



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO

INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA

ÁREA ACADÉMICA DE CIENCIAS DE LA TIERRA Y MATERIALES

“Síntesis de nanopartículas de Au, Ag y AuAg con forma y tamaño controlado, mediante el uso de polielectrolitos ácidos”

TESIS

Que para obtener el grado de Maestra en Ciencias de los Materiales

Presenta

Ing. Maria Fernanda Ramirez Ayala

DIRECTOR

Dr. Jesús García Serrano

CO - DIRECTORA

Dra. Ana María Herrera González

Mineral de la Reforma, Hgo., diciembre 2020



Mineral de la Reforma, Hgo., a 2 de diciembre de 2020

Número de control: ICBI-D/2470/2020
Asunto: Autorización de impresión de tesis.

M. EN C. JULIO CÉSAR LEINES MEDÉCIGO
DIRECTOR DE ADMINISTRACIÓN ESCOLAR DE LA UAEH

Por este conducto le comunico que el comité revisor asignado a la C. María Fernanda Ramírez Ayala, alumna de la Maestría en Ciencias de los Materiales con número de cuenta 415852, se le autoriza la impresión del proyecto de tesis titulado "Síntesis de nanopartículas de Au, Ag y AuAg con forma y tamaño controlado, mediante el uso de polielectrolitos ácidos." en virtud de que se han efectuado las revisiones y correcciones pertinentes.

A continuación, se registran las firmas de conformidad de los integrantes del comité revisor.

PRESIDENTE	Dr. Jesús García Serrano
SECRETARIA	Dra. Ana María Herrera González
VOCAL	Dra. Marissa Vargas Ramírez
SUPLENTE	Dr. Edgar Cardoso Legorreta



Sin otro particular reitero a Usted la seguridad de mi atenta consideración.

Atentamente
 "Amor, Orden y Progreso"

Dr. Otilio Arturo Acevedo Sandoval
 Director del ICBI



OAAS/IBO



Ciudad del Conocimiento
 Carretera Pachuca-Tulancingo km 4.5 Colonia Carboneras,
 Mineral de la Reforma, Hidalgo, México. C.P. 42184
 Teléfono: +52 (771) 71 720 00 ext. 2231 Fax 2109
 direccion_icbi@uaeh.edu.mx

www.uaeh.edu.mx

El presente trabajo fue realizado en el laboratorio de polímeros y nanoestructuras del Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales (AACTyM), de la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, bajo la dirección del **Dr. Jesús García Serrano** y la **Dra. Ana María Herrera González**.

AGRADECIMIENTOS Y DEDICATORIAS

Agradezco a la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, institución que me permitió realizar este trabajo de investigación en el Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales (AACTyM), para obtener el título de “Maestra en Ciencias de los Materiales”.

A mi Director de Tesis el Dr. Jesús García Serrano, por la oportunidad que me brindó de poder trabajar bajo su dirección, por compartir parte de su conocimiento científico conmigo, por su tiempo, dedicación y claro, también por sus consejos. También, a mi co – directora la Dra. Ana María Herrera González, por haberme auxiliado y brindado la oportunidad de recurrir a sus habilidades además de sus conocimientos en la rama de polímeros. En general, a los dos, les agradezco el haberme tenido toda la paciencia del mundo para guiarme durante el desarrollo de este trabajo de investigación.

Agradezco también al CONACyT por el apoyo financiero otorgado a través de los programas de becas nacionales y mixtas a nivel posgrado.

A mi hermosa familia por su amor incondicional, apoyo, valores, consejos, enseñanzas y comprensión. Pero más que eso, les doy gracias por siempre darme fuerzas para no rendirme.

Le agradezco tanto a DIOS y a la VIRGEN quien supo guiarme por el buen camino, por sus bellas bendiciones, alentarme a seguir adelante y siempre querer ser una mejor persona.

Por último, a la Dra. Nayely Trejo Carbajal, por su conocimiento compartido, enseñanzas y experiencias. Además, a todos mis compañeros del laboratorio, sin duda alguna, todos somos una gran familia y les agradezco por su apoyo, consejos, risas, experiencias, regaños, conocimientos y sobre todo, GRACIAS POR CONFIAR EN MI.

ÍNDICE

RESUMEN	1
INTRODUCCIÓN	3
OBJETIVOS	5
CAPÍTULO 1. ANTECEDENTES	6
CAPÍTULO 2. MARCO TEÓRICO	11
2.1 Importancia del oro y plata	11
2.2 Nanociencia	11
2.3 Nanopartículas metálicas	12
2.3.1 Nanopartículas de oro	13
2.3.2 Nanopartículas de plata	14
2.3.3 Resonancia de plasmón superficial	15
2.3.4 Método coloidal.....	16
2.4 Polielectrolitos	20
2.5 Estabilización	21
2.5.1 Estabilización electroestática	21
2.5.2 Estabilización estérica	22
2.6 Técnicas de caracterización de nanoestructuras	22
2.6.1 Espectroscopia de Absorción Infrarroja (IR).....	23
2.6.2 Espectroscopia de Absorción de Resonancia Magnética Nuclear (RMN)	25
2.6.3 Espectroscopia Ultravioleta – Visible (UV-Vis)	26
2.6.4 Difracción de Rayos X (XRD)	27
2.6.5 Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM)	28
CAPÍTULO 3. DESARROLLO EXPERIMENTAL	29

