagen tomada de [65].

En los zetámetros se coloca directamente la muestra en una celda para posteriormente medir el valor del potencial. Durante el proceso de medición, se le aplica un campo eléctrico automatizado para hacer los cálculos correspondientes y finalmente el programa indicará si la muestra es o no adecuada para la medición[64]. Estos cálculos se hacen siguiendo la ecuación de Smoluchowski:

$$\zeta = \frac{\mu \eta}{\varepsilon}$$

Donde ζ es el potencial (mV), μ la movilidad electroforética $\left(\frac{m^2}{Vs}\right)$, η la viscosidad del fluido $\left(\frac{m^2}{v}\right)$ y ε la constante dieléctrica $\left(\frac{F}{m}\right)$.

1.7 Potencial de hidrógeno (pH)

Desde 1810, Humphry Davy presentó la hipótesis de que el hidrógeno se encuentra en todos los ácidos confirmada más tarde por Barón Justus von Liebig. De acuerdo con Bronsted en 1923, los ácidos son sustancias capaces de ceder iones de hidrógeno, mientras que las bases los toman; sin embargo, la teoría de Bronsted-Lowry no clasifica a la sustancia por sí misma como ácida o básica, sino que depende de otra sustancia con la cuál la compare [66].

En 1924, Kaj Ulrik Linderstrom y Sorensen definieron el pH:

$$pH = -\lg aH$$

Donde a era la actividad relativa, teniendo así que el pH es el logaritmo negativo de la actividad (concentración efectiva) del ion de hidrógeno [66].

El pH-metro es el instrumento con el cuál se mide el pH. Este básicamente consta de un electrodo, cuya función es variar sus propiedades eléctricas en función de las concentraciones de H^+ , conectado a un medidor.

$$pH = -\log[H^+]$$

De esta manera se determina la concentración de los iones de hidrógeno que están en un medio de disolución [66].

En cuanto a su escala, un pH de 7 correspondería a la neutralidad. Por lo que la acidez sería menor a ese valor debido a una mayor actividad del H^+ , por el contrario, la alcalinidad correspondería a valores arriba de 7 ya que habrá menos actividad del H^+ [66].

1.8 Tiolación en sistemas coloidales de nanopartículas de oro

Un grupo funcional, dentro de la química orgánica, se refiere al átomo o conjunto de átomos que tienen estructura y propiedades que caracterizan a los compuestos orgánicos. Por ejemplo, en los fármacos, estos son quienes determinan sus propiedades químicas y en la mayoría, estos grupos funcionales están compuestos de carbono e hidrógeno [48].

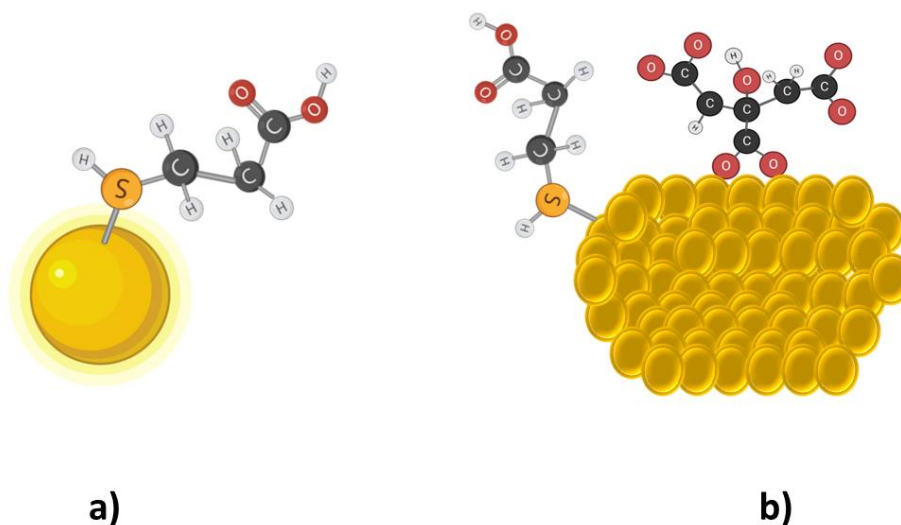


Figura 1.15 Esquema ilustrativo de la nanopartícula con AMP para: a) ablación láser, b) sintetizada por método Turkevich. Imagen realizada en Biorender.

El tiol se caracteriza por ser un compuesto que tiene como grupo funcional el mercapto, el cual es la unión de un átomo de azufre con un átomo de hidrógeno (-SH) por lo que también se conoce como grupo sulfhidrilo, además debido a la presencia del azufre, el grupo tiol es altamente reactivo la superficie de oro ya sea en bulto, en película delgada o en forma de nanopartículas. Por otro lado, el grupo funcional está unido a una cadena carbonada por ello es muy útil para procesos químicos y biológicos [67]. Desde el año 1993, Mulvaney y Giersig[68] investigaron por primera vez la estabilidad de las nanopartículas de oro usando tioles ya que éstas generalmente no son estables debido a que tienden a sufrir agregación y si eso ocurre pueden llegar a precipitarse, es por eso que al estar en presencia de algún tiol estas

se recubren evitando la agregación [69]. Como consecuencia, los tioles también se utilizan como estabilizadores protegiendo a las nanopartículas de precipitación. Algunas aplicaciones de los compuestos tiolados son la fabricación de electrodos a partir de monocapas autoensambladas y biosensado [70].

El compuesto tiolado usado en esta tesis es el ácido mercaptopropiónico el cual contiene dos grupos funcionales, el tiol (R-SH) y el carboxílico (R-COOH) por lo que su uso es apropiado para los biosensores, usados para la detección de analitos. Por un lado, el grupo tiol es afín para adsorberse a la superficie del oro y por el otro, el carboxilato da los sitios de enlace para el biorreceptor siendo conveniente para modificarse con biomoléculas [12], [71]. Debido a ello esta molécula será utilizada para estudiar la funcionalización por tiolación en las sintetizadas por diferentes métodos, sin embargo, el modo de funcionalización es distinto en ambos casos.

Capítulo 2

2 Metodología

En este capítulo se describirá la metodología que se utilizó para el estudio experimental de la síntesis y funcionalización de nanopartículas de oro con un compuesto tiolado. En la Figura 2.1, se muestra una representación esquemática de las fases en las que fue dividido el trabajo experimental.

Tabla 2.1.
Métodos de caracterización utilizados para estudiar diferentes propiedades de las AuNPs.

Método de caracterización	Propiedad medida	Laboratorio
Microscopía TEM	Geometría y distribución de tamaños.	Laboratorio Central de Microscopia del IF, UNAM.
Espectroscopía UV-Vis	Espectro de absorbancia relacionado con la respuesta plasmónica de las nanopartículas.	Laboratorio Universitario de caracterización espectroscópica (LUCE) del ICAT, UNAM. Laboratorio de Fotofísica y Películas delgadas del ICAT, UNAM
Dispersión dinámica de luz (DLS)	Tamaño de la nanopartícula y la primera corona de solvente que lo rodea. Distribución de tamaño de la nanopartícula solvatada.	Laboratorio Universitario de Nanotecnología Ambiental (LUNA) del ICAT, UNAM.
Potencial ζ	Estabilidad coloidal.	Laboratorio Universitario de Nanotecnología Ambiental (LUNA) del ICAT, UNAM.

La primera etapa corresponde con la síntesis de las nanopartículas de oro, la cual se realizó por dos métodos. El primero fue por reducción química de una sal de oro (HAuCl_4) usando dos agentes reductores ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ y NaBH_4) hasta obtener Au^0 , mientras que para el segundo método se utilizó ablación láser en líquidos.

Una vez sintetizados ambos coloides, estos fueron caracterizados por: microscopía electrónica de transmisión (TEM), espectroscopía UV-Vis, DLS y potencial ζ , con el fin de conocer la distribución de tamaño, banda plasmónica y estabilidad coloidal para cada método. En la Tabla 2.1, se presenta la caracterización, su utilidad en el contexto de esta tesis y el laboratorio en donde se llevó a cabo la medición.

Para la segunda etapa del experimento se realizó la funcionalización con ácido mercaptopropiónico (su fórmula química se muestra en la Figura 2.2), y posteriormente a estas muestras se les hicieron las mismas mediciones de caracterización con las técnicas mencionadas anteriormente (ver la Figura 2.1).

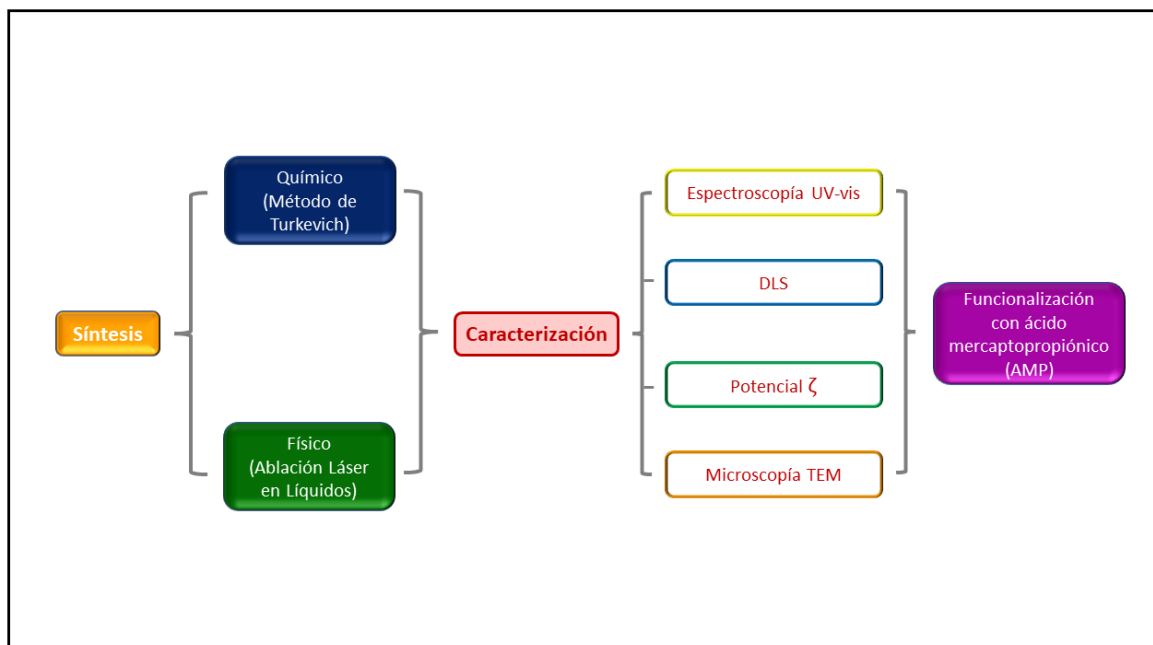


Figura 2.1 Representación esquemática de la metodología experimental utilizada. Al término de la funcionalización con AMP, los coloides fueron caracterizados por todas las técnicas mencionadas.

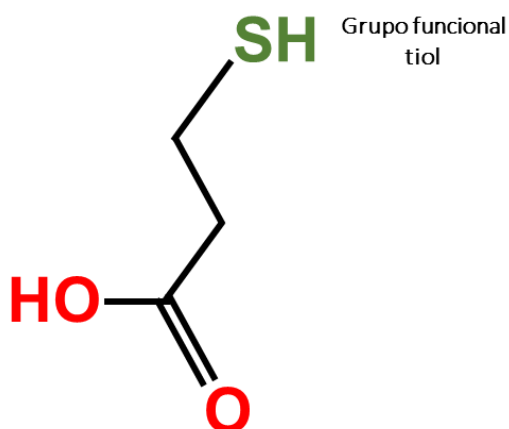


Figura 2.2 Estructura del ácido mercaptopropiónico. El grupo funcional tiol (azufre e hidrógeno) es químicamente afín a la superficie del oro. Esquema adaptado de [72].

A continuación, se presenta de forma detallada el desarrollo para cada tipo de síntesis, las caracterizaciones y la funcionalización.

2.1 Síntesis de nanopartículas de oro coloidales

2.1.1 Síntesis por método químico

Las nanopartículas fabricadas por reducción química se hicieron en agua destilada (con pH 6). Para este proceso se utilizó ácido tetracloroaúrico HAuCl_4 (Sigma Aldrich) como agente precursor, el cual contiene el oro que nos interesa reducir. Como agentes reductores fueron usados, citrato trisódico $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ (Sigma Aldrich), y borohidruro de sodio NaBH_4 (Sigma Aldrich). Estos reactivos fueron utilizados tal como se adquirieron, es decir, no se utilizó otro proceso de purificación o tratamiento.

Las soluciones para la síntesis se prepararon de manera separada por cada reactivo, estas se hicieron en vasos de precipitado. Debido a que éstas se compran granuladas, las mediciones de gramaje se realizaron en una balanza analítica con resolución de diezmilésimas de gramo.

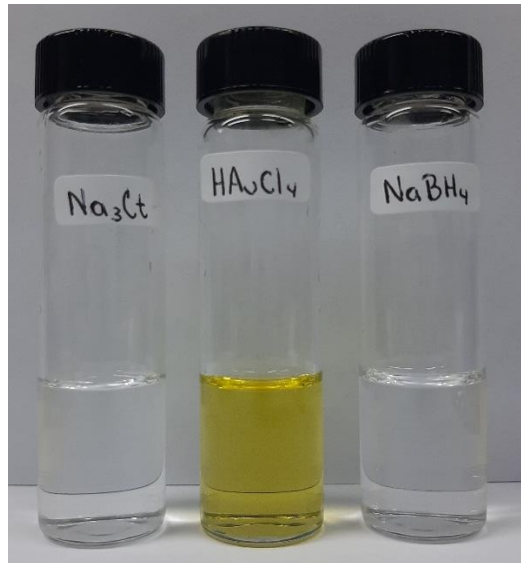


Figura 2.3 En la imagen se muestran los viales de izquierda a derecha con las diluciones del citrato de sodio, sal de oro y borohidruro de sodio.

Para la primera solución, se midieron 0.0580 ± 0.0002 g de citrato de sodio y posteriormente, esta cantidad se aforó a 10.00 ± 0.25 mL con agua destilada a temperatura ambiente. Esta solución se etiquetó con el nombre de agente reductor orgánico.

Por otro lado, se pesó 0.0495 ± 0.0002 g de HAuCl_4 y se aforó a 10.00 ± 0.25 mL con agua destilada a temperatura ambiente. Al pesar el reactivo de la sal de oro se tuvo el cuidado de que este proceso de medición se hiciera en el menor tiempo posible, debido a que el HAuCl_4 se hidroliza al contacto con el aire. Si el reactivo absorbe agua del ambiente, tendríamos mayor error en la medición de la masa, debido a que habría menor cantidad del reactivo de la que marcaría la balanza. Esta solución se etiquetó con el nombre de sal de oro y al ser sensible a la luz, se guardó en un matraz color ámbar y se recubrió con papel aluminio.

El último reactivo, al igual que la solución de sal de oro se hidroliza con rapidez por lo que se realizó la medición de su masa en el menor tiempo posible, para este caso se pesaron 0.0092 ± 0.0002 g de NaBH_4 . Posteriormente, esta cantidad se aforó a 10 mL con agua destilada a temperatura menor a la ambiental (agua en refrigeración) y se etiquetó con el nombre de agente reductor inorgánico. Por último, al tener los reactivos preparados como

soluciones, se prosiguió a realizar la síntesis de las nanopartículas de oro. La metodología de síntesis se muestra de forma esquemática en la Figura 2.4.

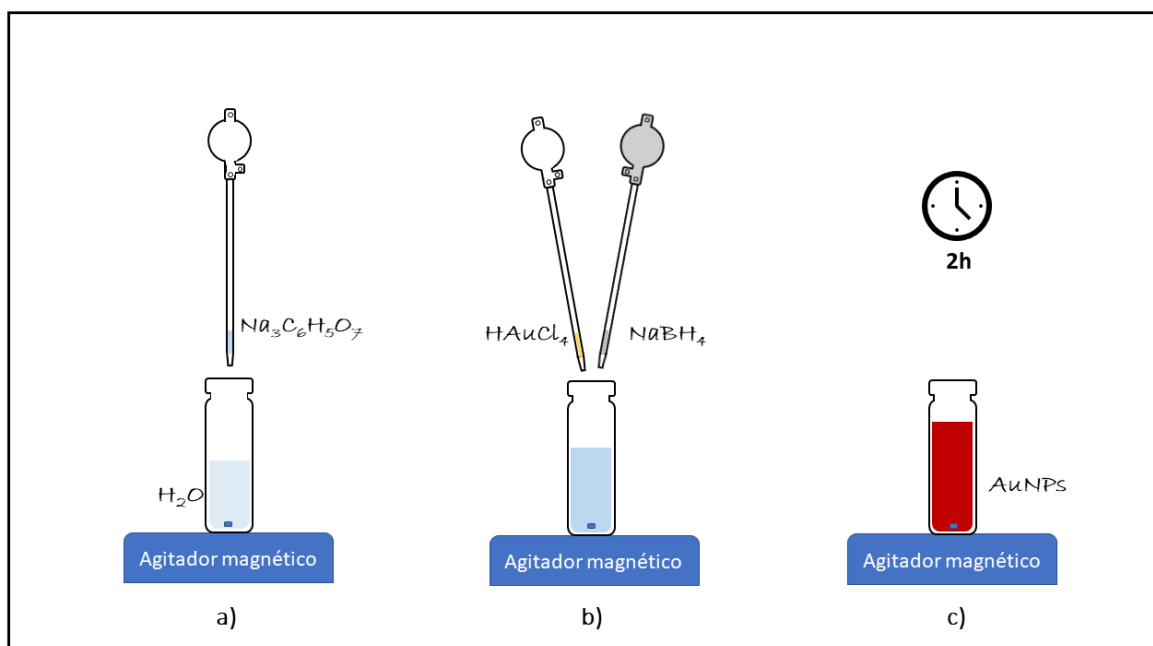


Figura 2.4 Representación de la síntesis de nanopartículas de oro por el método Turkevich. a) Con la pipeta se agrega $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ al vial con H_2O , b) posteriormente, se agregan en el mismo instante HAuCl_4 y NaBH_4 , c) por último se deja la solución en agitación por 2 h.

Sobre un agitador magnético de la marca BOSCO se puso un vial con capacidad de 20 mL. A éste se le vertió 8.5 ± 0.1 mL de agua destilada con una pipeta de capacidad de 10 mL y se añadieron 0.5 ± 0.01 mL del agente reductor orgánico con una de capacidad de 1 mL, Figura 2.4 a. Posteriormente, a esta solución se le agregaron 0.5 ± 0.01 mL de sal de oro y 0.5 ± 0.01 mL de la solución agente reductor inorgánico. La incorporación entre ambas soluciones tuvo un tiempo menor a 5 segundos, Figura 2.4 b. La reacción estuvo en agitación vigorosa a temperatura ambiente, mediante el agitador magnético, durante las siguientes 2 horas, Figura 2.4 c.

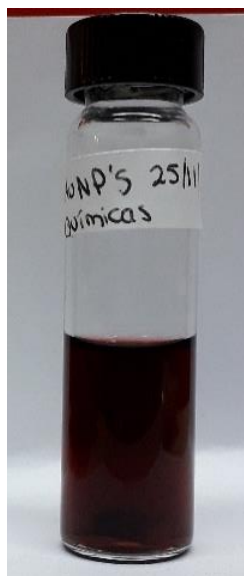


Figura 2.5 Apariencia física de los coloides obtenidos por método químico después de dos horas de agitación mostrando una coloración rojo rubí oscuro.

Al finalizar la síntesis se obtuvo una solución de color rojo oscuro. El color es la primera evidencia de la presencia de nanopartículas de oro ya que este color es característico de esta reacción. En la Figura 2.5, se muestra la apariencia típica de uno de estos coloides, la coloración rojo rubí es representativa de este tipo de coloides de nanopartículas de oro.

2.1.2 Caracterización "*in situ*" de síntesis química mediante espectroscopía UV-Vis

Con el objetivo de estudiar la formación de nanopartículas producidas por síntesis química en función del tiempo, se utilizó un montaje experimental para medir su espectro de absorción. Esta caracterización tuvo como objetivo comprender de mejor manera la formación de las nanopartículas durante el proceso de síntesis.

El arreglo experimental para la caracterización *in situ* por UV-Vis se muestra en la siguiente imagen (Figura 2.6). Para esta caracterización se utilizó una fuente de luz halógena de deuterio UV-VIS-NIR marca Ocean Optics modelo DH-2000-BAL, la cual trabaja en el rango

de 210-800 nm. La luz viaja a través de una fibra óptica, después pasa por la celda y la luz transmitida va hacia a una lente y posteriormente por una fibra óptica conectada al espectrómetro UV-Vis Ocean Optics. Los datos en función del tiempo se recogieron en un programa al usar el programa de la misma marca para su posterior análisis. La celda con la muestra en agitación se colocó sobre un agitador magnético.