3.1 Reactivos y disolventes	29
3.2 Equipos	32
3.3 Síntesis del monómero ácido <i>p</i> -acrilamidofenilcarboxílico y el polímero ácido poli(<i>p</i> -acrilamidofenilcarboxílico)	33
3.3.1 Síntesis del monómero ácido <i>p</i> -acrilamidofenilcarboxílico	33
3.3.2 Síntesis del polielectrolito ácido poli(<i>p</i> -acrilamidofenilcarboxílico)	33
3.4 Síntesis y estabilización de nanopartículas monometálicas y bimetálicas	34
3.4.1 Síntesis de nanopartículas de Au y Ag	34
Síntesis de nanopartículas bimetálicas de AuAg	35
CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	37
4.1 Mecanismo de reacción en pasos o etapas del monómero ácido <i>p</i> -AAFC	37
4.2 Espectro de RMN ⁻¹ H del monómero ácido <i>p</i> -acrilamidofenilcarboxílico .	37
4.3 Espectro de FT-IR del monómero ácido <i>p</i> -AAFC	38
4.4 Mecanismo de reacción vía radicales libres del ácido poli(<i>p</i> -acrilamidofenilcarboxílico)	39
4.5 Espectro de RMN ⁻¹ H del ácido poli(<i>p</i> -acrilamidofenilcarboxílico)	41
4.6 Espectro de FT-IR del polímero ácido poli(<i>p</i> -AAFC)	42
4.7 Formación de nanopartículas de Au, Ag y AuAg utilizando el polielectrolito ácido poli(<i>p</i> -AAFC)	43
4.8 Formación de nanopartículas de Au, Ag y AuAg estabilizadas con polietilenimina (PEI)	55
4.9 Formación de nanopartículas de Au y Ag de tamaño controlado estabilizadas por el ácido poli(<i>o</i> -acrilamidofenilarsónico)	64
4.10 Formación de nanopartículas de Au y Ag de tamaño controlado estabilizadas por el ácido poli(<i>p</i> -acrilamidofenilarsónico).	68
4.11 Estructura cristalina de las nanopartículas metálicas	75

4.12 Estudio de la interacción nanopartículas metálicas – polímero mediante espectroscopia de absorción infrarroja.....	77
CONCLUSIONES	81
REFERENCIAS.....	82
GLOSARIO	87

RESUMEN

En el presente trabajo, se reporta la formación y estabilización de nanopartículas de Au, Ag y AuAg mediante el método coloidal utilizando soluciones acuosas de los polielectrolitos ácido poli(*p*-acrilamidofenilcarboxílico), ácido poli(*o*-acrilamidofenilarsónico), ácido poli(*p*-acrilamidofenilarsónico) y polietilenimina. En algunos casos, los polímeros fueron capaces de reducir a los iones Au³⁺ y Ag⁺, además de actuar como agentes de control de forma y agentes estabilizantes, permitiendo obtener nanoestructuras con tamaño controlado, forma homogénea y estables en solución coloidal. En general, la síntesis de las nanopartículas transcurrió mediante las etapas de reducción de iones de Au³⁺ y Ag⁺, formación de cúmulos, nucleación, crecimiento y estabilización. La formación de las nanopartículas fue monitoreada mediante espectroscopia de absorción UV-Vis, debido a que las nanopartículas de Au, Ag y AuAg presentaron la banda de absorción debida a la resonancia de plasmón superficial característica de partículas con tamaño nanométrico. Mientras que la forma y tamaño de las nanopartículas fue determinada mediante microscopia electrónica de transmisión.

De los polímeros antes mencionados, el ácido poli(*p*-acrilamidofenilcarboxílico) fue sintetizado en el laboratorio de polímeros mediante una reacción de polimerización vía radicales libres en solución utilizando como iniciador el 2,2-azobisisobutironitrilo. La estructura molecular y pureza de este nuevo polímero fueron determinadas mediante las técnicas espectroscópicas de resonancia magnética nuclear e infrarrojo.

Las nanopartículas sintetizadas con el ácido poli(*p*-acrilamidofenilcarboxílico) evidenciaron en general una forma esférica y semi – esférica. Además, las nanopartículas sintetizadas con el polímero ácido poli(*o*-acrilamidofenilarsónico) en el caso de oro, mostraron una morfología tipo esférica con tamaño de 2 – 14 nm y en algunos casos también partículas semialargadas, producto de la aglomeración de las partículas individuales. Para plata se observaron nanopartículas con forma esférica y con un tamaño de 5 – 20 nm. De acuerdo con la síntesis de nanopartículas utilizando el ácido poli(*p*-acrilamidofenilarsónico), en el caso de oro, se evidenció una morfología de tipo dodecaedro con un tamaño de 13 – 40 nm y para plata una forma esférica con un tamaño promedio de 2.3 nm. También, la síntesis de nanopartículas con

polietilenimina evidenció, que la mayoría de nanopartículas presentan tamaños en el rango de 2 – 10 nm y forma esférica. Además, se apreció un arreglo ramificado compuesto por el ensamble u ordenamiento de las partículas esféricas.

También se verificó la estructura cristalina cúbica centrada en las caras de las nanopartículas sintetizadas, además del tamaño promedio del cristal los cuales fueron, PEI - Au de 5 nm, ácido poli(*o*-AAFA) - Ag de 6 nm y ácido poli(*p*-AAFA) - AuAg de 4 nm. Finalmente, se reporta el estudio de la interacción nanopartículas – polímero realizado mediante espectroscopia de absorción infrarroja (IR) para el sistema ácido poli(*p*-AAFC) y polietilenimina, ambos para plata y oro. Se encontró que en el caso del sistema ácido poli(*p*-AAFC) - nanopartículas si hubo interacción principalmente con el grupo amida y ácido carboxílico los cuales fueron responsables de la estabilización electrostática de las nanopartículas de Au y Ag. Además, con la polietilenimina se comprobó que la interacción del polímero con las nanopartículas, fue mediante los grupos amina primaria y secundaria, los cuales fueron capaces de establecer una interacción de tipo electrostática con los iones metálicos y con la superficie de las nanopartículas de Au y Ag.