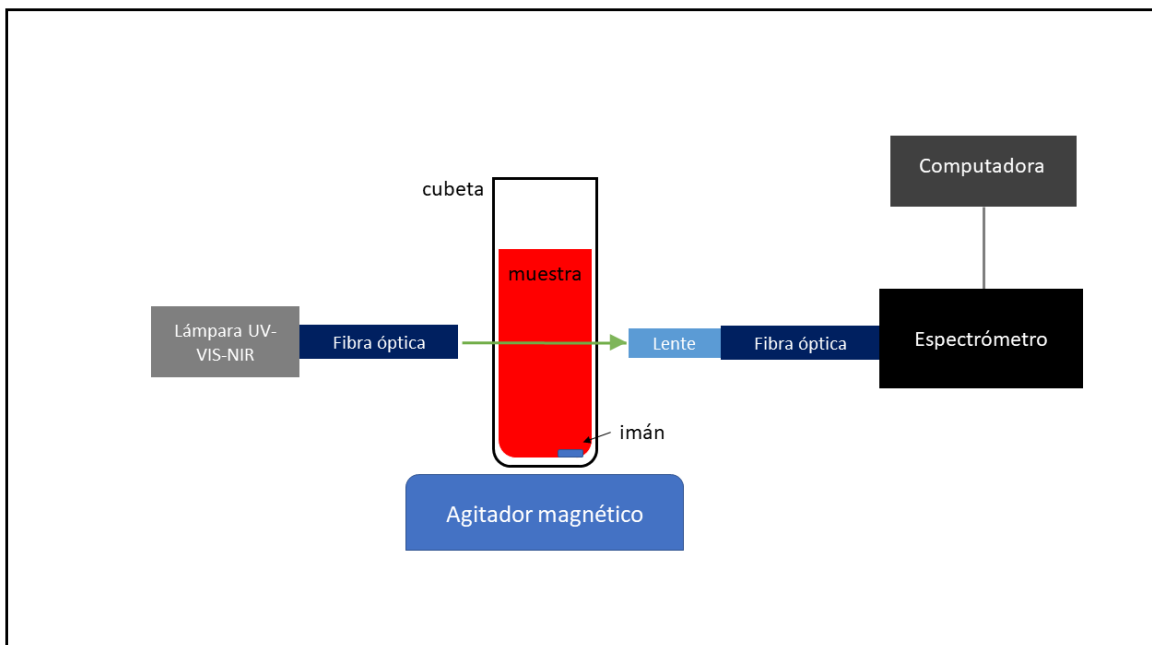


Figura 2.6 Representación esquemática del montaje experimental para la síntesis y caracterización “*in situ*” por UV-Vis de nanopartículas de oro por el método Turkevich.

El procedimiento para la síntesis fue el similar al del capítulo 2.1.1, sin embargo, se modificó el volumen generado del coloide de nanopartículas de oro debido a que la celda era más pequeña que el vial, idónea para mediciones por UV-Vis. Las proporciones entre los reactivos se mantuvieron entre sí y se ajustaron para obtener el volumen final menor a 4 mL, capacidad de la cubeta de UV-Vis y al ser estas cantidades con resoluciones de centilitros de líquido, se utilizó una micropipeta en lugar de una pipeta como en la síntesis original.

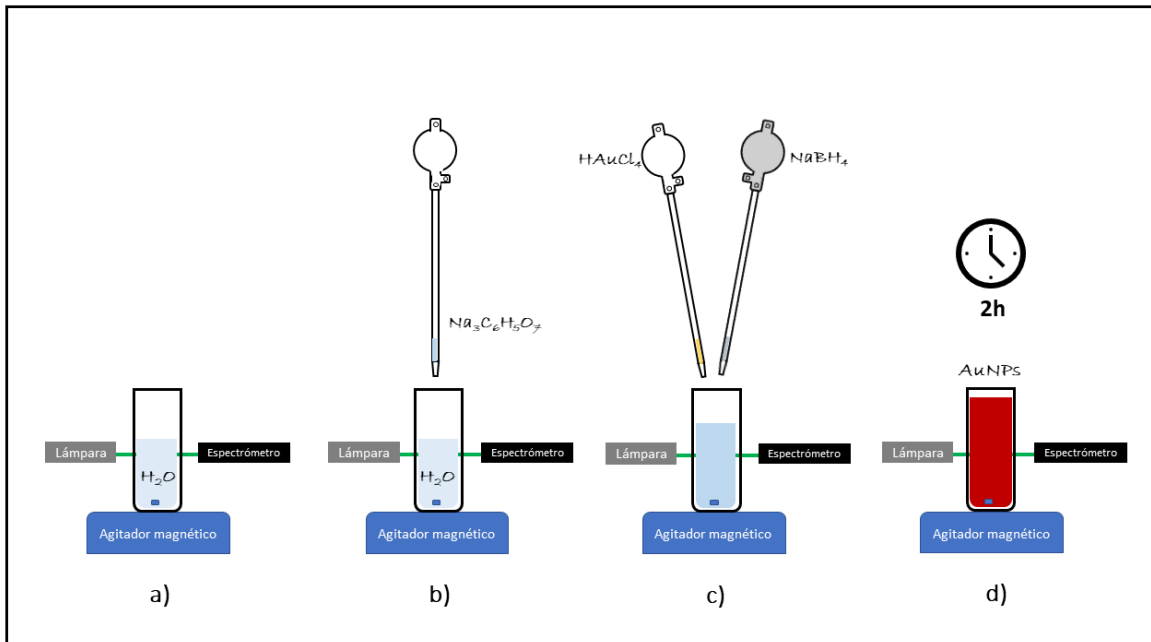


Figura 2.7 Representación de la síntesis y caracterización “*in situ*” por UV-Vis de nanopartículas de oro por el método Turkevich. a) Se obtiene una línea base para la medición de UV-Vis al medir el espectro del agua destilada. b) Se realiza la medición UV-Vis con agua y citrato de sodio. c) Se añade la sal de oro y el borohidruro de sodio, continúa la medición UV-Vis. d) La medición de UV-Vis continúa durante las 2 horas siguientes.

En la celda, colocada previamente sobre el agitador magnético y entre los instrumentos de medición para el UV-Vis, se colocó 3.23 ± 0.01 mL de agua destilada a temperatura ambiente (Figura 2.6 a), y se añadió 0.190 ± 0.001 mL de agente reductor orgánico, (Figura 2.6 b). Posteriormente, se agregó 0.190 ± 0.001 mL de sal de oro y 0.190 ± 0.001 mL del agente reductor inorgánico (Figura 2.6 c). Finalmente, la reacción estuvo en agitación vigorosa durante 2 horas a temperatura ambiente (Figura 2.6 d). Durante toda la síntesis se tomaron mediciones del espectro UV-Vis cada segundo y los datos se guardaron como función del tiempo.

2.2 Síntesis por método físico: Ablación láser en líquidos

Para este segundo método de fabricación, se utilizó un blanco de oro el cual consiste en un cilindro de oro de 6 mm de diámetro y 6 mm de altura adquirido de Sigma Aldrich, con una

pureza de 99.99%. Las nanopartículas de oro se obtuvieron por medio de un bombardeo de energía mediante un plasma formado al enfocar el haz de un LASER pulsado (nanosegundos) al blanco de oro inmerso en agua destilada a temperatura ambiente.

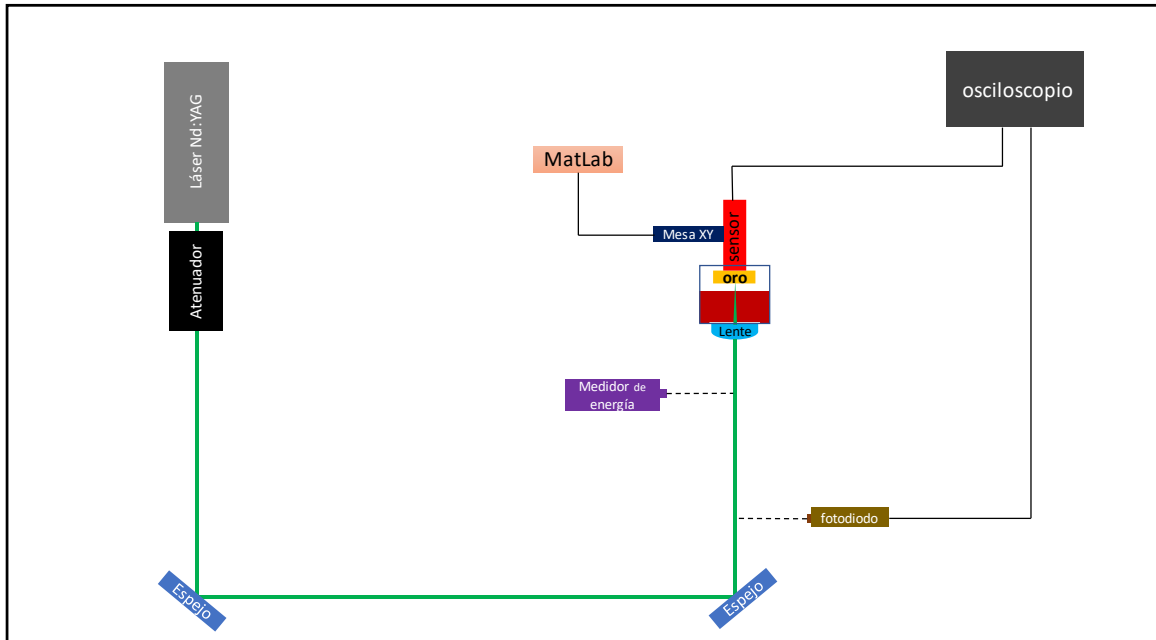


Figura 2.8 Representación esquemática del montaje experimental para la síntesis de los coloides de AuNPs por ablación láser.

El arreglo experimental se muestra (ver la 2.8) de forma esquemática y (ver la Figura 2.9) en fotografía. Se montó sobre una mesa óptica Newport, la fuente de energía para generar el plasma. Fue un LASER modelo SL III-10 (1 en la Figura 2.9) con una frecuencia de 10 Hz a 250 μ s, con longitud de onda de 1064 nm y voltaje 1.30 kV. La luz del LASER se monitoreó en cada momento por un fotodiodo conectado a un osciloscopio digital (8 en la Figura 2.9) de la marca Tektronix Digital, modelo Phosphor Oscilloscope TDS5054B.

El haz de luz saliente al LASER Ekspla (1 de la Figura 2.9), pasó por un atenuador (2 de la Figura 2.9), el cual se usó para disminuir la energía incidente al blanco y mantenerla en 60 mJ. Este haz se desvió al pasar por un espejo NB1-K14 (4 Figura 2.9) para dirigirlo hacia el blanco y fue enfocado con una lente convergente (5 de la Figura 2.9) de distancia focal de 60 mm ubicada a 58 mm del blanco de oro (6 en la Figura 2.9).

El blanco de oro se pegó a un piezoeléctrico tipo PZT conectado a su vez al osciloscopio. Lo anterior para que la señal medida en el piezoeléctrico sirviera como referencia de que el haz LASER tenía una incidencia óptima en el blanco (señal fotoacústica). Este piezoeléctrico se colocó sobre un poste que a su vez se encontraba conectado a dos motores micrométricos THOR-LABS (7 en la Figura 2.9). El uso de los motores sirvió para mover el blanco durante la ablación, con el objetivo de evitar la formación de cráteres que modificaran la distribución de energía durante la ablación, lo que sucede cuando se incide en el mismo punto durante la ablación. La ablación del blanco se realizó sobre el área de una cuadrícula de 4 x 4 mm. El blanco se colocó dentro de una cubeta fabricada con vidrio de portaobjetos marca Corning, para que en ella se depositen las nanopartículas de oro en agua. Se hicieron barridos de 50 líneas por cuadrícula.

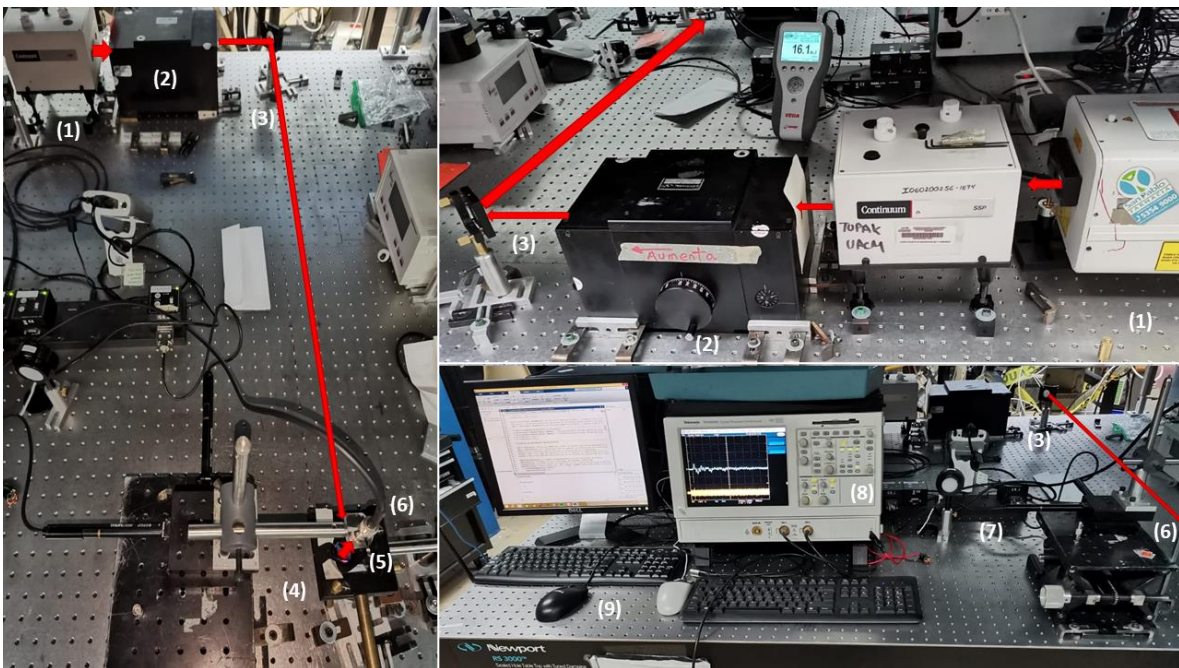


Figura 2.9 Arreglo experimental usado para la ablación láser: (1) LASER Ekspla , (2) Atenuador , (3) Espejo para dirigir el haz al arreglo de espejo y lente (4) espejo para dirigir hacia el lente, (5) lente, (6) blanco conectado a un piezoeléctrico), la cubeta de ablación se coloca después del lente y de forma que el blanco quede sumergido parcialmente en el líquido de la cubeta,(7) mesas con motores de movimiento , (8) Osciloscopio digital, (9) Computadora para controlar las mesas de movimiento.

La síntesis se llevó a cabo durante 4000 pulsos lo que implica un tiempo aproximado de 7 minutos y 30 segundos. Una vez terminada la síntesis se vació el coloide obtenido de la cubeta en viales de vidrio para su almacenamiento y posterior caracterización. En la Figura 2.10, se muestra un coloide obtenido por síntesis química (izquierda) y uno obtenido por ablación láser (derecha). En primera instancia, se observa una diferencia en los colores de estos coloides que podría estar relacionada con diferentes distribuciones de tamaños de las nanopartículas obtenidas por los métodos, así mismo por las concentraciones que tienen los coloides.

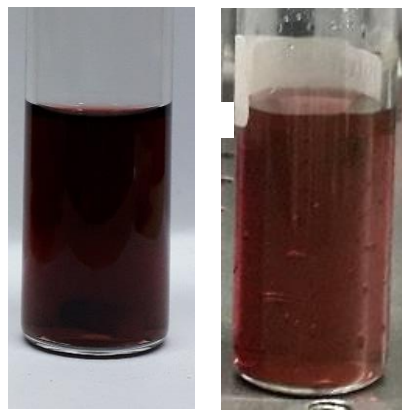


Figura 2.10 El vial izquierdo muestra el coloide fabricado por método químico y el derecho por ablación láser.

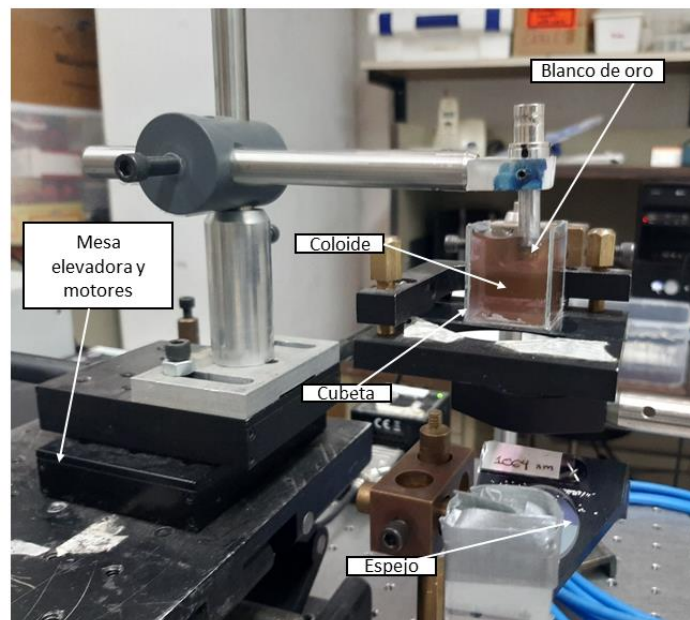


Figura 2.11 Imagen tomada durante la síntesis del coloide de oro por ablación láser.

Tabla 2.2.

Descripción utilizada durante síntesis de los coloides de nanopartículas por ablación láser.

Metal para irradiar	Oro (99.99% pureza)
Tipo del líquido	Agua
Cantidad de líquido	14 mL
Energía de salida del pulso láser	413 mJ
Energía de llegada al blanco	60 mJ
Longitud de onda del láser	1064 nm
Frecuencia de repetición	10 Hz
Número de pulsos	4000 pulsos
Tiempo aproximado	7 min y 30 segundos

2.3 Caracterización de los coloides

2.3.1 Microscopía TEM

El equipo Microscopio Electrónico de Transmisión JEM2010 FEG, del laboratorio de microscopía del IF-UNAM fue el utilizado para conocer estadísticamente el tamaño de cada nanopartícula. Las muestras que se tomaron para estas mediciones fueron de una gota tomada con la micropipeta y puestas sobre una rejilla para microscopía TEM. Las muestras fueron capturadas desde un día antes para que se adhirieran a la rejilla. Después, las rejillas con las muestras depositadas fueron guardadas en un porta-rejillas. Durante la medición las muestras fueron enfocadas y se obtuvieron imágenes en las que se observan nanopartículas de oro. Estas, posteriormente, fueron analizadas con el programa Image J, el cual se utilizó para hacer un promedio del diámetro de las nanopartículas.

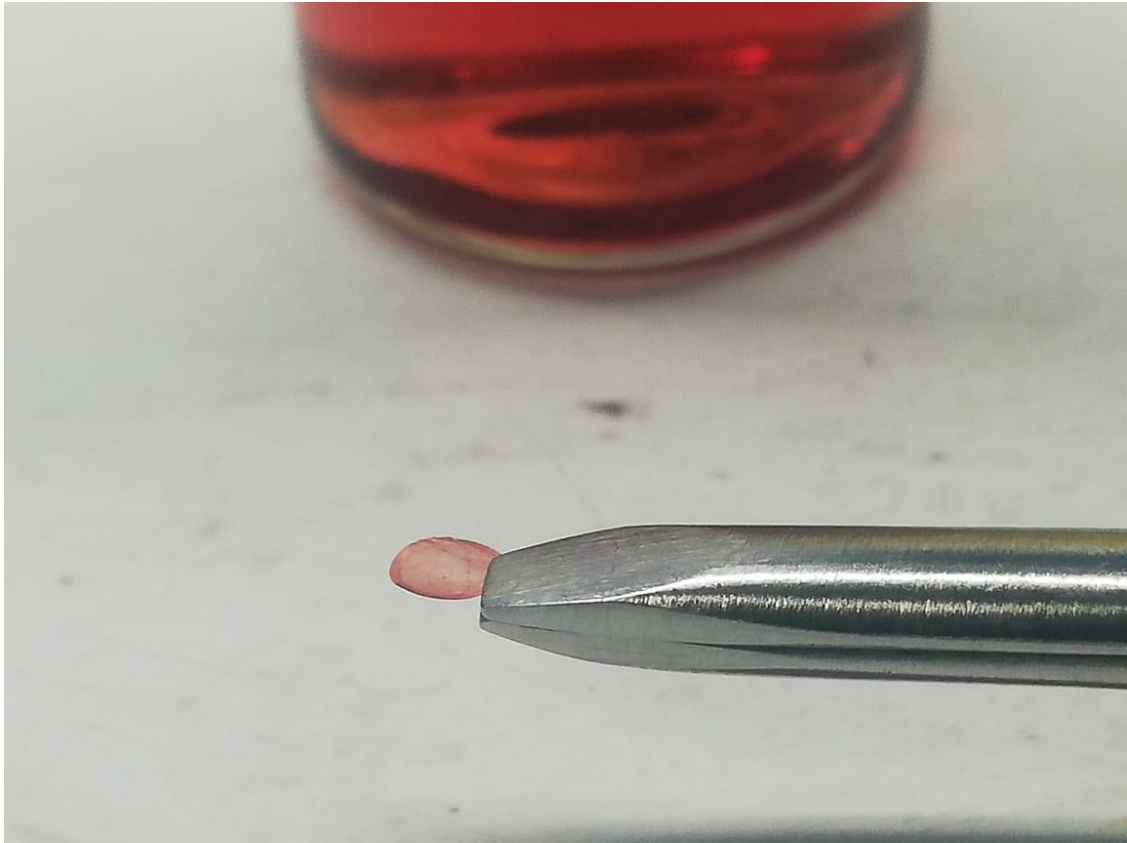


Figura 2.12 Gota de coloide de AuNPs sobre una oblea, lista para visualizarlas en el Microscopio Electrónico de Transmisión (JEOL 2010 FE-TEM).

2.3.2 Espectroscopía UV-Vis “*ex situ*”

Para la espectroscopía UV-Vis “*ex situ*” se ocupó el espectrofotómetro Cary 5000 UV-VIS-NIR spectrophotometer, en el laboratorio LUCE en el ICAT UNAM, el cuál trabaja en un rango fotométrico de 175-3,300 nm utilizando el aditamento para líquidos. Para los coloides obtenidos se midió en el intervalo de 200 a 800 nm.

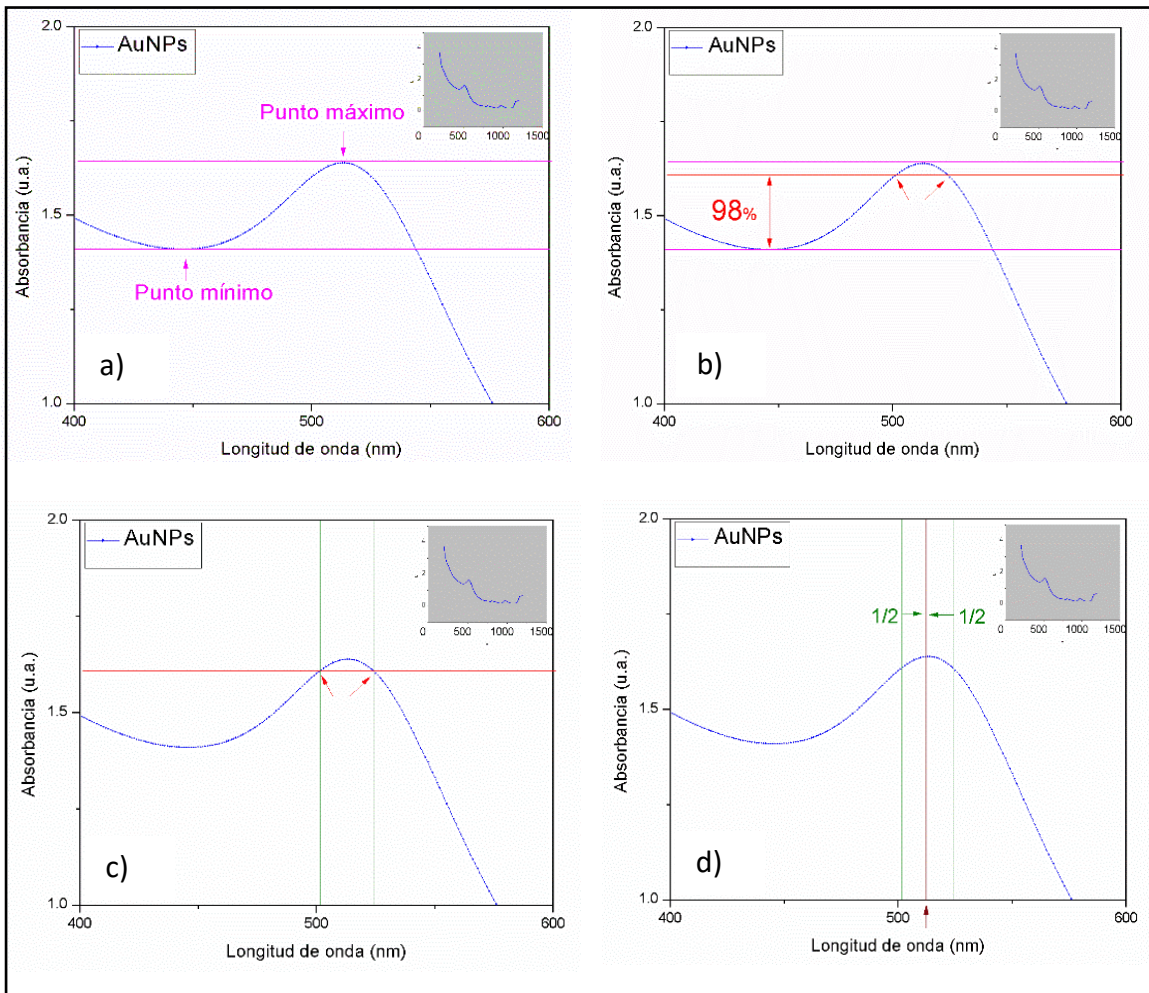


Figura 2.13 Ejemplo de gráficas obtenidas en OriginPro. Proceso para encontrar la longitud de onda del plasmón con la banda del plasmón optimizada al 98%. a) Punto mínimo, máximo y al 98% en la absorbancia. En los recuadros grises se muestran las curvas de absorción en el rango de longitud de onda completa.

Antes de realizar las mediciones se realizó previamente un registro de la línea base solo con agua destilada. Posteriormente, se capturó la longitud de onda al pasar la luz por cada una de las muestras con el equipo de Cary y se registraron los datos de absorbancia y longitud de onda que después fueron graficados en el programa Origin Pro. Para el análisis de la banda de absorción se tomó en cuenta el intervalo de 400 a 600 nm donde se observa la banda de absorción característica de las nanopartículas de oro esféricas.

Se analizó la curva de absorbancia para cada una de las muestras de coloides sintetizados utilizando el programa de OriginPro. En el análisis, se ubicó el valor al 98%

de la banda de absorción, y se hizo un promedio para encontrar la longitud de onda del plasmón. Es decir, se escalaron los puntos mínimos y máximos de la absorbancia en la gráfica a 0 y 100%, y se encontraron dos puntos al 98% para finalmente hacer un promedio entre ellos. Con esta metodología se obtuvo el valor de longitud de onda central de la banda de absorción, relacionada con el comportamiento plasmónico de las nanopartículas coloidales. Esta misma metodología fue usada para estudiar los coloides funcionalizados. En la Figura 2.13 se ejemplifica este procedimiento.

2.3.3 Mediciones de DLS y Potencial ζ

Las mediciones de DLS y Potencial ζ se realizaron en el laboratorio LUNA en el ICAT UNAM, con el equipo ZetaSizer Nano 90. Este equipo puede realizar mediciones entre 1 nm - 3 μm para DLS. Estas mediciones sirvieron para conocer el radio hidrodinámico y el potencial de la partícula.

Las muestras de coloides para los registros de DLS se colocaron en una cubeta DTS0012, mientras que para las mediciones del potencial ζ la celda electroforética DTS1060. En ellas se colocó entre 1 y 1.5 mL de disolución. En el caso de que las muestras estén muy concentradas el equipo mandará un aviso y se deberán de hacer varias diluciones.

Todas las mediciones utilizaron como medio dispersante el agua destilada, se realizaron a temperatura controlada de 25.0 C, tasa de conteo a 10 kcps (kilo cuentas por segundo), índice de dispersión menor a 0.4 C (coeficiente de variación) y un tiempo de equilibrio de 120 segundos, importante para hacer el análisis estadístico en el programa con el que opera el equipo.

2.4 Funcionalización

La segunda parte del experimento fue la funcionalización de las nanopartículas de oro con AMP a distintas molaridades tanto para las nanopartículas fabricadas por métodos químicos como físicos.

La concentración inicial del AMP es de 11.16 M (molar), por lo que se hicieron distintas diluciones en agua destilada para alcanzar las molaridades específicas de 0.005, 0.01, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08 y 0.10 mM, que son las que se ocuparon para su caracterización.

La primera dilución se hizo para llegar a una concentración de 2 mM. Por lo que con una micropipeta de marca Mettler Toledo, se midieron 17.2 μ L de AMP concentrada a 11.16 M se aforó a 100 mL con agua desionizada. La concentración buscada era mayor a la obtenida, por lo que se prosiguió a realizar una segunda dilución para obtener una concentración de 0.08 mM. Para esta concentración, se tomaron 4 mL de AMP anteriormente concentrada a 2 mM con la micropipeta y se aforó en un frasco a 100 mL de agua desionizada.

Debido a que la concentración cambiará al agregar las Au NP's, en un vial con 5 mL de nanopartículas de oro hechas por método químico se les agregó 5 mL de AMP con concentración de 0.08 mM, llegando a obtener finalmente las Au NP's con una concentración de 0.04 mM.



Figura 2.14 Coloides de oro sintetizados por ablación y funcionalizados por AMP a distintas molaridades.

Se repitió el proceso para obtener la concentración de 0.02 mM. En un vial, se tomaron 2.5 mL de AMP concentrada a 0.08 mM y 2.5 mL de agua destilada, por lo que resultaron 5 mL AMP a una concentración de 0.04 mM que a su vez al agregarle 5 mL de nanopartículas de oro

finalmente se obtuvieron 10 mL de nanopartículas de oro funcionalizadas con AMP a 0.02 mM.

Así mismo, se funcionalizaron 10 mL de nanopartículas para concentraciones 0.005, 0.01, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08 y 0.10 mM de AMP. Al realizar la funcionalización, cada muestra se mantuvo por 60 minutos en la parrilla de agitación magnética con agitación vigorosa. Los viales de la Figura 2.14 y 2.15 muestran la apariencia de coloides de nanopartículas de oro funcionalizados por ablación láser y por método químico, respectivamente.

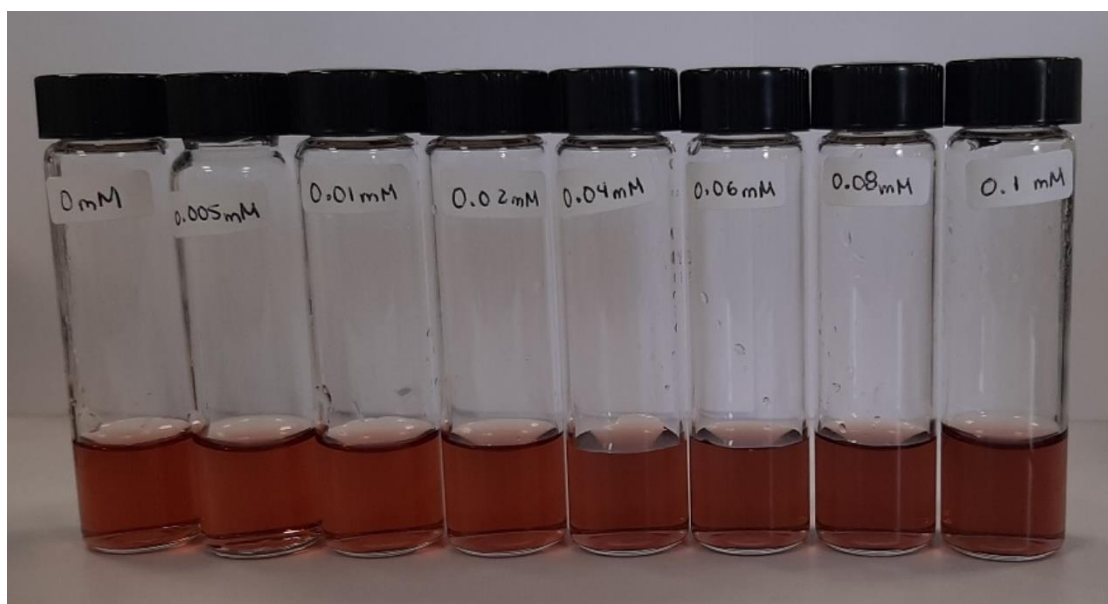


Figura 2.15 Coloides de oro sintetizados por el método Turkevich y funcionalizados por AMP a distintas molaridades.

2.5 Caracterización de las nanopartículas funcionalizadas

Las nanopartículas de oro después de ser funcionalizadas fueron caracterizadas con los mismos métodos y equipos mencionados en la sección 2.2, las cuales fueron, microscopía TEM para el radio de la nanopartícula, espectroscopia UV-Vis (Figura 2.16) para encontrar la longitud de onda del plasmón, mediciones de DLS para el radio hidrodinámico de partícula y Potencial ζ para ver su estabilidad . Esto con el fin de analizar las principales diferencias en la funcionalización de nanopartículas de oro obtenidas por síntesis química y por ablación láser.

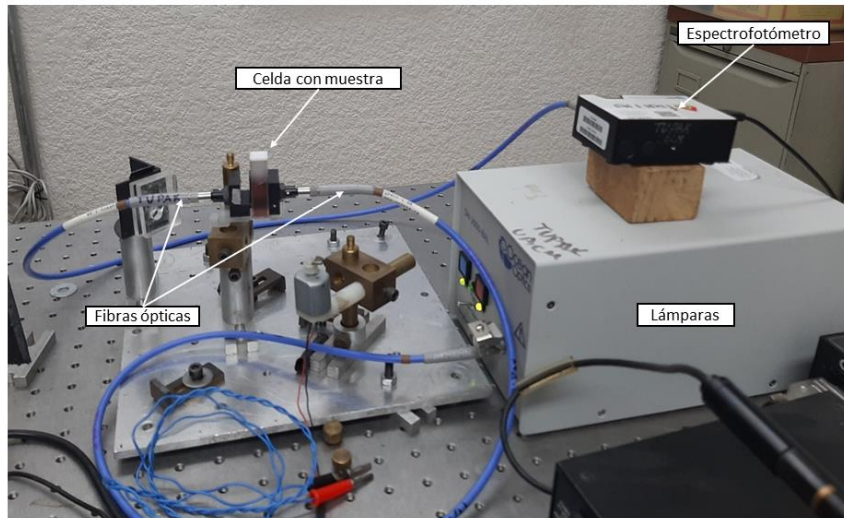


Figura 2.16 Montaje experimental para la caracterización UV-Vis ex situ para los coloides de oro.

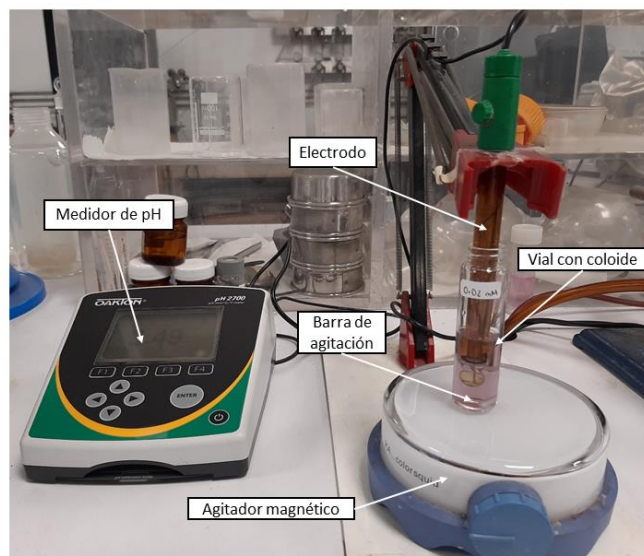


Figura 2.17 Montaje experimental para la caracterización del potencial de hidrógeno (pH). Imagen tomada en el LUCE.

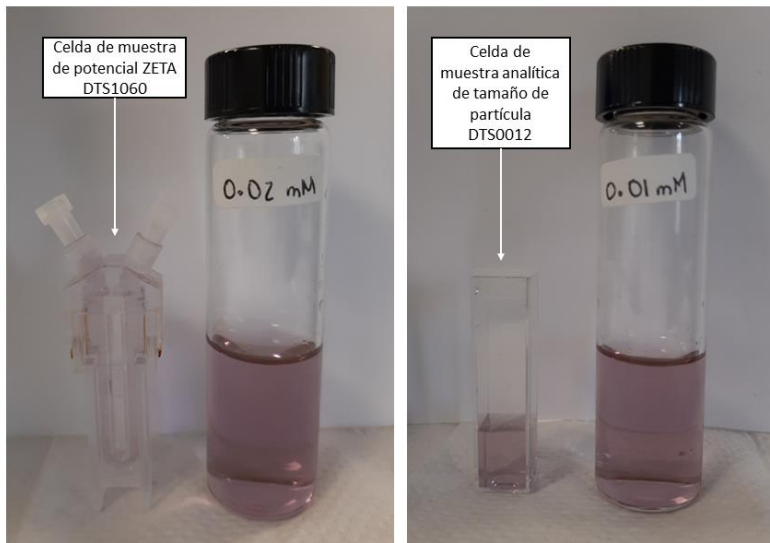


Figura 2.18 Celdas con muestras para la caracterización en el equipo nano Zetasizer. Del lado izquierdo se muestra celda utilizada para medir el potencial ζ ; mientras que del lado derecho la celda para medir el radio hidrodinámico.

CAPÍTULO 3

3 Resultados y discusión

En esta sección se presentarán los resultados de la síntesis y caracterización de las nanopartículas coloidales obtenidas por reducción química y ablación láser en líquidos. Así mismo, se discuten los principales mecanismos involucrados en la respuesta óptica de los coloides fabricados por ambos métodos y su respuesta al ser funcionalizados con tioles, en particular con ácido mercaptopropiónico.

3.1 Resultados de nanopartículas coloidales de oro coloidales por método químico

3.1.1 Mediciones de TEM

Con el microscopio electrónico de transmisión se hizo un promedio para conocer el diámetro de las nanopartículas, así como la forma de éstas, en total se hizo el conteo de 308 partículas. Se analizaron distintas imágenes y al hacer un acercamiento a la partícula se encontraron algunas nanopartículas poliédricas, sin embargo, idealmente, podemos considerar que son prácticamente esféricas.

Las imágenes de TEM se realizaron para las nanopartículas de oro sin funcionalizar y para las funcionalizadas con una concentración de 0.02 mM de AMP. El diámetro de las nanopartículas sin funcionalizar, varían desde los 3.7 hasta los 9.5 nm, mientras que el tamaño promedio es de 6.0 nm con desviación estándar de 1 nm. Por otro lado, para las funcionalizadas el tamaño de la partícula más pequeña midió 3.5 nm y la más grande 13.9 nm, mientras que el tamaño promedio de partículas fue de 6.8 nm con 1.7 nm de desviación estándar. En la Tabla 3.1 se encuentran los resultados que arrojaron los datos para los valores del tamaño de las nanopartículas.

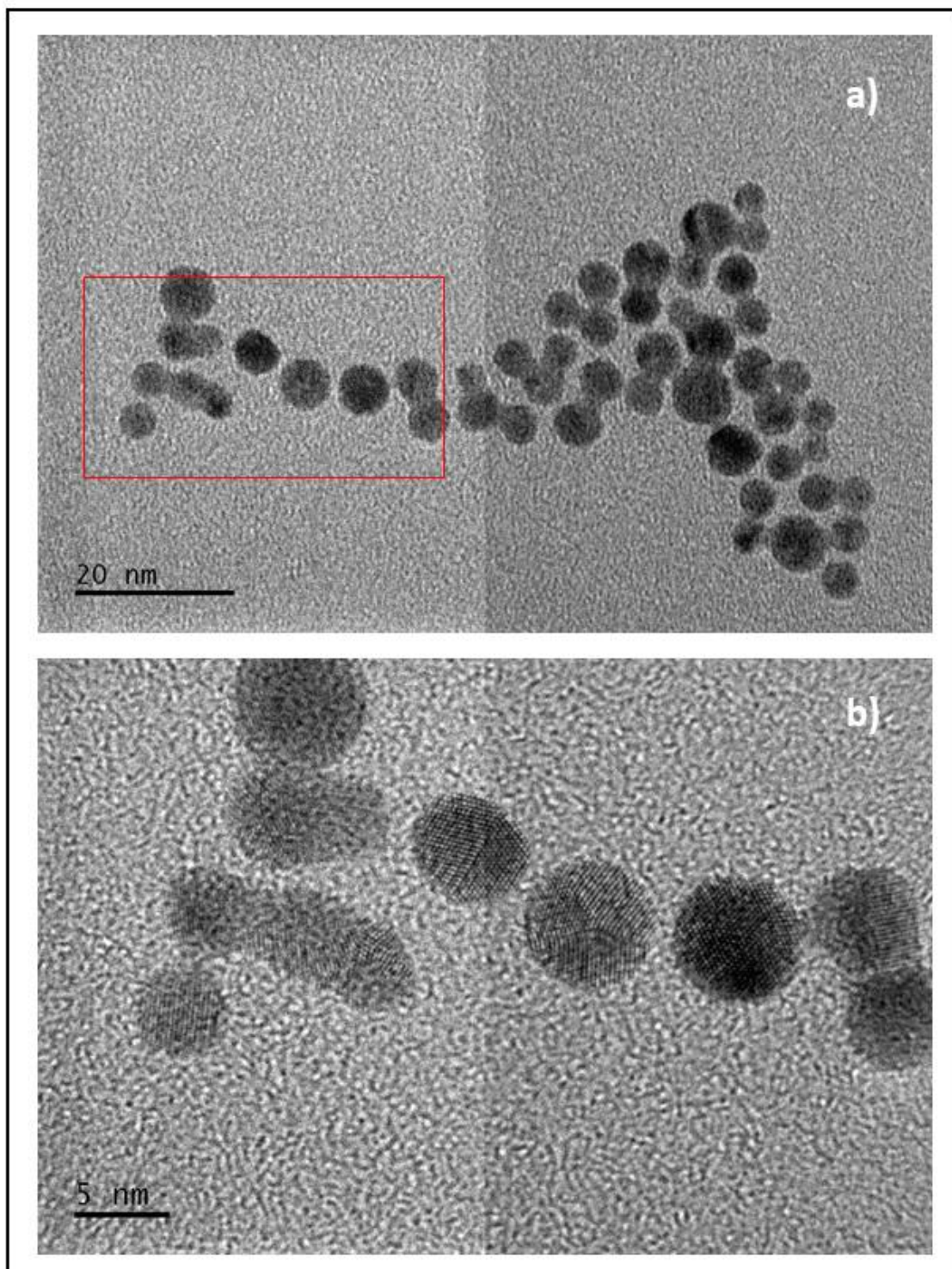


Figura 3.1 Imágenes de AuNPs en el TEM. Se muestran nanopartículas de oro químicas sin funcionalizar con una barra de escala de a) 20 nm y b) 5nm. La mayoría de las nanopartículas son esféricas.