INTRODUCCIÓN

En la actualidad, la investigación científica se ha involucrado en el estudio de la nanociencia, lo que conlleva a la fabricación de nuevos materiales nanoestructurados. La "nanociencia" es la disciplina o ciencia moderna emergente que se encarga del estudio, diseño, síntesis, manipulación y aplicación de materiales a escala nanométrica. Estos materiales nanoestructurados, poseen al menos una de sus dimensiones por debajo de 100 nm. Dentro de estos materiales, se pueden encontrar estructuras tales como: películas delgadas (2D), nanohilos (1D) y nanopartículas (0D) los cuales se incluyen en esta clasificación. A diferencia de sus homólogos en bulto, las nanoestructuras tienen una alta relación superficie / volumen, la cual aumenta a medida que disminuye el tamaño de las nanoestructuras, siendo este efecto una de las principales causas de que las propiedades del material cambien drásticamente (Pradeep, 2004)

Las nanopartículas metálicas con tamaño entre 1 – 100 nm, especialmente del grupo IB de la tabla periódica, poseen gran interés en la investigación debido a sus propiedades ópticas y electrónicas. A esta escala, las propiedades antes mencionadas de las nanopartículas metálicas son diferentes a las propiedades del metal en bulto debido a efectos como el confinamiento de electrones en su superficie.

Las nanopartículas de oro y plata coloidal han sido empleadas durante siglos, debido a los colores vibrantes producidos por su interacción con la luz visible, es decir, presentan disoluciones coloidales de colores intensos cuyas frecuencias de resonancia de plasmón aparecen en el rango de longitud de onda visible (Santibáñez Vallejo, 2012).

La síntesis controlada de nanopartículas de oro y plata es un punto de gran importancia, debido a que las propiedades y funciones de estas, están íntimamente relacionadas con el tamaño, morfología y estabilización.

Hoy en día, las nanopartículas metálicas son sintetizadas a partir de precursores del metal noble. El interés por obtener nanopartículas con forma y tamaño homogéneo llevo a emplear los polielectrolitos. Estos últimos, son polímeros cuyas unidades de repetición soporta un grupo electrolito positivo, negativo o ambos. El empleo de estos

polímeros ha sido útil para la obtención de nanomateriales con forma y tamaño controlado ya que, la estabilización de los nanomateriales para evitar la coalescencia o aglomeración es un aspecto crucial a considerar durante su síntesis (Caldera Villalobos, Herrera González, García Serrano, Martins Alho, & Montalvo Sierra, 2016; Dumur, y otros, 2011).

En el presente trabajo de tesis, se sintetizó y caracterizó el monómero ácido *p*-acrilamidofenilcarboxílico, abreviado como *p*-AAFC y el polielectrolito ácido poli(*p*-acrilamidofenilcarboxílico) abreviado como ácido poli(*p*-AAFC). Además, se sintetizaron nanopartículas de Au, Ag y AuAg mediante el método coloidal utilizando el ácido poli(*p*-AAFC) así como los polielectrolitos ácido poli(*p*-acrilamidofenilarsónico), ácido poli(*o*-acrilamidofenilarsónico) y polietilenimina. Se estudió la capacidad de los polímeros para actuar como agentes reductores de los iones Au³⁺ y Ag⁺ y agentes estabilizantes de nanopartículas de Au, Ag y AuAg. Además, se determinó la habilidad de los polímeros para controlar la forma de las nanopartículas, esto se hizo con el fin de obtener nanoestructuras óptimas con tamaño controlado, forma homogénea y estabilidad en solución coloidal. Y finalmente, se estudió la interacción de nanopartículas – polielectrolito para entender mejor la participación de los polímeros en los procesos de reducción de los iones metálicos, formación y estabilización de las nanopartículas.

OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL

Sintetizar y caracterizar nanopartículas de Au, Ag y AuAg con forma y tamaño controlado, mediante el método coloidal usando polímeros como agentes estabilizantes, con el fin de estudiar sus propiedades ópticas y la interacción nanopartículas - polímero.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1. Sintetizar y caracterizar el monómero ácido *p*-acrilamidofenilcarboxílico, además del polielectrolito ácido poli(*p*-acrilamidofenilcarboxílico), con el fin de emplear el polielectrolito en la síntesis de nanopartículas de Au y Ag.
2. Sintetizar nanopartículas de Au, Ag y AuAg utilizando polielectrolitos ácidos, que actúen como agentes reductores – estabilizantes para controlar tamaño, forma y estabilidad de las nanopartículas.
3. Determinar el tamaño, la forma y la estructura cristalina de las nanopartículas de Au, Ag y AuAg mediante las técnicas de Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) y Difracción de Rayos X (DRX).
4. Estudiar el fenómeno de Resonancia de Plasmón Superficial y la interacción polímero – nanopartícula mediante las técnicas de Espectroscopia de Absorción Ultravioleta Visible (UV-Vis) y Espectroscopia de Absorción Infrarroja (FT-IR).

CAPÍTULO 1. ANTECEDENTES

Durante las últimas décadas, las nanopartículas de metales nobles han atraído un gran interés por sus propiedades ópticas, electrónicas, magnéticas y catalíticas únicas, aun así, se dedican esfuerzos intensos de investigación para desarrollar nuevas estrategias sintéticas y de funcionalización (Valden, Lai, & Goodman, 1998). Especialmente, las propiedades ópticas y electrónicas de las nanopartículas metálicas se pueden ajustar fácilmente modificando su tamaño y forma (Xia & Halas, 2005).