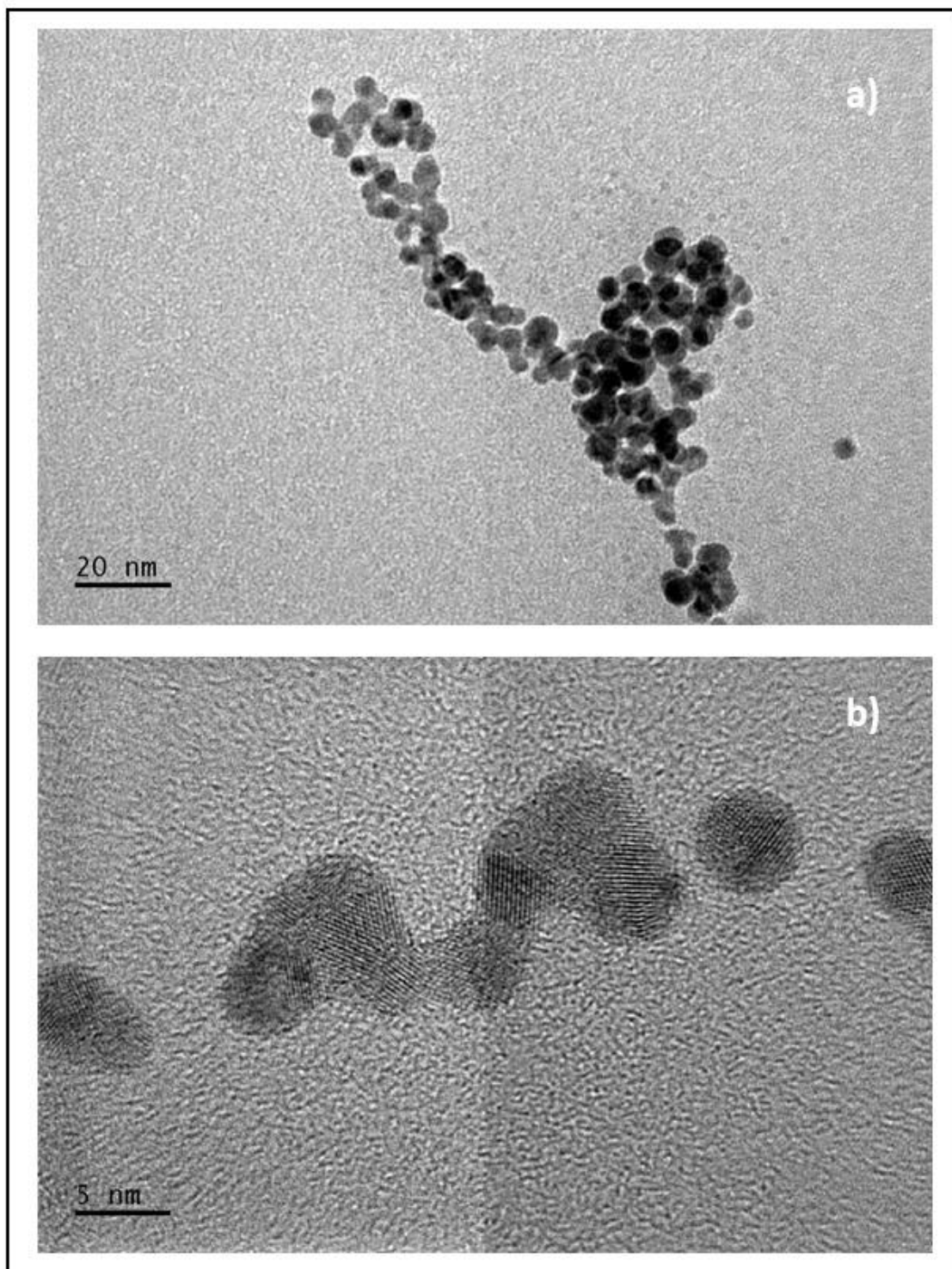


Figura 3.2 Imágenes en el TEM de AuNPs funcionalizadas con AMP a 0.02mM a una barra de escala de a) 20 nm y b) 5nm. En estas fotografías se aprecia la forma de esfera en las nanopartículas fabricadas por método de Turkevich. Algunas nanopartículas se unen durante el proceso o bien posteriormente en el coloide formando cadenas.

Recordemos que ambas partículas se encuentran recubiertas de residuo químico del citrato por lo que suponemos que éste se queda en la superficie de las nanopartículas de oro. Sin embargo, las nanopartículas funcionalizadas se encuentran agregadas pero con mayor distribución de tamaño que las que no lo están, esto es debido al AMP añadido.

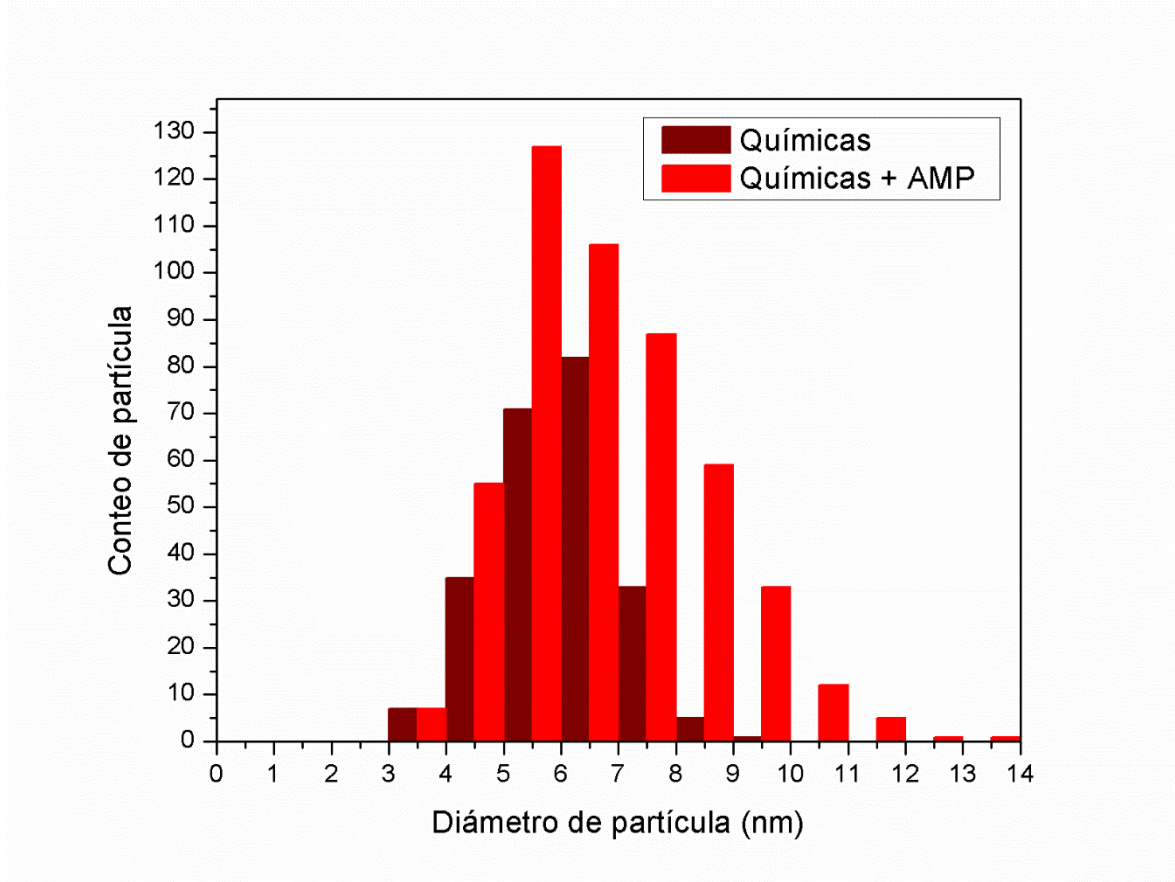


Figura 3.3 Histograma de las distribuciones de diámetro para las nanopartículas de oro por método químico con (claro) y sin AMP (oscuro). Para las iniciales, sin AMP, el pico máximo se encuentra entre los 6 y 6.5 nm, mientras que para las funcionalizadas con 0.02 mM está entre los 5.5 y 6 nm. Histograma realizado en OriginPro, con el programa se da un tamaño de hasta milésimas de nanómetros, sin embargo, se tomó el criterio de tomar hasta décimas de nanómetro con un error de ± 0.1 nm.

Tabla 3.1.
Diámetro de las partículas por microscopía TEM.

Concentración (mM)	Número de partículas	Tamaño mínimo (nm)	Tamaño máximo (nm)	Tamaño promedio de partículas (nm)	Desviación estándar (nm)
0	~ 234	3.7	9.5	6.0	1.0
0.02	~ 493	3.5	13.9	6.8	1.7

Es posible observar que en las nanopartículas sintetizadas por reducción química la distribución de tamaños es estrecha, sin embargo, puede observarse que la distribución de tamaños es más amplia en el caso del conteo de las nanopartículas funcionalizadas. Los valores de sus diámetros fueron obtenidos a partir del análisis de las micrografías del TEM, mientras que los procesos de visualización, medición y análisis se realizaron con el uso de los programas ImageJ, DigitalMicrograph Gatan y Origin8. Con el programa se da un tamaño de hasta milésimas de nanómetros, sin embargo, se tomó el criterio de tomar hasta décimas de nanómetro con un error de ± 0.1 nm.

3.1.2 Espectroscopía “*in situ*” de UV-Vis

En la sección 2.1 se habló sobre la síntesis de las nanopartículas producidas oro por método químico, así como el montaje experimental en la sección 2.1.2 por el cual se llevó a cabo la caracterización “*in situ*” mediante espectroscopía UV-Vis de la generación de nanopartículas. Esta caracterización es importante para entender la forma en la que se generan las nanopartículas en el proceso de reducción de la sal de oro (tetracloruro de oro) mediante citrato de sodio y borohidruro de sodio. Inicialmente, se colocó el agua desionizada con $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ y posteriormente, se le agregó la sal de oro y el borohidruro de sodio (es importante que esta última solución se mantenga a baja temperatura). Se tomaron espectros de absorción durante el proceso de la síntesis. Al final se evaluaron los espectros de absorción y se tomaron 9 curvas, las cuales presentaron mayores cambios y se relacionan con etapas de la síntesis química.

La primera señal, línea negra en la Figura 3.4, se obtuvo con agua desionizada y el reactivo $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$. Para este espectro se puede notar que el pico máximo de absorción en la solución se encontró a los 216 nm, correspondiente a la región ultravioleta, que es característico de compuestos orgánicos. Una vez que se agregó el ácido tetracloroaurico HAuCl_4 y se midió su espectro, línea café en la Figura 3.4, y se observó que continuó el pico del citrato de sodio, sin embargo, la señal presentó un cambio proveniente del oro en bulto en la región de absorción que corresponde con la zona en la que aparece la región interbanda del oro, el cual está reportado en la región de 200 a 400 nm [73]. En esta parte es cuando comienza a reaccionar la sal de oro con el citrato trisódico, haciendo que el oro se reduzca a AuCl_4^- y se inicie la formación de nanopartículas[74]. Sin embargo, no es hasta que se añade el borohidruro de sodio que también actúa como agente reductor (espectro de color rojo en la Figura 3.4), en la que se observó en la región un notable aumento de las señales en la zona ultravioleta, misma por la presencia inorgánica de la solución. Después de 2 segundos, se observa la banda de absorción característica de las nanopartículas de oro y a los 5 segundos es más notoria la banda en la región visible centrada en 512 nm (espectro con la línea de color amarillo en la Figura 3.4). La formación de esta banda correspondiente a la respuesta plasmónica de las nanopartículas de oro se observa después de añadir de forma casi instantánea el borohidruro de sodio, NaBH_4 , a la reacción anterior. Esta señal continúa mostrando los dos picos anteriormente mencionados para la región del ultravioleta. En la literatura relacionada con la síntesis de nanopartículas de oro por métodos de reducción se mencionan dos mecanismos principales en la formación de nanopartículas de oro, un periodo de nucleación en el que se reduce el compuesto que contiene oro y se obtienen partículas de oro Au^0 . Estas partículas forman un núcleo que sirve como "semilla" para llegar al mecanismo de crecimiento, luego el crecimiento de cúmulos o "clústers" y finalmente las nanopartículas tienen un proceso dinámico en el que se define su tamaño final (ver Figura 3.6) y *geometría* de acuerdo a los reactivos involucrados y sus condiciones termodinámicas como temperatura y pH entre otros [75]. Entender este proceso no es sencillo pues existen diferentes factores que pueden variar el crecimiento de la nanopartícula, por lo cual continúa siendo un gran motivo de estudio. El citrato de sodio es el agente reductor usado con mayor frecuencia para

la obtención de nanopartículas de oro por el método de reducción química [76]. Por lo anterior, se espera que la nucleación inicie desde el instante en el que se agrega la sal de oro a la solución. El citrato de sodio sirve como agente reductor, pero también como un mecanismo que controla el pH (el pH se midió al finalizar el proceso, no durante), así como un agente que estabiliza la solución coloidal ya que las nanopartículas de oro quedan rodeadas del citrato mediante la adsorción de grupos carboxilatos [27].

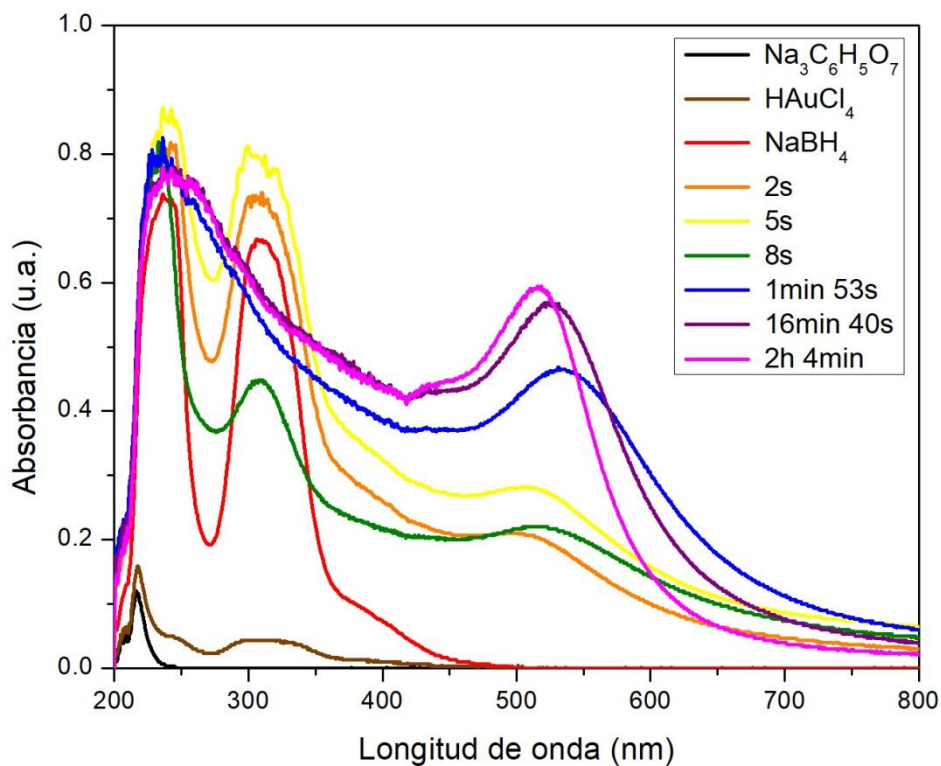


Figura 3.4 Espectros UV-Vis *in situ* durante el proceso de la síntesis de nanopartículas de oro por método químico. El espectro color magenta representa las AuNPs después de 2h de agitación, el cual tiene un plasmón localizado a los 515nm.

Por lo observado en la espectroscopía UV-Vis “*in situ*” para las condiciones usadas en esta tesis, esta reacción que involucra dos agentes reductores presenta el periodo de crecimiento y formación de nanopartículas una vez que se agregó el borohidruro y pasaron 5 segundos. La cristalinidad durante el proceso de formación y crecimiento se discute en el artículo de Desgranges *et al* (2009), en donde mediante cálculos teóricos al usar el método de Monte Carlo sobre la nucleación y el crecimiento de nanopartículas se encuentra que en el

periodo de nucleación los pequeños clusters tienen una estructura de FCC (cúbico centrado en las caras) mientras que al ir creciendo para formar nanopartícula es posible observar regiones con dominios cristalinos BCC (cúbico centrado en el cuerpo) y HCP (hexagonal compacta), aunque siempre en menor proporción siendo la estructura FCC dominante[77]. Recordemos que la estructura FCC es la que se observa en el oro en bulto [78]. Se propone entonces que inicialmente se forman los núcleos de partículas de oro y para cuando pasaron 5 segundos de la adición de borohidruro de sodio se tienen nanopartículas con estructura cristalina predominantemente FCC.

Una vez que pasaron 8 segundos se observa que la curva relacionada en color verde (Figura 3.4), muestra una disminución de la banda alrededor de los 310 nm de aproximadamente 41%, que sugiere que la sal tetracloroáurica está siendo “consumida” o reducida durante la reacción y en cambio se forman las nanopartículas. El pico máximo de absorción asociado al comportamiento plasmónico de las nanopartículas de oro presentó un corrimiento hacia el rojo con el máximo a los 512 nm, lo que implica que las nanopartículas están aumentando de tamaño. No se observan bandas de absorción en el infrarrojo cercano asociadas con nanopartículas de oro asociadas a geometrías más complejas de modo que la forma del espectro sugiere una geometría esférica y/o poliédrica.

Después de 1 minuto y 53 segundos de haber añadido el borohidruro de sodio, se registró absorbancia (ver línea de color azul en la Figura 3.4). Para este tiempo de reacción desapareció el pico máximo de absorción que se encontraba en los 310 nm, proveniente del oro en bulto. Esto nos indica que el reactivo original se redujo por completo. Por otro lado, la absorbancia incrementó más del doble en el plasmón de las nanopartículas de oro con respecto a la intensidad observada en el espectro original, y hubo corrimiento al rojo en 534 nm. Lo anterior sugiere que la formación de nanopartículas a partir de los núcleos fue aumentando con respecto a los primeros 8 segundos de reacción. El corrimiento al rojo implica que el tamaño de las nanopartículas continuó creciendo. La curva en el ultravioleta por presencia de reactivos orgánicos permaneció durante toda la síntesis, no existió un cambio notable después de este tiempo. Lo que puede estar relacionado con la presencia de citrato en la solución o bien rodeando la partícula.

La línea púrpura (ver Figura 3.4) representa el proceso después de 16 minutos y 40 segundos, esta señal tiene dos curvas máximas donde la primera continúa sin un cambio significativo y el plasmón superficial de nanopartículas de oro, el cual presentó un corrimiento hacia el azul y se encontró a 525 nm. Este corrimiento se asocia al tamaño final de las nanopartículas una vez que quedan recubiertas por el citrato de sodio, lo que dificulta que el proceso de crecimiento de las nanopartículas y su cohesión continúe.

El proceso continúa durante dos horas y finalmente se obtiene un espectro angosto e intenso con las nanopartículas formadas. Por lo que al finalizar la síntesis tenemos la señal con dos curvas máximas, línea magenta en la Figura 3.4. La banda de absorción tiene mayor absorción que al inicio debido a que aumentó la cantidad de nanopartículas de oro, así mismo, se hizo más estrecho porque disminuyó su distribución de tamaños y su pico máximo se encontró en 515 nm. El espectro observado nos indica que se obtuvieron nanopartículas con geometrías y tamaños similares. Es importante mencionar que el color rojo rubí característico de este tipo de coloides se aprecia de forma instantánea. En la Tabla 3.2 se presentan los valores de absorción de la banda de absorción y la variación en el pico central puede asociarse a los procesos de formación, cohesión y repulsión de las partículas que se van agregando o separando de los núcleos originales de la reacción hasta que el reactivo de la sal de oro se consume y la solución presenta sus propiedades finales. A partir de los 997 segundos se observa un corrimiento al azul relacionado posiblemente con las moléculas de citrato siendo adsorbidas por las nanopartículas formadas [29]. La intensidad de la banda se duplica una vez que la reacción termina y esto es después de las 2 horas.

Tabla 3.2.
Curva del plasmón localizado medido in.situ para los coloides sintetizados por método Turkevich..

Tiempo (s)	Absorbancia (u.a.)	Longitud de onda (nm)
2	0.210	486
5	0.330	501
8	0.193	512
113	0.467	534
1000	0.573	525

7440	0.600	515
------	-------	-----

Se muestra la longitud de onda y la absorbancia del plasmón localizado a diferentes tiempos durante el proceso de síntesis. El proceso de síntesis duró 2 h 4 min y tuvo el pico máximo de plasmón a los 515 nm.

El comportamiento del pico central de la banda de absorción se muestra en la Figura 3.5. Es evidente que el cambio más notorio sucede en los primeros segundos de la reacción para posteriormente presentar un corrimiento al azul. Por otro lado, se observa que este corrimiento no sigue una tendencia lineal durante todo el tiempo de la síntesis.

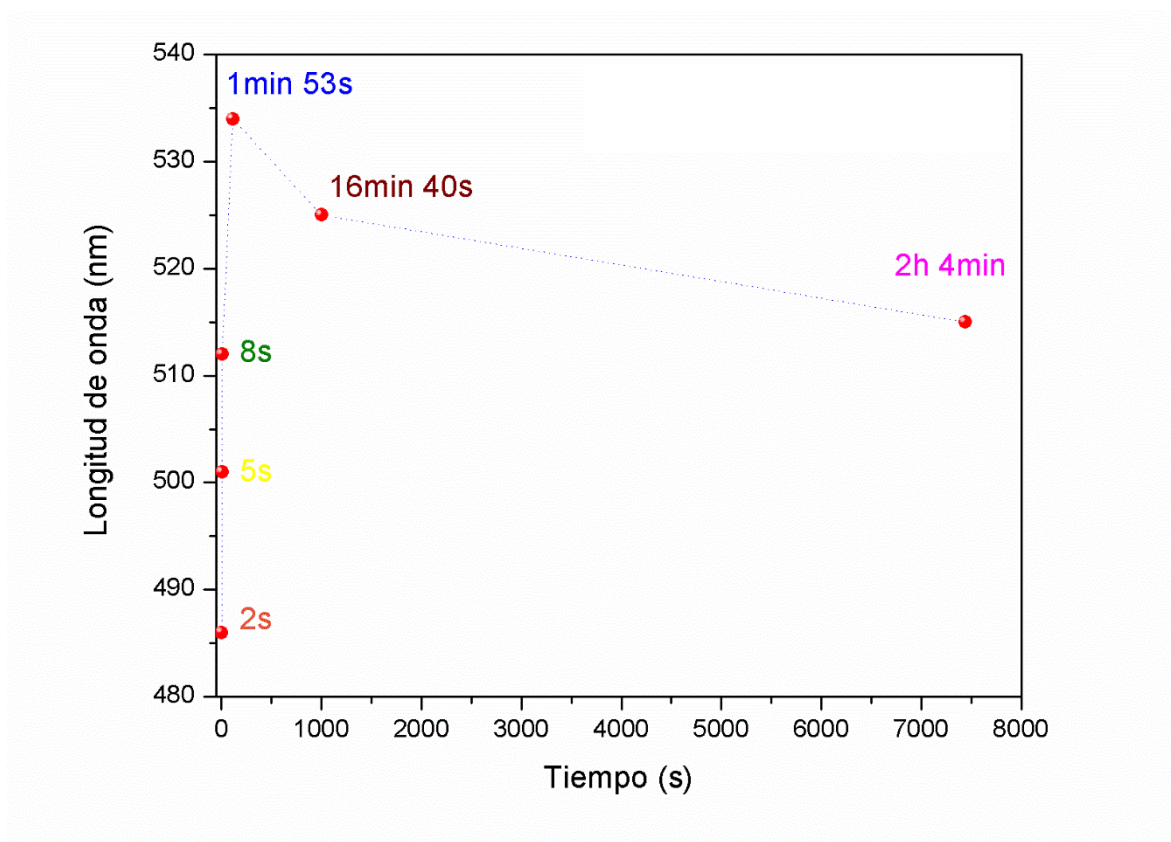


Figura 3.5 Aquí se muestran los picos máximos de absorbancia durante 6 puntos de la síntesis (tiempos donde el proceso de síntesis de AuNPs por método químico fue significativo). El pico máximo del fenómeno del plasmón de superficie se tomó con el criterio del 98% mencionado en el capítulo 2.2.

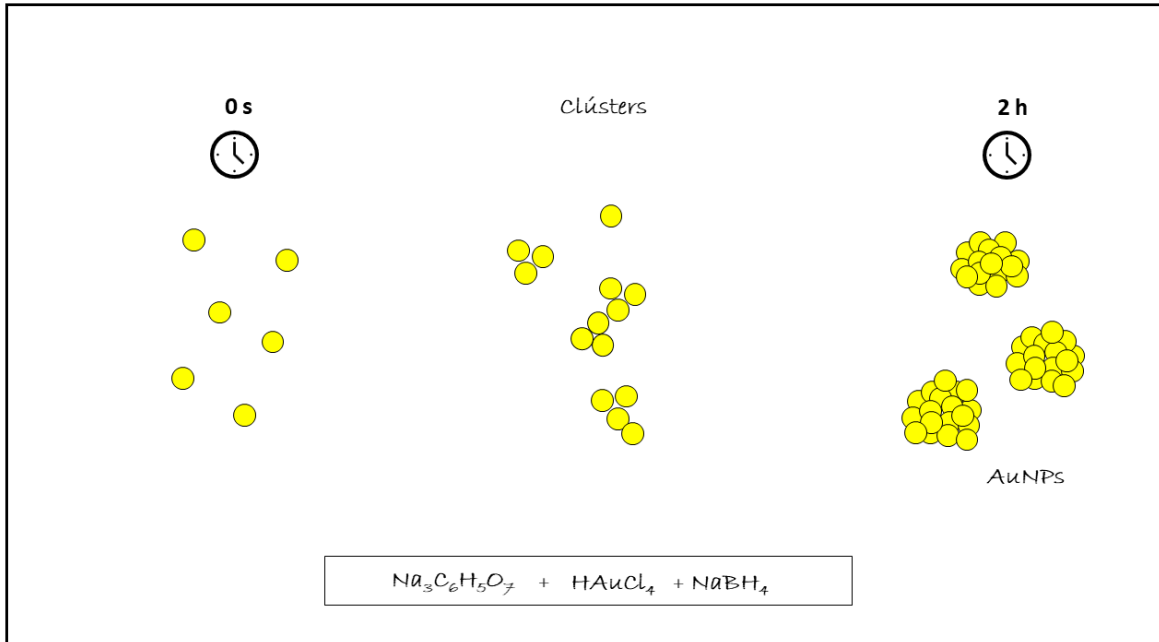


Figura 3.6 Esquema del proceso de crecimiento de las AuNPs, adaptado de [75].

3.1.3 Espectroscopía “*ex situ*” de UV-Vis

Al terminar la síntesis química mencionada en el capítulo 2.1.1, se obtuvieron soluciones coloidales de color rojizo, características de este tipo de síntesis de nanopartículas de oro. La apariencia de los coloides iniciales funcionalizados con AMP se muestran en la Figura 2.15.

La Figura 3.7 muestra los espectros de absorbancia de 4 muestras representativas de nanopartículas de oro. El valor máximo de longitud de onda en el coloide original fue de 513 nm. Se observó que, al agregar el AMP se corrió esta banda a la derecha, con 4 nm para las concentraciones de AMP a 0.04 mM y 0.01 mM, y con 5 nm para la muestra con 0.02 mM de AMP. Con lo anterior, podemos notar que el corrimiento al rojo respecto al plasmón original, representa la presencia del AMP cerca de la superficie de la nanopartícula de oro, sin embargo, este corrimiento en el valor del pico central del espectro este desplazamiento no es lineal para las concentraciones de AMP usadas. Al inicio, en la muestra original, las nanopartículas se encontraban solo en agua, por lo que la función dieléctrica del medio cambió al añadirle una concentración de AMP. Por otro lado, algo que se puede notar con los datos obtenidos es la

cantidad de oro, al menos de manera cualitativa, en la gráfica se comparó la absorbancia para cada muestra a la longitud de onda 350 nm (franja amarilla en la Figura 3.7) debido a que en esta longitud la absorción está dominada por transiciones interbanda para el oro. Esta absorbancia fue notablemente menor en las muestras que contenían AMP debido a que al hacer la tiolación, se diluyeron los coloides 1:1 con la disolución de AMP, lo que no ocurrió con la muestra original.

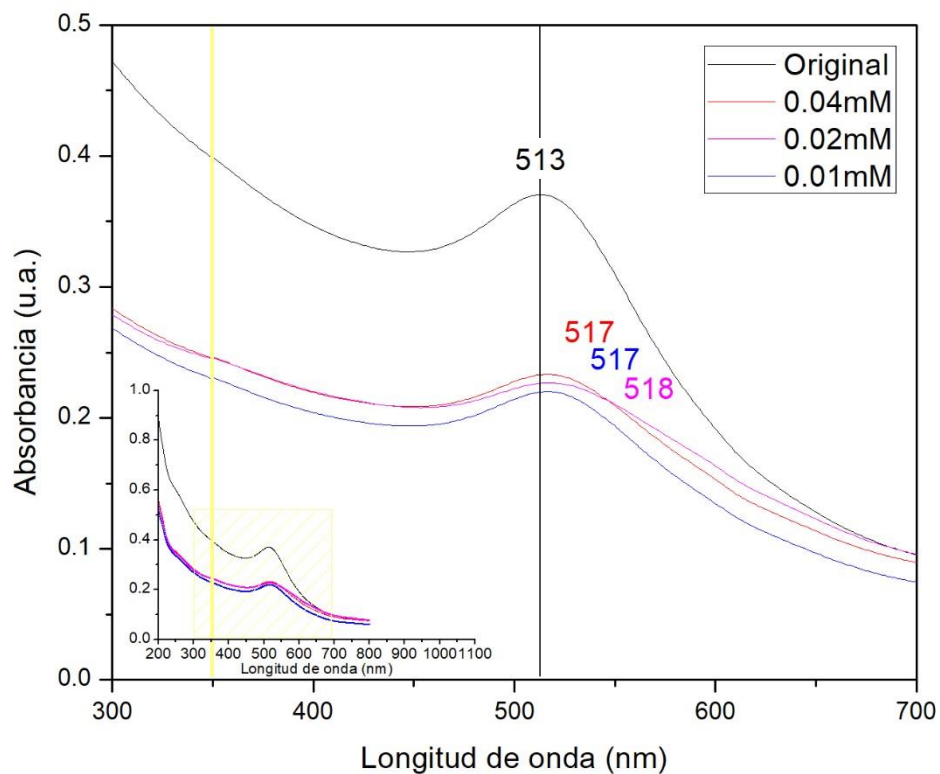


Figura 3.7 Gráfica de la longitud de onda contra la absorbancia para los coloides con distintas concentraciones de AMP. La muestra en original, línea color negro, presentó mayor absorbancia debido a que no se hizo la dilución en agua tridestilada como fue para el caso de las diluidas con AMP, que entre estas no presentan una diferencia significativa. Las muestras con AMP añadido presentan un corrimiento hacia el rojo de la banda de absorción asociada al cambio del índice de refracción o respuesta dieléctrica que afecta al comportamiento.

Tabla 3.3
Absorbancia de las muestras a 350nm.

Concentración de AMP (mM)	Absorbancia (u.a.)
0	0.399
0.01	0.231
0.02	0.246
0.04	0.247

En esta tabla se presentan los valores de concentración de AMP y absorbancia, así mismo se observa una disminución significativa de la absorbancia entre el coloide original y los tiolados en la longitud de onda 350nm, la cual se interpreta como menor cantidad de oro.

Por lo tanto, además del corrimiento de la longitud de onda después de agregar AMP, se observa una disminución del valor de absorbancia, estos valores se muestran en la Tabla 3.3. Los valores de la absorbancia relacionados con la presencia de oro se tomaron a la longitud de 350 nm, el cambio en la disminución de la absorbancia se debe a que la cantidad de oro se redujo al diluirla 1:1 con AMP; mientras que, entre las curvas con AMP se puede deber a que al hacer la funcionalización algunas nanopartículas de oro se pueden unir y coalescer.

Se llevaron a cabo experimentos adicionales de tiolación, en esta ocasión se mantuvo la concentración coloidal similar. Para estos experimentos se amplió en intervalo de concentraciones de AMP usadas: 0.005, 0.01, 0.02, 0.06, 0.08 y 0.1 mM. Los espectros de absorbancia característicos se muestran en la Figura 3.8.

Las muestras iniciales presentaron su plasmón con el pico a los 507.7 nm. Se pudo notar que el corrimiento del plasmón al agregarle la concentración de AMP no fue hacia el mismo lugar, esto implica que el corrimiento del pico no corresponde linealmente a la cantidad de molaridad del AMP. El plasmón presentó un corrimiento a la izquierda en 506.1, 503.5, 504.4 y 507.2 nm para las muestras a 0.005, 0.06, 0.08 y 0.1 mM respectivamente, mientras que, un corrimiento al rojo para las muestras con concentración de 0.01 mM y 0.02 mM con el pico en el plasmón a la longitud de onda 508.3 y 509.2 nm respectivamente, lo que nos lleva a concluir que este comportamiento no es lineal y puede relacionarse con una carga

parcial del coloide que tiene un pH ácido y el hecho de que el AMP es un ácido puede dificultar que el azufre del grupo tiol se una a la superficie recubierta de las nanopartículas. En todos los casos la intensidad del pico central fue mayor que el original.

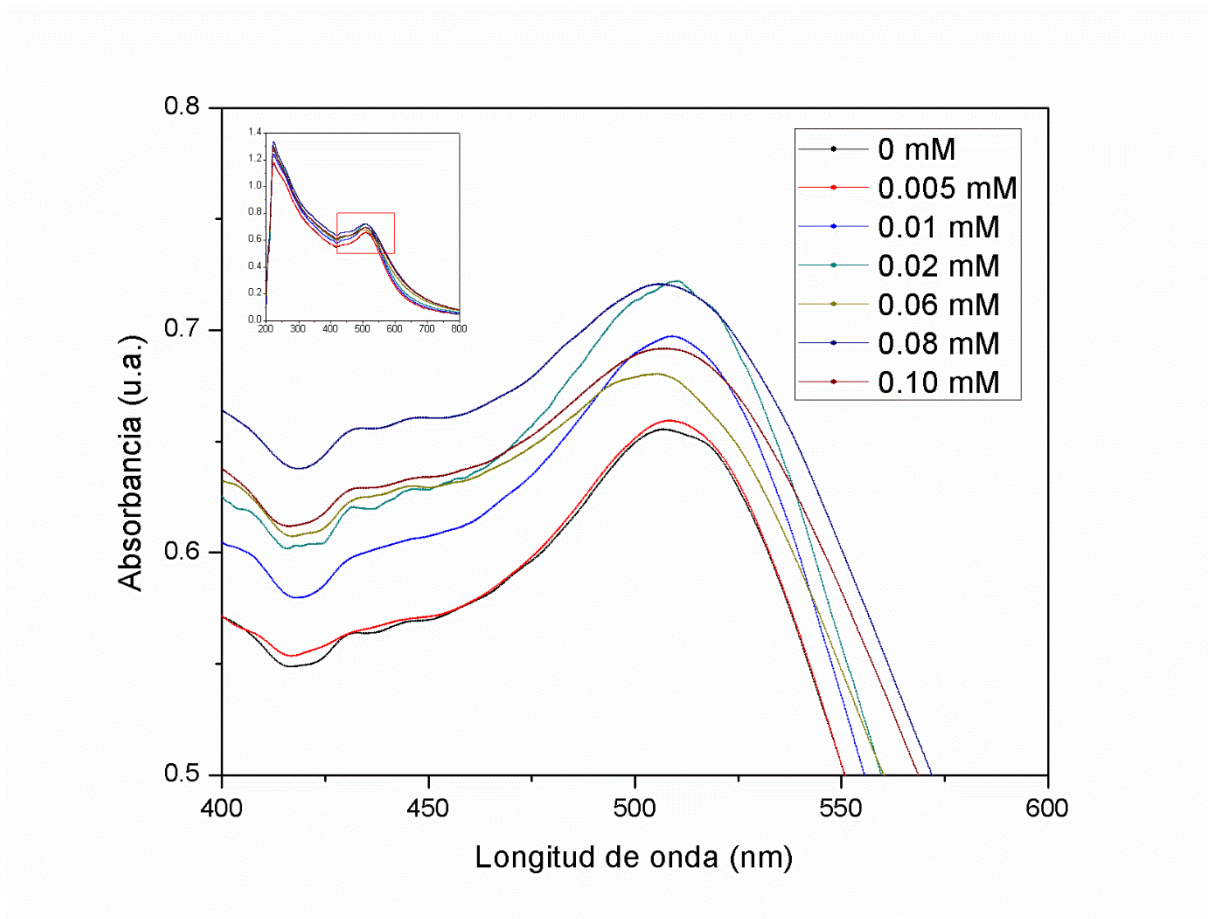


Figura 3.8 Gráfica de la absorbancia contra la longitud de onda. Las curvas son consecuencia del fenómeno producido por el plasmón de superficie de las AuNPs para las muestras químicas en los espectros UV-Vis a distintas concentraciones de AMP.

En la Tabla 3.4 se muestran los valores con la longitud de onda central de la banda de absorbancia para el plasmón de cada coloide a distinta molaridad, esto es resultado de los experimentos mostrados anteriormente. Para esta tabla se usaron los datos de las corridas UV-Vis, así mismo, se menciona el corrimiento del plasmón al rojo o azul con referencia de la muestra original, es decir el coloide sin concentración de AMP.

Tabla 3.4.
Longitud de onda del pico máximo del plasmón de superficie.

Concentración de AMP (mM)	Longitud de onda para el plasmón de superficie (nm)	Corrimiento
0.0	507.7	Original
0.005	506.1	Azul
0.01	508.3	Rojo
0.02	509.2	Rojo
0.06	503.5	Azul
0.08	504.4	Azul
0.10	507.2	Azul

Las muestras con concentraciones de 0.01 y 0.02 AMP, son las únicas que presentan un corrimiento al rojo, el resto de los coloides presentan un corrimiento al azul al agregarle AMP.

Así mismo, de los resultados obtenidos por espectroscopía, se observa la absorbancia a la longitud de onda 350 nm. A partir de esta información se puede observar la cantidad de oro en los coloides, misma que se mantiene similar para todas las muestras, este valor es solo una referencia.

Tabla 3.5.
Absorbancia de las muestras a 350 nm.

Concentración de AMP (mM)	Absorbancia (u.a.)
0	0.67
0.005	0.65
0.01	0.69
0.02	0.73
0.06	0.74
0.08	0.76
0.10	0.73

La cantidad de oro para las muestras es comparable entre éstas, sin embargo, esta cantidad no debería ser mayor ni menor debido a que la cantidad de oro se mantuvo constante en cada muestra.

3.1.4 Mediciones de DLS y Potencial ζ

A todas las muestras se les midió el Potencial ζ con el fin de tener una idea de qué coloides eran los más estables (Figura 3.9). Es importante recordar que el valor absoluto del potencial ζ se relaciona con la estabilidad del coloide. Los valores con el potencial más alto en valor absoluto fueron los de molaridad de 0 hasta 0.04 mM. Según los resultados, el potencial fue menor en valor absoluto para las muestras de 0.06 a 0.10 mM. La agregación de AMP puede influir en el pH de la solución y afectar la estabilidad coloidal después de agregar concentraciones mayores a 0.06 mM ya que los resultados para estas muestras tampoco tienen correspondencia lineal con la cantidad de molaridad añadida.

Estas mediciones muestran que la zona más estable se encuentra entre 0.01 a 0.04 mM. La muestra con molaridad de 0.04 mM tuvo un valor de -36.1 mV muy cercana a la original con el valor de -36.3 mV y la de 0.005 mM obtuvo el valor -40.1, siendo estadísticamente iguales a los coloides iniciales. Por otro lado, las muestras con 0.01 y 0.02 mM presentaron un potencial menor a 3 mV de diferencia entre la original, manteniéndose en el mismo orden de magnitud, sin embargo, las muestras con mayor cantidad de AMP, 0.06, 0.08 y 0.10 mM no mantuvieron el mismo orden, bajando a casi la mitad del valor inicial. Esto representa a que la estabilidad en las últimas muestras cambió significativamente con un valor del orden de 10 mV.

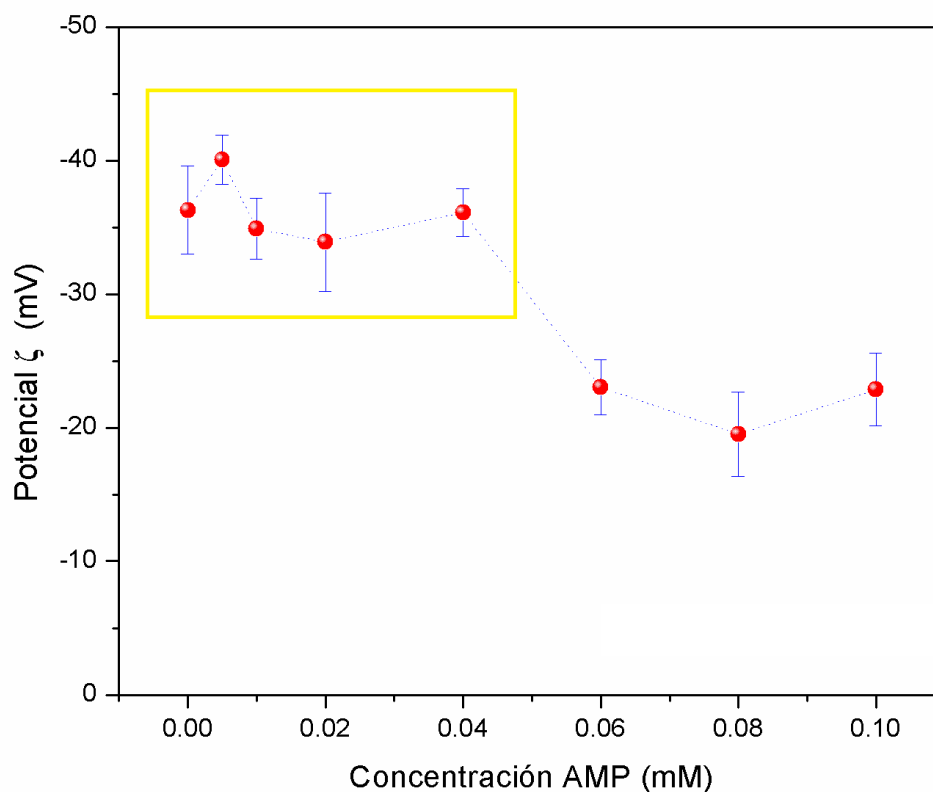


Figura 3.9 Gráfica del potencial ζ de las nanopartículas de oro funcionalizadas a distinta molaridad de AMP. Los coloides más estables se encuentran en el cuadro amarillo, siendo las más estables las que tienen el AMP a molaridad menor a 0.04 mM.