El diseño de nanopartículas inorgánicas con una morfología controlada y estabilizadas es uno de los puntos clave en la nanociencia. Recientemente, se han explorado varios enfoques que implican el uso de estabilizantes, reductores, entre otros, para controlar las morfologías de las nanoestructuras como son: esferas, rodillos, alambres, láminas, prismas y formas más complejas (Popov, Zilberstein, & Davidov, 2006) (Choy, 2003). Con frecuencia, los polielectrolitos son de gran ayuda en esos enfoques, ya que, inducen la evolución morfológica de los cristales inorgánicos. Además, los polímeros han demostrado ser uno de los mejores agentes estabilizantes de nanomateriales. Las modificaciones morfológicas de diferentes tipos de sales inorgánicas, metales y óxidos metálicos se han estudiado intensamente como análogos estructurales en materiales bioinorgánicos y para la elaboración de nuevas estrategias de síntesis de nanopartículas inorgánicas con morfologías inusuales (Antonietti & Ozin, 2004) (Oaki & Imai, 2005) (Rozenberg & Tenne, 2008)

Por lo tanto, el control de la morfología de nanoestructuras en función del polímero utilizado es una técnica novedosa, general y prometedora. Esto se hace en condiciones ambientales con un gran potencial para la fabricación de nanomateriales con propiedades físicas, interesantes y útiles.

Recientemente, se reportó la obtención de nanopartículas metálicas estables utilizando poliamina, el cual mostró actuar simultáneamente como agente reductor y protector. La formación de nanopartículas metálicas se reportó por los investigadores como *in situ*, mediante el reflujo de una solución acuosa de precursor metálico (HAuCl₄) y poliamina en forma de dendrímero. También mediante el uso de un polielectrolito basado en polietilenimina (Pol, Motiei, Gedanken, Calderon Moreno, &

Mastai, 2003), encontraron que el polielectrolito lineal en una solución acuosa concentrada, puede convertir los iones Au^{3+} en nanoestructuras de oro 2D, llamadas nanoplacas (Imai & Oaki, 2004).

Normalmente los métodos de síntesis de nanopartículas metálicas incluyen el uso de varios agentes químicos, uno que actúa como reductor, otro para controlar la forma y otro más como estabilizante, pero pocos investigadores se centran en buscar un solo polielectrolito que ejecute las 3 acciones; reducir, controlar tamaño / forma y estabilizar.

Cuando las nanopartículas se distribuyen uniformemente en una solución acuosa sin una capa protectora, tienden a chocar entre sí para formar agregados más grandes. En general, la principal ventaja de usar polímeros como agentes de recubrimiento es que estabilizan la capa superficial de las nanopartículas y previenen su aglomeración (Grubbs, 2007) (Sudeep & Emrick, 2007).

Del Castillo Castro y colaboradores, sintetizaron nanopartículas de oro y cobre-oro utilizando microemulsiones aniónicas como reactores reductores. Las microemulsiones se prepararon utilizando bis(2-etilhexil)sulfosuccinato de sodio (Aerosol OT) y bis(2-etilhexil)sulfosuccinato de cobre (II) ($\text{Cu}(\text{AOT})_2$) como tensioactivos, que se disolvieron en isooctano el cual contenía una cantidad adecuada de agua. Las nanopartículas metálicas se incorporaron en películas de un compuesto de polímero electroconductor (ECP): polianilina (metacrilato de n-butilo) (PANI / PBMA) mediante la técnica de fundición. Los investigadores llegaron a la conclusión de que la inclusión de nanopartículas da como resultado un fenómeno de cooperación entre la polianilina y las nanopartículas, en consecuencia, las nanopartículas de oro aumentaron la conductividad eléctrica de la película de ECP en dos órdenes de magnitud (Del Castillo Castro, Larios Rodríguez, Molina Arenas, & Castillo Ortega, 2007).

Virkutyte et al, realizaron una revisión a cerca de la técnica en el uso de homo y copolímeros biocompatibles y biodegradables, así como enzimas para la producción de nanopartículas metálicas estables, ambientalmente benignas, selectivas y activas para las aplicaciones deseadas. El uso exitoso de nanopartículas y nanocompuestos metálicos en diversas aplicaciones como catalíticas, electrónica, biología, biomédicas,

ciencia de materiales, física, remediación ambiental y campos interdisciplinarios, así como su toxicidad, depende esencialmente de las características estructurales del tamaño, la forma, la composición y la superficie química de los nanomateriales. Además, se menciona que, para prolongar la vida útil de las nanopartículas metálicas, se deben evitar efectos no deseados como la agregación en soluciones acuosas y disolventes orgánicos, para prevenir la contaminación del medio ambiente, así como para reutilizar y reciclar nanopartículas, es vital seleccionar agentes estabilizantes y vías de funcionalización que sean respetuosos con el medio ambiente, no tóxicos y fáciles de implementar. Debido a esto, se introdujeron polímeros y enzimas biodegradables, entre otros. Estos agentes fueron capaces de producir una gran variedad de nanopartículas metálicas con forma esférica, varilla o de flor, las cuales fueron estables a tiempos largos de reacción (Virkyte & Varma, 2011).

Khalid Alaqad y A. Saleh, basaron su investigación respecto al campo de la biotecnología y biomédica. Debido a la gran área superficial que poseen las nanopartículas de Au y Ag, algunas de sus propiedades físicas son notables, por lo que son buenas candidatas en aplicaciones biomédicas como el diagnóstico y la terapia. Las nanopartículas de oro y plata demostraron ser las más estables para dichas aplicaciones (transportadoras de fármacos) (Alaqad & A Saleh, 2016).

El Hageet y colaboradores, obtuvieron nanopartículas de plata y oro de diferentes tamaños y carga superficial, empleando ácido ascórbico como agente reductor y múltiples polímeros como el quitosano, polilisina (PLL), polivinil alcohol (PVA), polietilenglicol (PEG) o citrato de sodio ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$) como estabilizante. Dichas nanopartículas fueron probadas en muestras de sangre humana, específicamente en recubrimientos de neutrófilos (glóbulos blancos) utilizando una prueba de función de neutrófilos (Rahme, y otros, 2018).

Ji Ho Youk y colaboradores, sintetizaron nanopartículas de oro utilizando ácido tetracloroáurico (HAuCl_4) como precursor y métodos de reducción química y fotoquímica en *in situ* para obtener partículas de tamaños pequeños, buena distribución y estabilidad, estudiaron ampliamente el uso de diversos estabilizadores, tales como n-alcanotioles, alquilaminas, dendrímeros y homopolímeros o copolímeros

de bloques. Además, estudiaron la preparación de nanopartículas de oro en soluciones acuosas utilizando un polielectrolito que posee grupos reductores colgantes. Se usó un complejo de polielectrolito (PEC) derivado del tertiofeno para la reducción de HAuCl_4 a nanopartículas de oro (Youk, Locklin, Xia, Park, & Advincula, 2001).

Rajesh y colaboradores, sintetizaron nanopartículas de oro y plata de una manera simple y económica, utilizando poli(alilamina) (PAAm) como agente reductor y estabilizante. El proceso sintético se llevó a cabo en solución acuosa, lo que hizo que el método fuera versátil y amigable con el medio ambiente. Las nanopartículas estabilizadas fueron estables en agua a temperatura ambiente durante al menos un mes (Sardar, Park, & Shumaker-Parry, 2007). Una de las ventajas en este trabajo, es la obtención de nanopartículas con forma y tamaño controlado, mediante el método de síntesis coloidal, empleando un polielectrolito básico.

Tamayo et al, describieron algunos métodos químicos, físicos y biológicos para la obtención de nanopartículas de plata y oro, además de su funcionalización para mejorar la dispersión de las nanopartículas en una matriz. Cabe mencionar que también discutieron las principales rutas para la preparación de nanocompuestos y su influencia en las propiedades del polímero compuesto. En general, explicaron las características y aplicaciones de los nanocompuestos de polímero / AuNP o AgNP para el tratamiento de agua en la industria textil, envasado de alimentos, sensores y dispositivos médicos (Tamayo, Palza, Zapata, & Bejarano, 2019).

A continuación, se presentan algunos de los trabajos de investigación más recientes en el campo de la síntesis de nanopartículas metálicas realizados por el grupo de polímeros y nanoestructuras de la UAEH.

En el año 2017, se sintetizaron polielectrolitos con grupos sulfonato mediante la modificación química del quitosano. Dichos polielectrolitos se utilizaron como agentes reductores de iones Au^{3+} y Ag^+ además de agentes estabilizantes. Los resultados indicaron que los grupos hidroxilo e imina en los polielectrolitos actúan como agentes reductores de iones Au^{3+} y Ag^+ mientras que los grupos sulfonato y el esqueleto del polímero estabilizan a las nanopartículas de Au y Ag en la solución coloidal (Caldera Villalobos, García Serrano, Peláez Cid, & Herrera González, 2017).

En el 2018, se reportó la síntesis de nanopartículas de Au en solución coloidal utilizando tres macroelectrolitos monodispersos con grupos de ácido sulfónico en diferente posición de un grupo aromático, estos macroelectrolitos se emplearon como agentes reductores y estabilizantes en solución acuosa o etilenglicol. La formación de las nanoestructuras se monitoreo mediante espectroscopia de absorción ultravioleta-visible (UV-Vis) y microscopía electrónica de transmisión (TEM), demostrando que los macroelectrolitos con grupos de ácido sulfónico en la posición orto actuaron como agentes reductores de iones Au^{3+} en solución coloidal y como resultado se formaron nanopartículas de Au con formas anisotrópicas, como decaedros y prismas (Herrera González, García Serrano, & Caldera Villalobos, 2018).

En el 2019, se reportó la síntesis y estabilización de nanopartículas de Au y Ag usando polímeros y compuestos hexa-sustituidos con grupos colgantes de 1,3,4-oxadiazol. Se encontró que con el polielectrolito con grupos 2-amino-1,3,4-oxadiazol fue capaz de reducir los iones Au^{3+} y Ag^+ y estabilizar las nanopartículas de Au y Ag en solución coloidal (Martins Alho, Herrera González, García Serrano, & Caldera Villalobos, 2019).

El mismo año, se utilizaron polielectrolitos con grupos colgantes de tiosemicarbazona y 1,3,4-tiadiazol como agentes reductores de iones Au^{3+} y agentes estabilizantes de nanopartículas de Au. Tales polielectrolitos fueron capaces de controlar el crecimiento de las nanopartículas, obteniendo estructuras con un tamaño promedio de 9 nm. En este estudio se concluyó que la naturaleza del grupo heterocíclico no tiene efecto sobre la forma de las nanopartículas, de tal manera que se obtuvieron nanopartículas cuasi esféricas con todos los polielectrolitos (Caldera Villalobos, Martins Alho, García Serrano, & Álvarez Romero, 2019).

CAPÍTULO 2. MARCO TEÓRICO

2.1 Importancia del oro y plata

Desde años remotos el oro y la plata han sido considerados como unos de los metales preciosos más importantes. Debido a su brillo y buena resistencia a la corrosión sus primeros usos fueron ornamentales, como lo demuestran varios hallazgos arqueológicos de civilizaciones como Moche, Inca, Andina, Sican, Vicús, entre otras. Existen múltiples propiedades físicas y químicas de estos metales que son de gran relevancia. Algunos datos y propiedades de estos metales se presentan en la **Tabla 1**.