Por otro lado, los valores obtenidos para el radio hidrodinámico se realizaron por medio de la medición de DLS. En la Figura 3.10 se muestra la tendencia a aumentar ligeramente al agregar concentraciones de AMP de 0.02 a 0.04 mM y un valor que indica una corona mayor a partir de 0.06. La muestra que presentó un valor similar a los coloides sin AMP fueron los que tenían concentración de 0.01 mM; mientras que las que presentaron el valor máximo de radio fueron las de concentración de 0.06 mM con un valor de 88.3 nm. El radio hidrodinámico, que se refiere a la primera capa de solvatación que rodea fuertemente a la nanopartícula, puede ser afectado por el pH de la solución coloidal, es por ello que el tamaño es mayor a los valores obtenidos en TEM, pues ahí se mide el diámetro de la partícula sin la capa de solvatación. En la Tabla 3.6 se mencionan los valores principales de Potencial ζ y DLS.

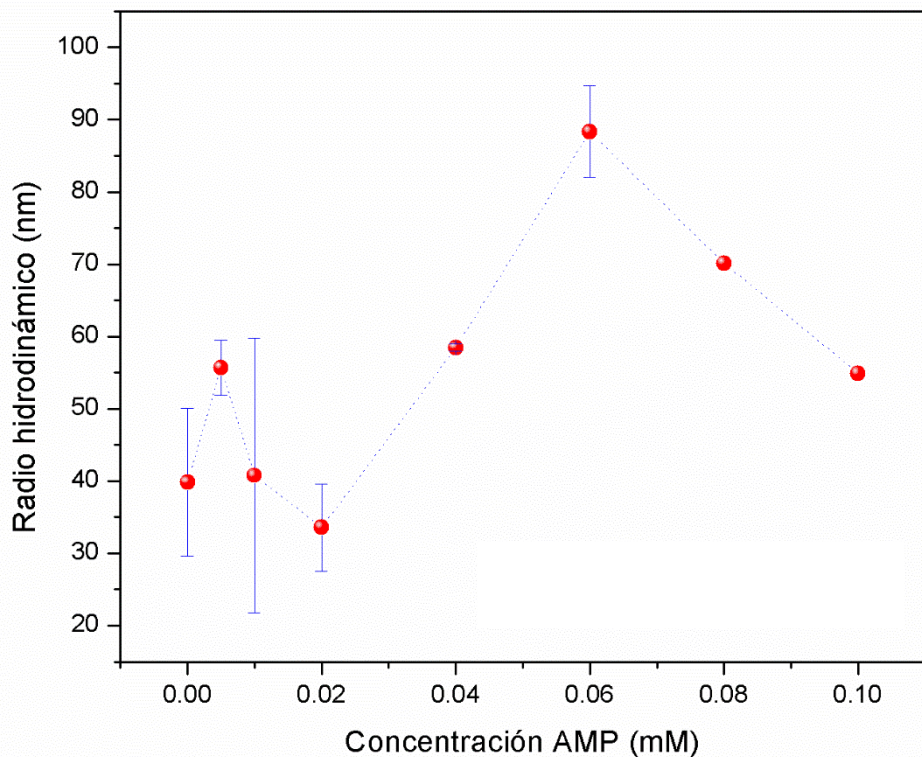


Figura 3.10 Gráfica del radio hidrodinámico de las nanopartículas de oro funcionalizadas a distinta molaridad de AMP.

Tabla 3.6.

Valores de DLS y Potencial ζ para los coloides con AMP a distinta concentración.

Concentración de AMP (mM)	Radio hidrodinámico (nm)	Potencial ζ (mV)
0	39.9	36.3
0.005	55.7	40.1
0.01	40.8	34.9
0.02	33.6	33.9
0.04	58.4	36.1
0.06	88.3	23.1
0.08	70.2	19.5
0.10	54.92	22.9

En estas se observa que las muestras más estables son las menores a 0.04 mM de AMP comparando los valores arrojados en las mediciones Potencial ζ , del mismo modo son las muestras que tienen un menor radio hidrodinámico. En general los coloides son estables.

El valor obtenido del pH para estos coloides se encuentra en un valor de 4, este valor se puede relacionar con la presencia del citrato de sodio con respecto a la sal de oro mismo que se ve afectado en presencia del AMP teniendo como consecuencia un valor más alejado del valor neutro.

3.2 Resultados de nanopartículas de oro coloidales por ablación láser en líquidos

3.2.1 Mediciones TEM

Se observó que la distribución de tamaños es más amplia que la observada en las nanopartículas de oro sintetizadas por métodos químicos, en la Figura 3.11 se muestra una imagen de nanopartículas de oro tomada con el TEM. Esta amplia distribución de tamaños es común en las nanopartículas metálicas obtenidas por ablación láser.

En la Tabla 3.7 se muestra el conteo y la medición del diámetro de 403 partículas sintetizadas por ablación láser, el diámetro máximo encontrado fue de 78 nm, mientras que el menor de 5 nm. En la Figura 3.12, se tiene un histograma en el cual se puede ver el número de partículas por distribuciones de frecuencias por cada 10 nm, teniendo así que el diámetro para la mayoría de ellas se encuentran entre los 10 y 20 nm de diámetro con un tamaño promedio 16.3 nm, línea punteada amarilla. Así mismo, notamos una curva asimétrica a la derecha, línea continua de color rojo, debido a que se tiene un sesgo positivo a la derecha, lo que indica que la mayoría de las partículas se encuentran a la izquierda de la distribución. La moda, línea punteada roja, se localiza a los 10.4 nm indicando que tenemos con mayor frecuencia ese diámetro, mientras que la línea punteada verde indica la mediana, localizada en los 12.7 nm.

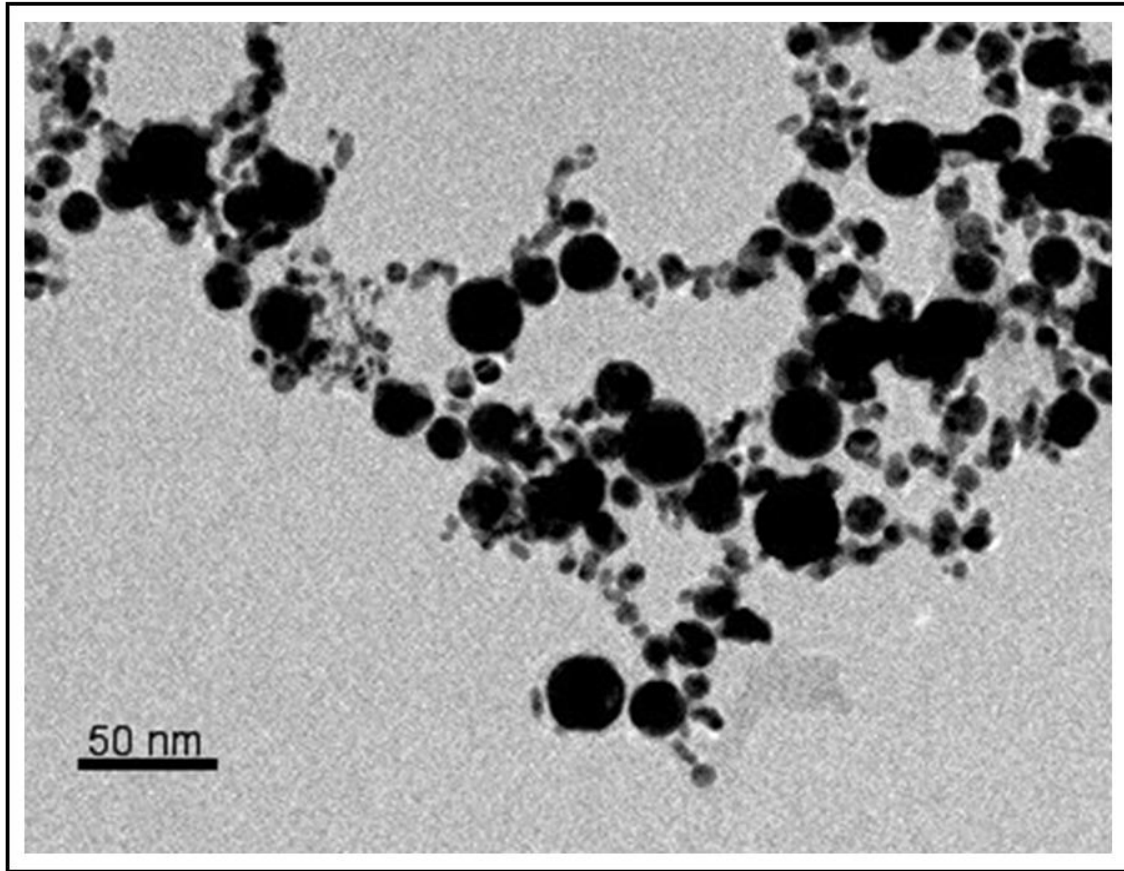


Figura 3.11 Imagen de AuNPs en el TEM para las nanopartículas realizadas por ablación láser, en ella es posible observar la amplia distribución de tamaños y la tendencia a estar agrupadas, dado que no tienen recubrimiento. Escala a 50 nm.

Tabla 3.7.

Valores de los diámetros para las AuNPs obtenidas por ablación láser, obtenidos a partir del análisis de las fotografías del TEM.

Número de partículas	Tamaño mínimo (nm)	Tamaño máximo (nm)	Tamaño promedio de las partículas (nm)	Desviación estándar (nm)
~ 403	5.1	78.2	16.3	11.7

Los procesos de visualización, medición y análisis se realizaron con el uso de los programas ImageJ, DigitalMicrograph Gatan y Origin8. Con el programa se da un tamaño de hasta milésimas de nanómetros, sin embargo, se tomó el criterio de tomar hasta décimas de nanómetro con un error de ± 0.1 nm.

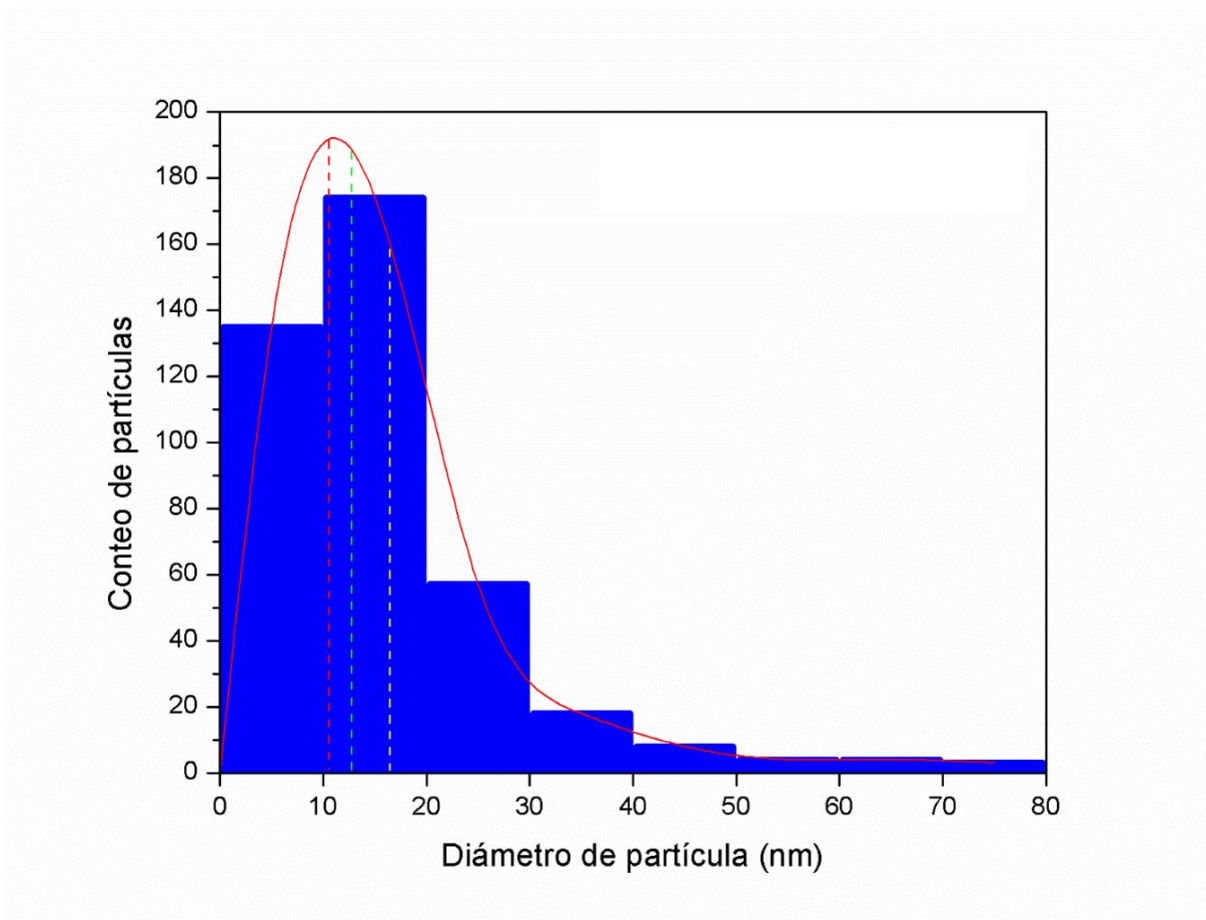


Figura 3.12 Histograma de las distribuciones de tamaño para las AuNPs por ablación láser con distribución asimétrica hacia la derecha. Las líneas punteadas roja, verde y amarilla indican el valor de la moda, mediana y media respectivamente.

3.2.2 Espectroscopía UV-Vis

Las mediciones de espectroscopía UV-Vis para las muestras de nanopartículas fabricadas por método físico se obtuvieron en el laboratorio de Fotofísica y películas delgadas. El espectro de absorbancia característico de estos coloides se muestra en la Figura 3.13.

Se observó que en general los espectros de absorbancia son más anchos y de menor intensidad que los obtenidos por el método de reducción química. Mientras el ancho de la banda de absorbancia puede relacionarse con una amplia distribución de tamaño. Los valores menores a 350 nm y en la banda de absorbancia indican que los coloides obtenidos por ablación láser son más diluïdos y tienen menos material que los obtenidos por el método

químico. Lo anterior puede observarse en la intensa coloración que se observa en las fotografías de los coloides fabricados por métodos químicos en comparación con los de ablación láser. También se observa que el valor del pico central es mayor para las nanopartículas de oro sintetizadas por ablación láser, debido a ello el color observado no es completamente rojo ya que tiende más al lila .

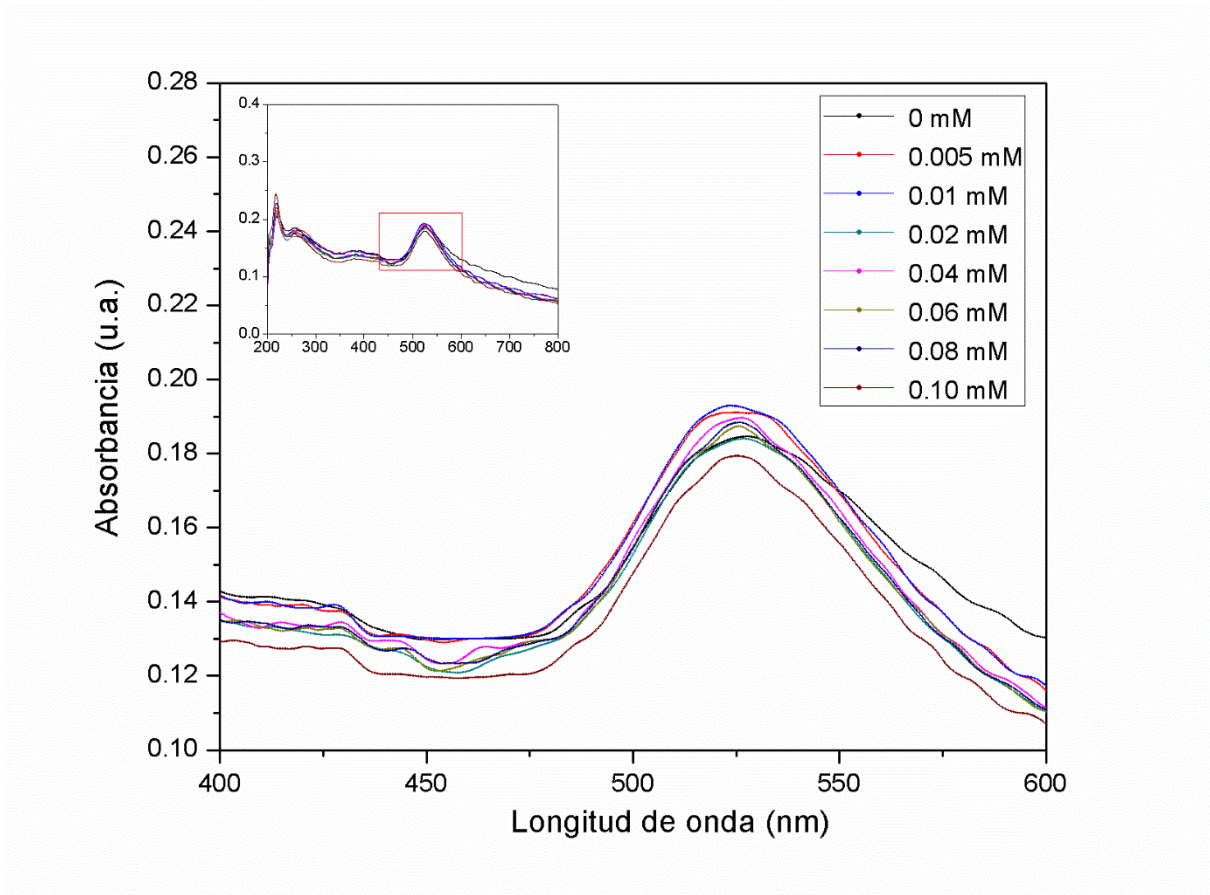


Figura 3.13 Gráfica consecuent del fenómeno de los plasmones de resonancia para las AuNPs realizadas por ablación y funcionalizadas a distintas concentraciones de AMP.

En la Tabla 3.8, se observa la absorbancia de todas las muestras a los 350 nm, para este caso, los valores son cercanos a la muestra original, sin AMP. Estos valores de absorbancia se toman como referencia cualitativa de la cantidad de oro, ya que se encuentran en la región de la absorción interbanda del oro. Al ser similares se observa que los coloides mantienen concentraciones de nanopartículas de oro comparables.

Tabla 3.8.*Absorbancia de las muestras fabricadas por método físico en la longitud de onda a 350 nm.*

Concentración de AMP (mM)	Absorbancia (u.a.)
0	0.15
0.005	0.14
0.01	0.14
0.02	0.13
0.04	0.13
0.06	0.13
0.08	0.13
0.10	0.12

Al aumentar el valor de AMP se observa un corrimiento del valor del pico central hacia el azul, lo que puede relacionarse además del recubrimiento con AMP con la influencia del pH al agregar un ácido la solución que para ablación láser tiene un pH de 6 puede quedar más ácida favoreciendo que se separen algunas nanopartículas que se encuentren formando cadenas. En la Tabla 3.9 se muestran las longitudes de onda del pico del plasmón de superficie, para todas las concentraciones de AMP hay un corrimiento hacia el azul y esta diferencia es mayor o igual a 1 nm con referencia al coloide original, excepto el valor de 0.02 mM con un corrimiento de 0.5 nm. También en este caso el aumento de concentración de AMP no muestra una tendencia lineal.

Tabla 3.9.*Pico del plasmón de superficie para coloides producidos por ablación láser en presencia de AMP.*

Concentración de AMP (mM)	Longitud de onda para el plasmón de superficie (nm)	Corrimiento
0.0	526.8	Original
0.005	525.5	Azul
0.01	524.6	Azul
0.02	526.3	Azul
0.04	525.0	Azul
0.06	525.8	Azul
0.08	525.8	Azul
0.10	525.5	Azul

3.2.3 Mediciones de DLS y Potencial ζ

De la misma manera en que se hizo para las nanopartículas de oro producidas por el método químico, para los coloides por ablación se les midió el potencial ζ con el fin de conocer más acerca de su estabilidad. En la Tabla 3.10 se muestran los resultados de las mediciones para cada concentración. La muestra original, es decir, sin la concentración de AMP tuvo un valor absoluto de potencial ζ de 20.5 mV. Se puede observar que, al no estar recubiertas su estabilidad coloidal asociada al valor del potencial ζ es menor que para las nanopartículas de oro obtenidas por métodos químicos que fue de 36.3 mV, mientras que el coloide con 0.06 mM de AMP fue la única muestra que aumentó la estabilidad.

Tabla 3.10.
Valores de Radio hidrodinámico y Potencial ζ .

Concentración de AMP (mM)	Radio hidrodinámico (nm)	Potencial ζ (mV)
0	135.2	-20.5
0.005	114.9	-22.9
0.01	125.4	-17.8
0.02	107.7	-18.8
0.04	104.0	-19.3
0.06	113.4	-24.0
0.08	100.9	-19.2
0.10	120.7	-20.5

En éstas se observa que la muestra más estable es la que tiene 0.06mM de AMP comparando los valores arrojados en las mediciones Potencial ζ .

En todas las muestras con AMP no hay una tendencia entre concentración de AMP y potencial ζ en valor absoluto. Para los coloides con la concentración de 0.01 mM, el potencial ζ de AMP fue menor que para las distintas concentraciones, con un valor de 17.8 mV, esto quiere decir que es la muestra menos estable de todas. Por otro lado, la muestra con 0.10 mM de AMP tuvo un potencial igual que la original con valor de 20.5 mV, (ver Figura 3.14).

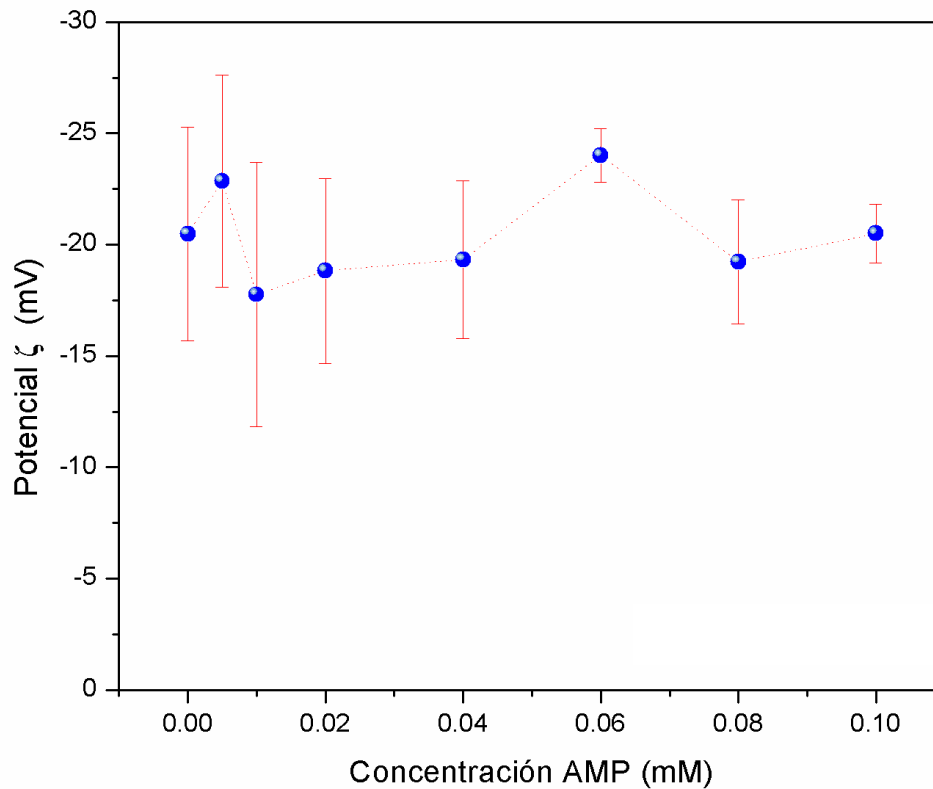


Figura 3.14 Gráfica de las mediciones de potencial ζ . Muestras fabricadas por método físico y funcionalizadas con AMP. Se observa que este potencial no es lineal al aumentar la concentración del AMP. La muestra con AMP a 0.06 mM representa la muestra con mejor estabilidad coloidal de las AuNPs.

En la Figura 3.15 se graficaron las mediciones del radio hidrodinámico de partícula. Estas mediciones también se compararon con la muestra original de 135.2 nm misma que al no estar rodeada de citrato algunas nanopartículas pueden estar unidas contribuyendo a que este valor sea mayor a 100 nm. Es posible que, al cambiar el pH ligeramente al agregar el AMP se pueda favorecer que las nanopartículas se separen un poco y disminuya el valor del radio hidrodinámico. El radio hidrodinámico con menor diferencia al original fue el de menor concentración 0.01 mM, con un valor de 125.4 nm; mientras que la muestra con mayor diferencia a la original fue la que tenía 0.08 mM de AMP con un valor de 100.9 nm.

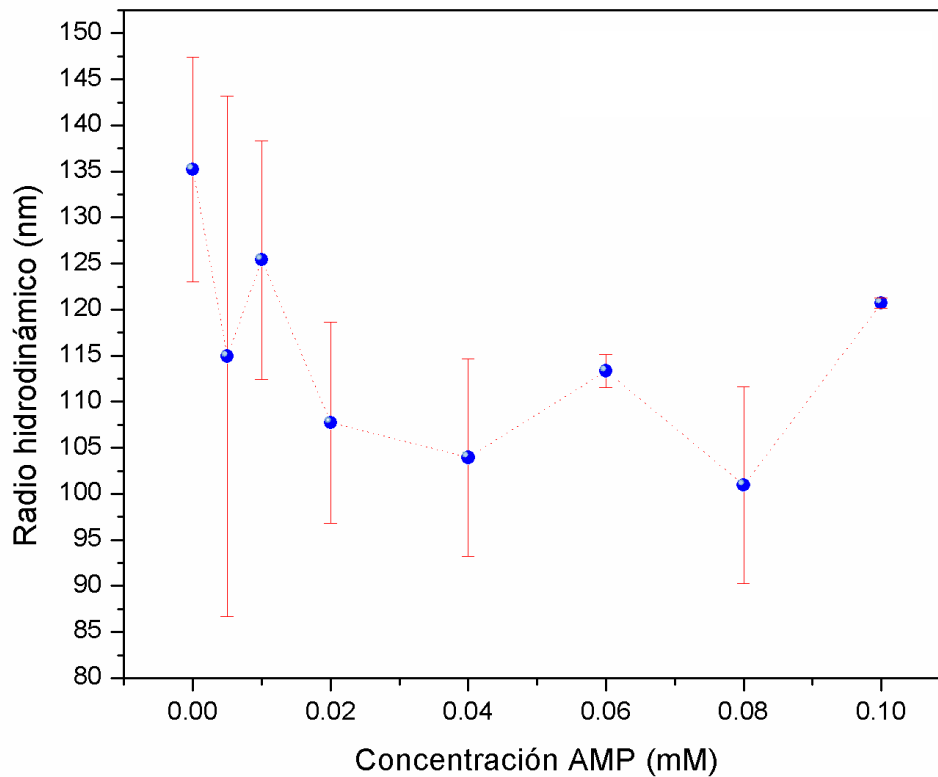


Figura 3.15 Gráfica de las mediciones del radio hidrodinámico de la partícula. Muestras fabricadas por método físico y funcionalizadas con AMP a distintas concentraciones.

El valor del radio hidrodinámico, en comparación a las muestras medidas en TEM, es mayor para todos los casos porque esta medida se hace no solo de la nanopartícula de oro, sino con el recubrimiento del líquido. Además, el valor de DLS para la muestra 0.05 mM presenta mayor error y esto puede ocurrir debido a que la banda de tamaños es más amplia que en el caso de los coloides hechos con el método de reducción. Mientras que para el valor del pH las muestras físicas se encuentran en el valor de 6, valor cercano al neutro conservando el pH de la solución del líquido (agua).

3.4.-Diferencias entre nanopartículas de oro sintetizadas por métodos químicos y por métodos físicos.

En la Tabla 3.11 se muestra un resumen de los valores importantes para cada síntesis y una comparación en cuanto a los resultados obtenidos. En esta, se puede observar que ya montado el experimento existe un tiempo significativo de diferencia para la obtención de nanopartículas, pues para la síntesis de un coloide por el método de Turkevich modificado con NaBH_4 es de dos horas y para el de ablación es de menos de 10 minutos. Esto es útil si se requieren sintetizar más muestras en un día.

La desventaja que presenta la ablación láser es el espacio que se ocupa al montar el experimento y la alineación de éste ya que detrás del experimento se necesita conocer el equipo con el que se trabaja. Para la síntesis física se utilizó un LASER, un atenuador, espejos y lentes, motores de movimiento, un osciloscopio y una mesa de movimiento, mientras que, para la síntesis química solo un agitador magnético.

Como se ha mencionado la microscopía TEM nos mostró que las nanopartículas tienen una geometría poliédrica predominante. La distribución de tamaños de las nanopartículas de oro fabricadas por ablación láser es ancha de 5.1 a los 78.2 nm, sin embargo, la gran mayoría de las partículas contadas se encuentran en valores menores a 30 nm representando un 77%, y su valor promedio es de 16.2 nm, en tanto las nanopartículas producidas por el método Turkevich tienen una distribución de tamaño angosta y van desde los 3.6 a 9.5 nm siendo el tamaño promedio de 6 nm. De esta manera, una diferencia significativa es la distribución de tamaños, de forma que para la funcionalización con AMP de las nanopartículas de oro obtenidas con métodos químicos la interacción relacionada con la superficie disponible es más homogénea, entonces, las posible in-homogeneidades en la interacción del grupo tiol en este caso pueden estar dados por la forma en como el citrato de sodio rodea las nanopartículas.

Tabla 3.11.

Tabla comparativa de la síntesis y caracterización de coloides en las nanopartículas coloidales obtenidas por ablación láser y método Turkevich modificado con NBH_4 .

	Ablación láser	Turkevich
Tiempo aproximado de síntesis	10 minutos	2 horas
Compuestos	Oro Sigma Aldrich (99.99%) H_2O	HAuCl_4 $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ NaBH_4 H_2O
Caracterizaciones	Potencial ζ Dispersión dinámica de luz (DLS) Espectroscopía UV-Vis Microscopía TEM	Potencial ζ Dispersión dinámica de luz (DLS) Espectroscopía UV-Vis Microscopía TEM
Equipo	Láser Ekspla Atenuador Espejos y lentes Piezoeléctrico Cubeta de ablación Mesas con motores de movimiento Osciloscopio digital Computadora para controlar las mesas de movimiento	Agitador magnético
Forma	Esférica	Esféricas y poliédricas
Superficie de la partícula	Sin recubrimiento	Rodeada de citrato de sodio
Pico del plasmón	526.8 nm	507.7 nm
Tamaño promedio con TEM	16.2 nm	6 nm
Rango de tamaños	5.1 – 78.2 nm	3.6 – 9.5 nm
Radio hidrodinámico	135.2 nm	39.9 nm
Potencial ζ	20.5 mV	36.3 mV
pH	6	4

La caracterización mostrada en la Figura 3.16 muestra que existe una notable diferencia en la concentración de nanopartículas obtenida por los dos medios, esto corresponde a la densidad de partículas. Los coloides por método químico tienen una mayor concentración de partículas que en el método físico. Al existir más oro en el coloide, la absorbancia es mayor que para las partículas con menor cantidad de oro, esto se puede observar a simple vista en la intensidad de la coloración y en los resultados observados de los espectros de absorbancia característicos.

Por otro lado, el pico del plasmón de superficie hace referencia al tamaño de la nanopartícula. En la gráfica se logra observar que los picos del plasmón para las nanopartículas químicas está corrido hacia el azul, mientras que los picos para los coloides físicos se corren al rojo. Como consecuencia, se interpreta que comparando ambas síntesis, las nanopartículas fabricadas por el método químico son de menor tamaño.

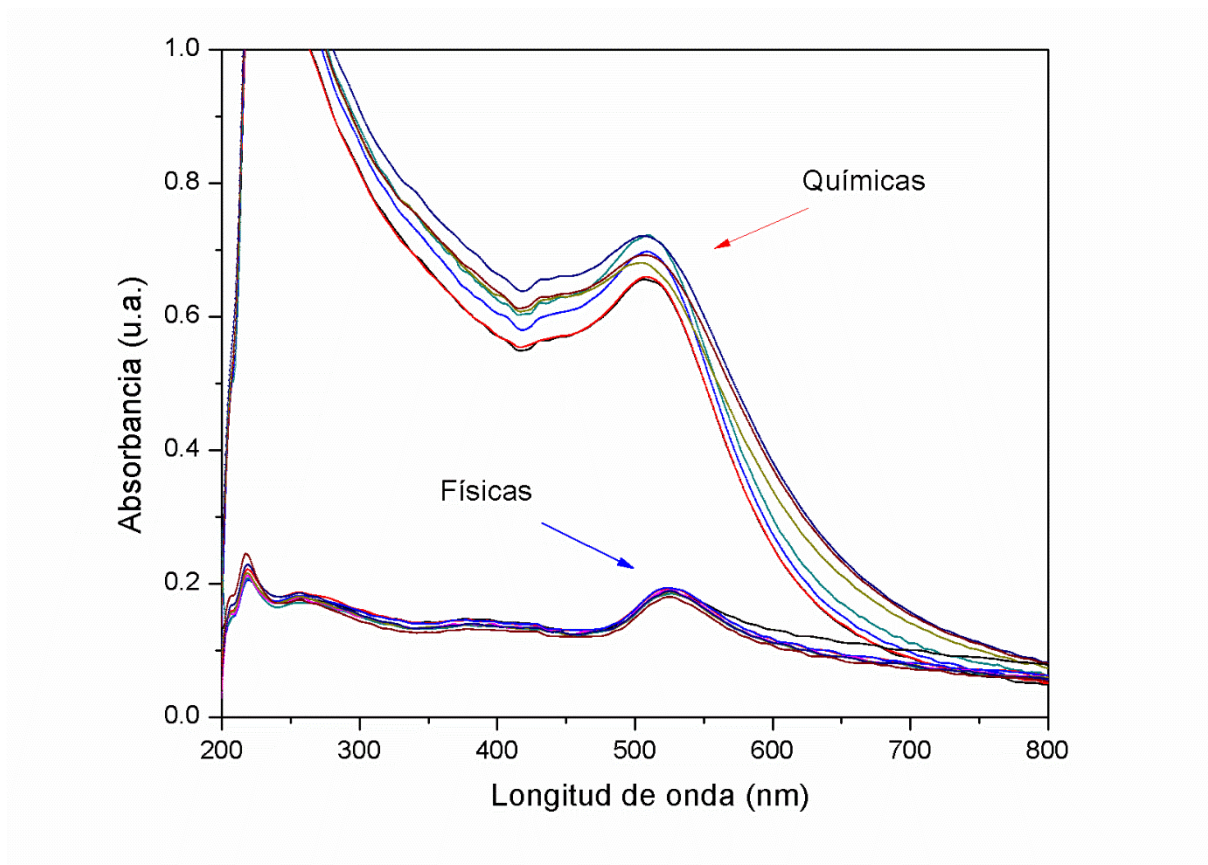


Figura 3.16 Gráfica comparativa de la absorbancia contra la longitud de onda de los coloides físicos y químicos.

Otro punto a señalar es el ancho de esta curva, pues para las partículas realizadas por el método químico el ancho de este plasmón con relación a la altura es menor que para las partículas físicas. El que la curva del plasmón sea más ancha corresponde a que existe una mayor distribución de tamaños

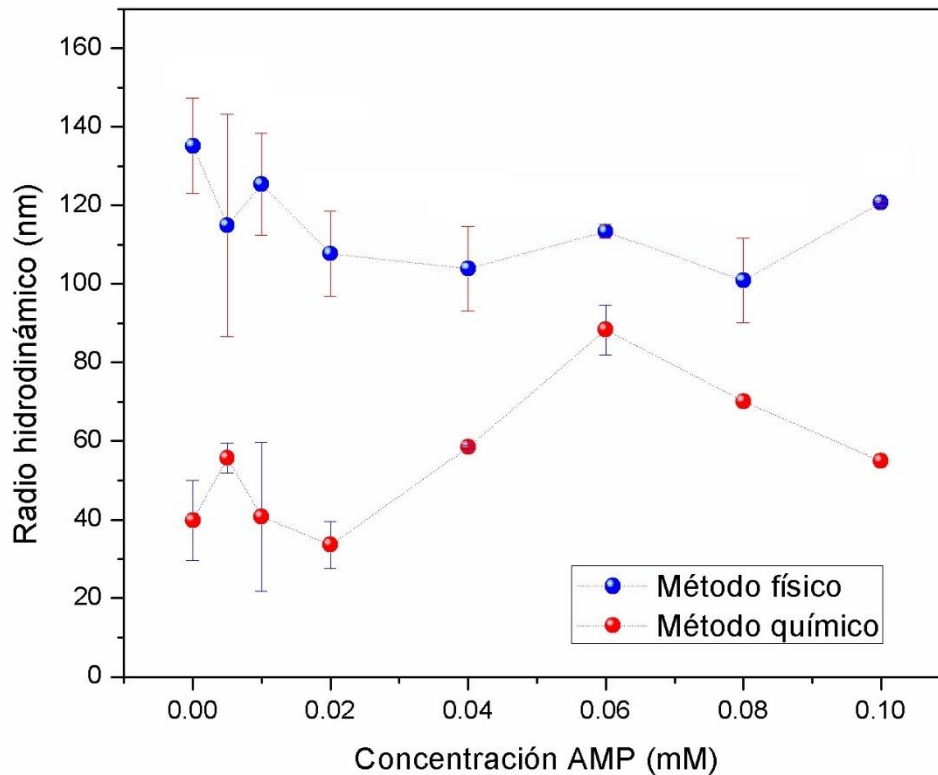


Figura 3.17 Gráfica comparativa del radio hidrodinámico para los coloides realizados por ambos métodos a diferente concentración de AMP.

El radio hidrodinámico de partícula es mayor para las producidas por ablación láser. El tamaño de la partícula no corresponde a lo medido en TEM ni a lo visto en el espectro de UV-Vis, pues en comparación con estos tamaños el radio hidrodinámico se refiere al tamaño de la partícula más la primera capa de solvatación. La capa de solvatación es mayor en las nanopartículas producidas por ablación láser, esto se puede deber a que los coloides sintetizados por método físicos contienen partículas descubiertas lo que facilita que se aglomeren en corto tiempo y lleva a un radio hidrodinámico mayor incluyendo el AMP, en

contraste con las sintetizadas por método químico que son partículas rodeadas de citrato. Ninguna de las muestras tiene una correspondencia lineal entre el radio hidrodinámico y la cantidad de concentración de AMP.

En la Figura 3.18 se observa que las nanopartículas producidas por método químico son más estables debido a que son partículas rodeadas de citrato, lo cual impide que éstas se aglomeren y precipiten más rápido que las físicas; sin embargo, al funcionalizarlas con AMP, estas pierden estabilidad lo que no ocurre de forma tan significativa en las nanopartículas hechas por métodos físicos. El intervalo para el que se observan los mejores resultados de estabilidad, radio hidrodinámico que no presenta un cambio notable y que se conserva la banda de absorbancia son, para las nanopartículas de oro rodeadas de citrato concentraciones de 0.01 a 0.04, mientras que para nanopartículas de oro producidas por ablación láser de 0.01 a 0.06 si bien presentan una disminución de su valor de potencial ζ no se observa un cambio significativo del valor original. En ambos casos el cambio en sus propiedades tanto de radio hidrodinámico y de potencial ζ con la concentración de AMP no es lineal. En intervalo de 0.01 mM hasta 0.04 mM de AMP en las nanopartículas de oro rodeadas de citrato se mantienen con un valor similar al original, mientras que para las de 0.06 mM en las de ablación láser fueron las de mejor estabilidad.

Por último, por el valor del pH de los coloides químicos podría dificultar que el azufre del grupo tiol se una a la superficie recubierta de las nanopartículas, contrario al valor del pH de los físicos el cual es más cercano a un valor del pH del agua destilada, como consecuencia hace que los coloides sean más amigables con proteínas (en caso de que se quieran unir moléculas mediante AMP).

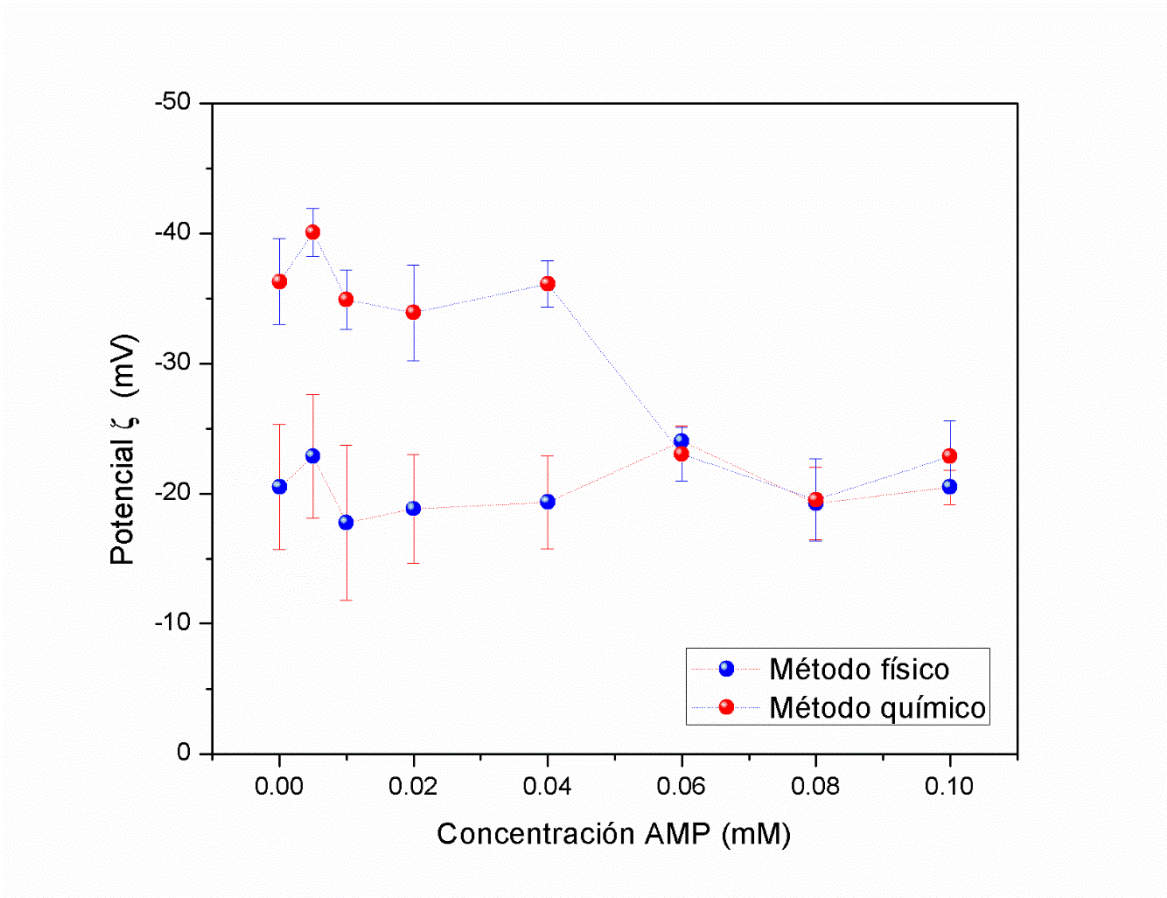


Figura 3.18 Gráfica comparativa del potencial ζ para los coloides realizados por ambos métodos a diferente concentración de AMP.