Tabla 1. Propiedades del oro y plata en bulto (Minesatlas, s.f.).

Datos	Oro	Plata
Símbolo químico	Au	Ag
Masa atómica	196.97 g/mol	107.87 g/mol
Estado	Sólido	Sólido
Densidad relativa	19.3 g/cm ³	10.49 g/cm ³
Dureza	2.5 – 3 escala de Mohs	3 escala de Mohs
Maleabilidad	Alta	Alta
Ductilidad	Alta	Alta
Punto de fusión	1060 °C	961.8 °C
Punto de ebullición	2660 °C	2162.0 °C

Tanto el oro como la plata son metales cristalinos que presentan una estructura cúbica centrada en las caras (FCC) con un parámetro de red similares entre sí, 4.0781 Å para oro y 4.086 Å para plata.

2.2 Nanociencia

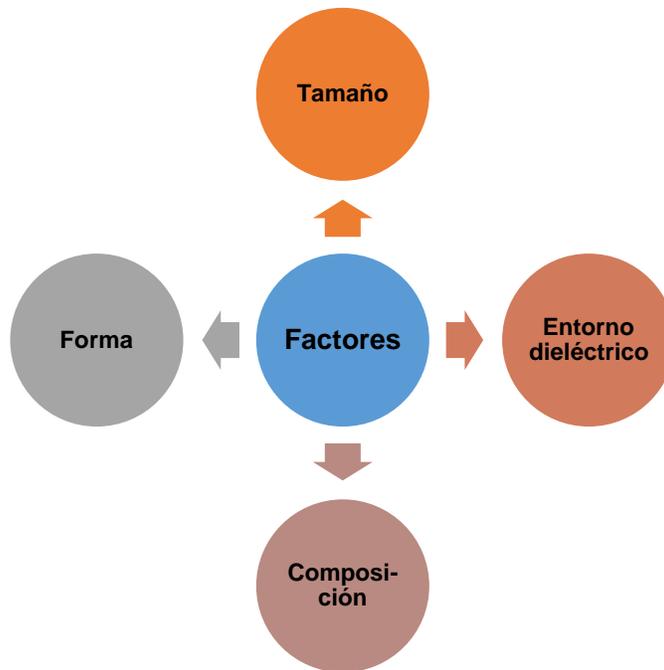
La nanociencia es una nueva disciplina relacionada con las cualidades únicas de los nanomateriales; estudia los procesos fundamentales, fenómenos, propiedades y la manipulación de la materia a una nanoescala. Es decir, la nanociencia se encarga de estudiar el comportamiento y la manipulación de los átomos, moléculas e incluso macromoléculas las cuales exhiben propiedades diferentes a los materiales en bulto. Es en realidad el estudio de objetos / partículas y sus fenómenos a un tamaño muy

pequeño, que oscila aproximadamente entre 1 y 100 nm. "Nano" se refiere a una escala de tamaño en el sistema métrico. Se utiliza en unidades científicas para denotar una billonésima parte de la unidad base, aproximadamente 100,000 veces más pequeña que el diámetro de un cabello humano. Un nanómetro es 10^{-9} m ($1\text{nm} = 10^{-9}$ m), una dimensión en el mundo de los átomos y las moléculas (Kumar & Kumbhat, 2016).

La nanociencia en la actualidad es muy importante, ya que tiene el potencial de revolucionar los métodos de creación de materiales, productos, variedad y naturaleza de las funcionalidades a las que se puede acceder, es decir, radica en que en escala nanométrica los materiales pueden adquirir o realzar propiedades diferentes a las que tienen a escala macroscópica (Mendoza Uribe & Rodríguez López, 2007).

2.3 Nanopartículas metálicas

Las nanopartículas metálicas, están puramente hechas de precursores de metales. Sin embargo, debido a la conocida característica de la resonancia de plasmón superficial, estas poseen propiedades optoelectrónicas únicas. Las nanopartículas de metales nobles, es decir, Cu, Ag y Au, tienen una banda de absorción amplia en la zona visible del espectro electromagnético. Su síntesis debe ser controlada en aspectos morfológicos y de tamaño, por lo que su fabricación es importante ya que forma parte de los materiales de vanguardia actuales (Dreaden, Alkilany, Huang, Murphy, & El-Sayed, 2011; Khan, Saeed, & Khan, 2017). En el **Esquema 1**, se muestran algunos de los factores que intervienen en las características y propiedades de las nanopartículas metálicas.



Esquema 1. Factores que intervienen en la formación de nanoestructuras metálicas.

2.3.1 Nanopartículas de oro

El oro coloidal, es un sol o suspensión coloidal de nanopartículas de oro en un fluido, generalmente agua. El coloide generalmente es de color rojo intenso (partículas esféricas < 100 nm) o azul/púrpura (partículas esféricas más grandes o nanorodillos) (Sapsford, y otros, 2013). Debido a sus propiedades ópticas, electrónicas y de reconocimiento molecular, las nanopartículas de oro son objeto de investigaciones sustanciales, con muchas aplicaciones potenciales o prometidas en una amplia variedad de áreas. Dichas aplicaciones, dependen en gran medida de su tamaño, forma y área superficial (Zeng, y otros, 2011).

Típicamente, las nanopartículas de oro coloidal se preparan mediante el tratamiento de HAuCl_4 (ácido cloroáurico) con un agente reductor, normalmente, NaBH_4 (borohidruro de sodio). En la **Figura 1**, se muestran coloraciones típicas de las nanopartículas de Au.



Figura 1. Coloraciones vibrantes típicas de nanopartículas de Au (Wikimedia, 2012).