3.3 Conclusiones

Se sintetizaron muestras de coloides por método Turkevich modificado con borohidruro de sodio y por ablación láser y posteriormente los coloides obtenidos fueron funcionalizados con ácido mercaptopropiónico. El resultado principal entre ambos coloides fue la superficie de la nanopartícula, en el primer método la superficie se encontraba rodeadas de ácido; mientras que las de ablación no tenían ese recubrimiento. Las partículas sin el recubrimiento tienen una gran ventaja al momento de ser funcionalizadas; sin embargo, al no estar rodeadas del ácido es más probable que se precipiten, que se formen islas cambiando la superficie a la hora de ser funcionalizadas o bien tener menos sitios disponibles para interactuar directamente con el AMP pues este tipo de superficie es menos compleja en el momento de

interpretar la interacción, lo que es una de las ventajas con respecto al método químico. En cuanto a la forma de la nanopartícula para ambas síntesis antes y después de funcionalizar no cambió, por lo que se puede concluir que el AMP no contribuyó en cuanto a esta característica.

Para las nanopartículas sintetizadas por método Turkevich el radio hidrodinámico aumentó significativamente en el intervalo de 0.04 al 0.10 mM de AMP con respecto al original; mientras que para las sintetizadas por método físico fue lo contrario ya que disminuyó en cuanto a la original. El citrato de sodio pudo haber influido en el pH ácido del coloide químico y de esta manera afectar la capa de solvatación al estar en contacto con el AMP. Además, este cambio también puede asociarse a la notable distribución de tamaños, se sabe que al variar el tamaño de una nanopartícula cambia el número de átomos disponibles en la superficie para reaccionar, por lo que se tenían diversas condiciones para interactuar con el AMP y la primera capa de solvatación del agua. Por otro lado, también hay un cambio en el espectro de absorción pues el corrimiento del pico central de la banda de absorbancia relacionado con el comportamiento plasmónico, contrario a lo que se esperaba ya que usualmente su banda de absorción es hacia el rojo. Entonces la distribución de tamaños, y los diferentes valores de pH de la solución influyen en que se generen estos cambios en el espectro de UV-Vis. Por otro lado el pH más cercano a un valor neutro, como es el caso de los coloides fabricados por ablación láser hace que estas nanopartículas sean más amigables con moléculas biológicas en caso de que se requiera unir a las nanopartículas mediante el AMP.

Finalmente, por medio de las mediciones del potencial ζ que las muestras químicas presentan mejores condiciones para el intervalo entre 0.05 mM y 0.04 mM pero para el físico mejora en la condición de 0.06 mM por lo que sí existe una mejora en su estabilidad coloidal al agregar el AMP, sin embargo, esto mejoraría si la banda de distribución de tamaños fuera más angosta, de esta manera en caso de utilizar estas nanopartículas funcionalizadas para unir alguna molécula de interés se debe tener cuidado al manipularlas y en caso de que se requiera centrifugación.

4 Referencias

- [1] J. Sanz, O. Tomasa, A. Jimenez-Franco, y N. Sidki-Rius, *Elements and Mineral Resources*. En Springer Textbooks in Earth Sciences, Geography and Environment. Cham: Springer International Publishing, 2022. doi: 10.1007/978-3-030-85889-6.
- [2] Real Academia Española, “Partícula. En Diccionario de la Real Academia española”, <https://dle.rae.es/part%C3%ADcula>.
- [3] R. P. D’Gregorio, “Sistema internacional de unidades (SI)”, *Rev Obstet Ginecol Venez*, vol. 75, núm. 1, pp. 49–74, 2015, doi: 10.24927/rce2021.003.
- [4] B. Juárez H, “Nanopartículas semiconductoras coloidales y aplicaciones”, *Real Sociedad Española de Química*, vol. 107, pp. 229–236, 2011.
- [5] J. Polte *et al.*, “Mechanistic insights into seeded growth processes of gold nanoparticles”, *Nanoscale*, vol. 2, núm. 11, pp. 2463–2469, 2010, doi: 10.1039/c0nr00541j.
- [6] S. Ghosh, R. Ahmad, K. Banerjee, M. F. AlAjmi, y S. Rahman, “Mechanistic aspects of microbe-mediated nanoparticle synthesis”, *Front Microbiol*, vol. 12, núm. May, pp. 1–12, 2021, doi: 10.3389/fmicb.2021.638068.
- [7] L. Cornejo, “Por qué las diferentes propiedades de las nano partículas”, <https://nuevatecnologiasymateriales.com/el-porque-las-diferentes-propiedades-de-las-nano-particulas/>.
- [8] J. Polte, “Fundamental growth principles of colloidal metal nanoparticles - a new perspective”, *CrystEngComm*, vol. 17, núm. 36, pp. 6809–6830, 2015, doi: 10.1039/c5ce01014d.
- [9] N. Elahi, M. Kamali, y M. H. Baghersad, “Recent biomedical applications of gold nanoparticles: A review”, *Talanta*, vol. 184, pp. 537–556, 2018, doi: 10.1016/j.talanta.2018.02.088.
- [10] A. Tomar y G. Garg, “Short review on application of gold nanoparticles”, *Global Journal of Pharmacology*, vol. 7, núm. 1, pp. 34–38, 2013, doi: 10.5829/idosi.gjp.2013.7.1.66173.
- [11] I. Ielo *et al.*, “Synthesis, chemical–physical characterization, and biomedical applications of functional gold nanoparticles: A review”, *Molecules*, vol. 26, núm. 19, 2021, doi: 10.3390/molecules26195823.
- [12] M. T. Pambudi, S. D. Isro, y P. Wulandari, “Localized surface plasmon resonance effect of gold nanoparticles using 3-mercaptopropionic acid as capping material for sensing probe”, en *Key Engineering Materials*, Trans Tech Publications Ltd, 2021, pp. 43–48. doi: 10.4028/www.scientific.net/KEM.891.43.
- [13] M. C. Camacho Navas, “Nanopartículas de oro como interruptor de fluorescencia para carbon dots sintetizados a partir de biochar”, 2021.
- [14] S. K. Das, A. R. Das, y A. K. Guha, “Microbial synthesis of multishaped gold nanostructures”, *Small*, vol. 6, núm. 9, pp. 1012–1021, may 2010, doi: 10.1002/sml.200902011.

- [15] J. Kneipp *et al.*, “Gold nanolenses generated by laser ablation-efficient enhancing structure for surface enhanced Raman scattering analytics and sensing”, *Anal Chem*, vol. 80, núm. 11, pp. 4247–4251, 2008, doi: 10.1021/ac8002215.
- [16] G. P. Vizcaino, “Desarrollo de un método de detección para el virus del papiloma humano tipo 16.”, Centro de Investigación y de estudios avanzados del Instituto Politécnico Nacional, CDMX, 2018.
- [17] C. F. Juan J y R. D. Elder A, “Propiedades ópticas de nanopartículas de oros en sistemas ordenados y no ordenados”, 2017.
- [18] D. A. Castro Castro y O. G. Vásquez A, “Termodinámica del plasma”, 1997.
- [19] D. E. Martínez-Lara, R. González-Campuzano, J. L. Benítez, y D. Mendoza, “Localized overheating on aluminum metafilms mediated by surface plasmons”, *Revista Mexicana de Física*, vol. 67, núm. 5, pp. 1–6, sep. 2021, doi: 10.31349/RevMexFis.67.051001.
- [20] D. E. Martínez Lara, “Transporte electrónico en nanoestructuras de aluminio y el efecto de la interacción con plasmones”, Universidad Nacional Autónoma de México, 2019.
- [21] S. B. Perales y N. Elizondo, “Non linear stochastic risk-sensitive control applied to immunological system View project Plasmonic Devices View project”, 2013. [En línea]. Disponible en: <https://www.researchgate.net/publication/271216157>
- [22] R. Zanella, “Metodologías para la síntesis de nanopartículas: controlando forma y tamaño”, 2012. [En línea]. Disponible en: www.mundonano.unam.mx
- [23] F. Gómez Villarraga, “Nanopartículas metálicas y sus aplicaciones”.
- [24] Patricia C. Cardoso, “Nanopartículas de plata: obtención, utilización como antimicrobiano e impacto en el área de la salud”, *Revista pediátrica HNRG*, vol. 58, núm. 260, pp. 19–28, 2016, [En línea]. Disponible en: <http://revistapediatria.com.ar/wp-content/uploads/2016/04/260-Nanopartículas-de-plata.pdf>
- [25] L. A. G. Dimas, A. Oliva, C. Facio, y A. S. Galindo, “Nanopartículas metálicas, síntesis y aplicaciones Metallic nanoparticles, synthesis, and applications.”, *CienciAcierta*, vol. 71, pp. 33–45, 2022.
- [26] F. Ali, M. Hamza, M. Iqbal, B. Basha, N. Alwadai, y A. Nazir, “State-of-art of silver and gold nanoparticles synthesis routes, characterization and applications: A review”, *Zeitschrift fur Physikalische Chemie*, vol. 236, núm. 3. De Gruyter Open Ltd, pp. 291–326, el 1 de marzo de 2022. doi: 10.1515/zpch-2021-3084.
- [27] J. W. Park y J. S. Shumaker-Parry, “Structural study of citrate layers on gold nanoparticles: Role of intermolecular interactions in stabilizing nanoparticles”, *J Am Chem Soc*, vol. 136, núm. 5, pp. 1907–1921, 2014, doi: 10.1021/ja4097384.
- [28] C. Daruich De Souza, B. Ribeiro Nogueira, y M. E. C. M. Rostelato, “Review of the methodologies used in the synthesis gold nanoparticles by chemical reduction”, *Journal of*

Alloys and Compounds, vol. 798. Elsevier Ltd, pp. 714–740, el 25 de agosto de 2019. doi: 10.1016/j.jallcom.2019.05.153.

- [29] J. Turkevich, P. C. Stevenson, y J. Hiller, “A study of the nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold”, núm. c, 1951.
- [30] J. Dong, P. L. Carpinone, G. Pyrgiotakis, P. Demokritou, y B. M. Moudgil, “Synthesis of precision gold nanoparticles using Turkevich method”, *KONA Powder and Particle Journal*, vol. 37, núm. August, pp. 224–232, 2020, doi: 10.14356/kona.2020011.
- [31] M. Monge, “Nanopartículas de plata: métodos de síntesis en disolución y propiedades bactericidas”, *RSEQ*, pp. 33–41, 2009.
- [32] J. Turkevich *et al.*, “The formation of Colloidal Gold”, *Anal. Chem*, vol. 1, núm. 4, p. 18, 1949.
- [33] deChile, “Diccionario en línea: Ablación”, <http://etimologias.dechile.net/?ablacio.n>.
- [34] “Láser. En Diccionario de la Real Academia Española”, <https://dle.rae.es/l%C3%A1ser>.
- [35] D. F. Alvarado Paiva, “Efecto del campo magnético sobre tamaño y forma de nanopartículas de oro y plata sintetizadas por ablación láser en líquidos.”, 2020.
- [36] M. I. Mendivil Palma, “Síntesis de nanopartículas de Ag y nanocristales de Sb producidos mediante ablación por láser pulsado en un medio líquido (PLALM)”, Universidad Autónoma de Nuevo León, 2011.
- [37] M. A. Ortega, L. Rodríguez, y C. Jimmy, “Obtención y caracterización de nanopartículas coloidales empleando métodos ópticos”, *Bistua*, vol. 6, núm. 1, pp. 1–9, 2008, [En línea]. Disponible en: <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=90312176006>
- [38] M. A. Valverde-Alva *et al.*, “Effect of the magnetic field on the synthesis of colloidal silver and gold nanoparticles by laser ablation in bidestilated water”, *Momento*, vol. 2021, núm. 63, pp. 1–11, jul. 2021, doi: 10.15446/mo.n63.91515.
- [39] K. A. Elsayed, H. Imam, M. A. Ahmed, y R. Ramadan, “Effect of focusing conditions and laser parameters on the fabrication of gold nanoparticles via laser ablation in liquid”, *Opt Laser Technol*, vol. 45, núm. 1, pp. 495–502, 2013, doi: 10.1016/j.optlastec.2012.06.004.
- [40] M. A. Valverde-Alva *et al.*, “Laser ablation efficiency during the production of Ag nanoparticles in ethanol at a low pulse repetition rate (1-10 Hz)”, *Laser Phys Lett*, vol. 13, núm. 10, oct. 2016, doi: 10.1088/1612-2011/13/10/106002.
- [41] M. Villagrán Muniz, “Láseres: teoría y un experimento”, Ciudad de México, ago. 2004.
- [42] H. Huang, J. Lai, J. Lu, y Z. Li, “Pulsed laser ablation of bulk target and particle products in liquid for nanomaterial fabrication”, *AIP Adv*, vol. 9, núm. 1, 2019, doi: 10.1063/1.5082695.
- [43] N. Abril Díaz *et al.*, “Espectrofotometría: Espectros de absorción y cuantificación colorimétrica de biomoléculas”, 2005.

- [44] L. A. Laime Oviedo, "Diseño y modelamiento matemático para la síntesis verde de nanopartículas de plata a partir de la *Lepechinia meyenii*, aplicando la metodología superficie respuesta.", 2022.
- [45] J. L. Benítez Benítez, "Estudio del efecto de la temperatura en las propiedades ópticas y acústicas en multicapas de grafeno", Universidad Nacional Autónoma de México, 2016.
- [46] B. E. Chávez Sandoval, "Síntesis y caracterización de nanopartículas de oro y su funcionalización con sondas específicas de DNA de *Achlya sp.* y *Escherichia coli*", Universidad Autónoma Metropolitana (México). Unidad Azcapotzalco., Ciudad de México, 2015. doi: 10.24275/uama.6735.7467.
- [47] C. Brunatti y A. M. Martín, "Introducción a la espectroscopía de absorción molecular ultravioleta, visible e infrarrojo Cercano", 2010.
- [48] G. Volonté y P. Quiroga, *Análisis farmacéutico*. 2020. doi: 10.35537/10915/32503.
- [49] G. F. Ma.Magdalena, "Apuntes para Espectrometría de Radiación Ultravioleta Visible (UV/VIS)", Estado de México, 2016.
- [50] Cornejo Laureano, "Resonancia del plasmón de la superficie (RPS); propiedades optoelectrónicas", <https://nuevatecnologiasymateriales.com/resonancia-del-plasmon-de-la-superficie-rps-propiedades-optoelectronicas/>.
- [51] F. Hernández, "Historia de la microscopía electrónica. Los primeros microscopios electrónicos.", 2018.
- [52] J. L. Prin, G. Hernández, y B. Rojas De Gáscue, "Operando el microscopio como herramienta para el estudio de los polímeros y otros materiales.", *Revista Iberoamericana de Polímeros*, pp. 26–42, 2009, [En línea]. Disponible en: <https://www.researchgate.net/publication/267832818>
- [53] S. Barcikowski, V. Amendola, M. Lau, y G. Marzun, "Handbook of Laser Synthesis and Processing of Colloids (Second Edition)", doi: 10.17185/dupublico/70584.
- [54] S. Barcikowski, V. Amendola, G. Marzun, y C. Rehbock, "Handbook of Laser Synthesis of Colloids Cobalt ferrite in electrocatalysis View project Frontiers of Laser Ablation Synthesis in Liquid Solution View project", 2016, doi: 10.17185/dupublico/41087.
- [55] F. Paraguay-Delgado, "Técnicas de microscopía electrónica usadas en el estudio de nanopartículas", *Mundo Nano. Revista Interdisciplinaria en Nanociencias y Nanotecnología*, vol. 13, núm. 25, pp. 101–131, jun. 2020, doi: 10.22201/ceiich.24485691e.2020.25.69626.
- [56] F. Vargas Padilla, "Estimación de la resolución en microscopios electrónicos de barrido y transmisión", Universidad Nacional de Colombia, Universidad Nacional de Colombia, 2017.
- [57] M. G. González Pedroza, "Acoplamiento de nanopartículas de oro con el factor de crecimiento epidérmico (NPs de Au-EGF) y determinación de sus interacciones.", Universidad Autónoma del Estado de México, 2016.

- [58] B. Fultz y J. M. Howe, *Transmission Electron Microscopy and Diffractometry of Materials*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2002. doi: 10.1007/978-3-662-04901-3.
- [59] J. T. Tovar Sánchez, “Optimización de la respuesta plasmónica de nanopartículas de oro sintetizadas por ablación láser y su funcionalización con ácido 3-mercaptopropiónico”, 2020.
- [60] B. Sourav, “DLS and zeta potential - What they are and what they are not?”, *Journal of Controlled Release*, vol. 235. Elsevier B.V., pp. 337–351, el 10 de agosto de 2016. doi: 10.1016/j.jconrel.2016.06.017.
- [61] M. Segarra Ferrando, “Estudio de la dispersión de nanopartículas en medio acuoso para su posterior aplicación como fluido térmico”.
- [62] D. L. García Rubio, “Estudio de las propiedades ópticas de un sistema AuNPs-plaquetas para su aplicación en el biosensado de ENaC como herramienta diagnóstica de la HTA”.
- [63] E. Legado y A. Moulden, “El potencial Zeta y la química coloidal”, 2018. [En línea]. Disponible en: <http://www.luminet.net/~wenonah/hydro/al.htm#toxic>
- [64] S. 'Bucak y D. 'Rende, *Colloid and Surface Chemistry*. FL: Taylor and Francis Group, 2014.
- [65] Malvern Instruments Ltd., “Zetasizer Nano User Manual: Size theory”, 2013. [En línea]. Disponible en: [https://www.chem.uci.edu/~dmitryf/manuals/Fundamentals/DLS measurement principles.pdf](https://www.chem.uci.edu/~dmitryf/manuals/Fundamentals/DLS%20measurement%20principles.pdf)
[https://www.chem.uci.edu/~dmitryf/manuals/Malvern Zetasizer ZS DLS user manual.pdf](https://www.chem.uci.edu/~dmitryf/manuals/Malvern%20Zetasizer%20ZS%20DLS%20user%20manual.pdf)
- [66] A. M. Almeciga Gomez y M. Muñoz Martinez, “pH: Historia de un concepto. Análisis en textos de educación superior.”, Universidad Pedagógica Nacional, Bogotá, 2013.
- [67] R. Albores Velasco, “Grupos Funcionales: Nomenclatura y Reacciones principales”, Mexico, ene. 2006.
- [68] L. Cesar de Moraes Teixeira, “Nanopartículas de oro y platino estabilizadas por tiones N-heterocíclicas y aplicaciones catalíticas”, Universidad de Sevilla, Sevilla, 2018.
- [69] Á. Castaño Casado, “Aplicaciones biomédicas de nanopartículas de oro en el cáncer”, Facultad de Farmacia, 2020.
- [70] J. Y. Tovar Sánchez, “Síntesis de nanopartículas de oro con POSS-tiol mediante ablación láser para aplicaciones biomédicas”, Universidad Nacional Autónoma de México, 2017.
- [71] M. T. Pambudi, A. Hardianto, M. Yusuf, y P. Wulandari, “Localized surface plasmon effect on 3-mercaptopropionic acid and citrate stabilized gold nanoparticles for biosensor application”, *Journal of Nonlinear Optical Physics and Materials*, vol. 31, núm. 4, dic. 2022, doi: 10.1142/S0218863523500042.
- [72] S. Higashimoto, T. Nakase, S. Mukai, y M. Takahashi, “Copper-indium-sulfide colloids on quantum dot sensitized TiO₂ solar cell: Effects of capping with mercapto-acid linker molecules”, *J Colloid Interface Sci*, vol. 535, pp. 176–181, feb. 2019, doi: 10.1016/j.jcis.2018.09.092.

- [73] S. I. Kudryashov, A. A. Samokhvalov, E. I. Ageev, y V. P. Veiko, "Ultrafast Broadband Nonlinear Spectroscopy of a Colloidal Solution of Gold Nanoparticles", *JETP Lett*, vol. 109, núm. 5, pp. 298–302, 2019, doi: 10.1134/S0021364019050096.
- [74] C. Lucioni, "Redalyc.SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE ORO OBTENIDAS POR REDUCCIÓN DE H[AuCl₄]", 2012.
- [75] R. G. Antón, "Síntesis de nanopartículas de oro funcionalizadas con 1-dodecanotiol en un sistema bifásico . Desarrollo de sensores electroquímicos .", pp. 1–176, 2016.
- [76] M. Doyen, K. Bartik, y G. Bruylants, "UV-Vis and NMR study of the formation of gold nanoparticles by citrate reduction: Observation of gold-citrate aggregates", *J Colloid Interface Sci*, vol. 399, pp. 1–5, 2013, doi: 10.1016/j.jcis.2013.02.040.
- [77] C. Desgranges y J. Delhommelle, "Molecular simulation of the nucleation and growth of gold nanoparticles", *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 113, núm. 9, pp. 3607–3611, 2009, doi: 10.1021/jp8101546.
- [78] V. Petkov, Y. Peng, G. Williams, B. Huang, D. Tomalia, y Y. Ren, "Structure of gold nanoparticles suspended in water studied by x-ray diffraction and computer simulations", *Phys Rev B Condens Matter Mater Phys*, vol. 72, núm. 19, pp. 1–8, 2005, doi: 10.1103/PhysRevB.72.195402.