2.3.2 Nanopartículas de plata

La plata coloidal generalmente es de color amarillo intenso (partículas esféricas < 100 nm). Se pueden sintetizar múltiples morfologías de estas nanopartículas dependiendo de la aplicación en cuestión. Comúnmente se usan nanopartículas de plata esféricas, pero también son populares las láminas de forma octogonal además de tener un espesor delgado. Su gran área superficial, permite la coordinación de un gran número de ligandos, es decir un ion o molécula que se une a un átomo de metal central para formar un complejo de coordinación (Graf, Vossen, Imhof, & Blaaderen, 2003). Estas, se sintetizan usualmente, utilizando los métodos tradicionales de Creighton, donde el AgNO_3 se reduce con NaBH_4 (borohidruro de sodio). De manera similar, a las nanopartículas de Au, las propiedades ópticas de las nanopartículas de Ag pueden manipularse sistemáticamente en función del tamaño, la composición y la forma (Kumar & Kumbhat, 2016). En la **Figura 2**, se muestran coloraciones típicas de las soluciones de nanopartículas de Ag.



Figura 2. Coloraciones vibrantes típicas de nanopartículas de Ag (Biotech, s.f.).

2.3.3 Resonancia de plasmón superficial

La resonancia de plasmón superficial (SPR), es un fenómeno óptico que surge de la interacción de una onda electromagnética y los electrones de conducción ubicados en la superficie de las nanoestructuras de metales nobles como Au, Ag y Cu (grupo IB de la tabla periódica). Es decir, la manifestación de un efecto de resonancia debido a la interacción de electrones de conducción de nanopartículas metálicas con fotones incidentes (Jayasmita , Mainak , & Tarasankar , 2016). En la **Figura 3**, se ilustra el fenómeno de resonancia de plasmón superficial.

Cabe mencionar que el fenómeno de SPR se presenta únicamente en nanoestructuras compuestas por los metales del grupo IB de la tabla periódica, hasta el momento solo ha sido comprobado para oro, plata y cobre.

Este fenómeno también se presenta bajo ciertas condiciones, en las cuales interviene el tamaño, es decir, la nanoestructura debe ser mucho más pequeña que la longitud de la luz incidente. Mientras que la morfología de las mismas influye directamente en la superficie y por lo tanto, produce variaciones en la frecuencia de oscilación de los electrones.

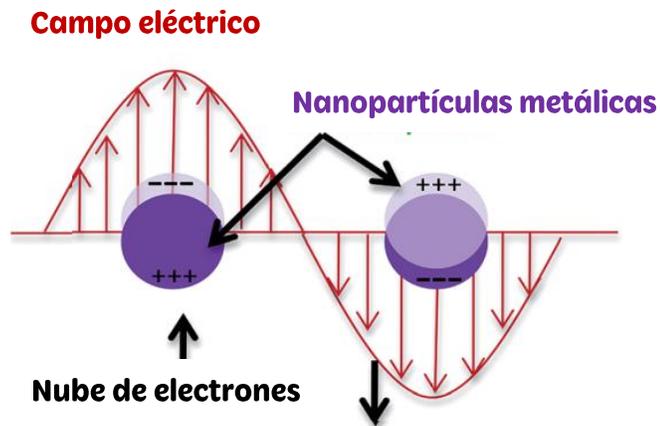


Figura 3. Formación de la resonancia de plasmón superficial (Jayasmita , Mainak , & Tarasankar , 2016).

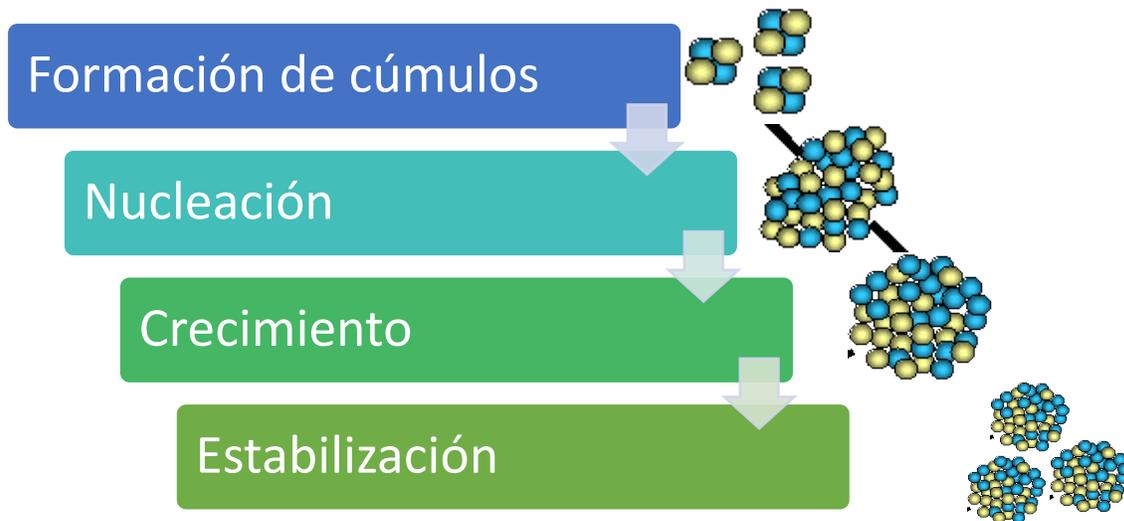
2.3.4 Método coloidal

Un coloide se define como una dispersión de partículas de una sustancia (la fase dispersa) entre un medio dispersor (Jong, 2009), aunque comúnmente se considera una suspensión de partículas en un medio molecular. Si las partículas son lo suficientemente grandes, entonces su comportamiento dinámico en suspensión en función del tiempo se regirá por las fuerzas de gravedad y se dará el fenómeno de sedimentación, en cambio sí son suficientemente pequeñas su movimiento irregular en suspensión puede ser atribuido a bombardeos colectivos de una multitud de moléculas térmicamente agitadas en una suspensión líquida, tal movimiento se conoce como movimiento Browniano. El tamaño de partícula en una solución coloidal suele oscilar en el rango de nanómetros, por ello el método coloidal es un método eficiente para la producción de nanopartículas (Lindman & Wennerström, 2016).

El método coloidal para sintetizar nanopartículas metálicas consiste en disolver la sal del precursor metálico, un agente reductor y un agente estabilizante en una fase continua o dispersante (un líquido en este caso). Este último puede jugar también el papel de reductor. En principio el tamaño promedio, la distribución de tamaños y la forma o morfología de las nanopartículas pueden ser controlados variando la concentración de los reactantes, del reductor y del estabilizante, así como la naturaleza del medio dispersante (Zanella, 2014).

2.3.4.1 Etapas de la formación de nanoestructuras

En las rutas ascendentes (*bottom-up*) en la síntesis de nanoestructuras, en las que se presentan condiciones óptimas y adecuadas en la forma y tamaño de las nanoestructuras se puede seguir simultáneamente una ruta termodinámica o de equilibrio o bien, un enfoque cinético (Li, Wang, & Yang, 2014). En el caso de seguir un equilibrio, existe una serie de etapas que se deben seguir para la obtención de las nanoestructuras como se muestra en el **Esquema 2**.



Esquema 2. Etapas en la formación de nanoestructuras.

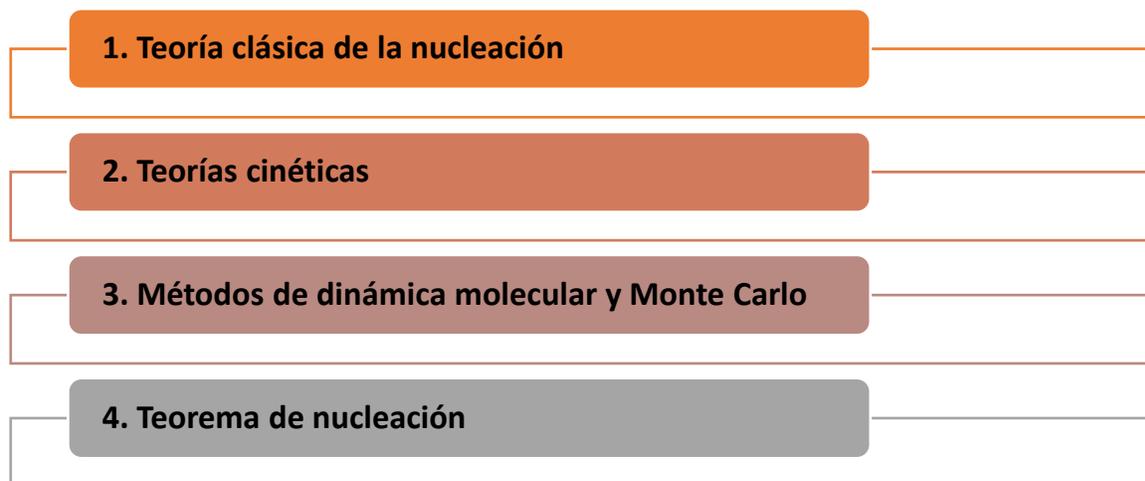
Formación de cúmulos

Los cúmulos son aquellos agregados de átomos o moléculas que no han alcanzado la energía y tamaño suficiente para convertirse en un núcleo, en los cúmulos los procesos de adsorción y desorción de átomos o moléculas del medio ocurren a diferentes velocidades, si la velocidad de desorción es mayor a la de adsorción, el proceso de desorción gobierna debido a que los átomos o moléculas no son capaces de mantenerse en la superficie del cúmulo y en consecuencia el cúmulo se desagrega (Malviya & Chattopadhyay, 2014). Cuando la velocidad del proceso de adsorción es predominante el cúmulo alcanza un tamaño crítico lo suficientemente estable, llamado núcleo.

Nucleación

Es el proceso mediante el cual los núcleos (semillas) actúan como plantillas para el crecimiento de cristales. Se dice también que es la primera formación de una nueva

fase termodinámica distinta (fase hija o núcleo) es decir, un conjunto de átomos; los cuales tienen la capacidad de crecer irreversiblemente. A continuación, en el **Esquema 3** se presentan los principales enfoques y aproximaciones computacionales utilizadas para el proceso de nucleación.



Esquema 3. Aproximaciones computacionales de la nucleación.

El proceso de nucleación se puede clasificar mediante dos tipos:

➤ **Nucleación homogénea**

Esta se caracteriza porque sucede en ausencia de una interfase sólida, siendo el soluto quien proporciona los átomos para formar los núcleos. Cabe mencionar que en este tipo de nucleación se requiere un alto grado de saturación de la solución (Rao, Müller, & Cheetham, 2007).

➤ **Nucleación heterogénea**

Esta se caracteriza por tener lugar sobre la superficie de estructuras atómicas o moleculares pre – existentes conocidas como semillas, las cuales son adicionadas intencionalmente a la solución. Esta nucleación, también puede ocurrir sobre la superficie de impurezas insolubles o incluso sobre alguna irregularidad de las paredes del recipiente de reacción.

Crecimiento

El proceso de crecimiento de los núcleos involucra una serie de pasos, los principales se mencionan a continuación: (Rao, Müller, & Cheetham, 2007):

- 1) La generación de especies en crecimiento.

- 2) La difusión de dichas especies desde el seno de la disolución hasta la superficie en crecimiento.
- 3) Su adsorción sobre la superficie en crecimiento.
- 4) El crecimiento superficial a través de la incorporación irreversible de tales especies sobre la superficie del sólido.

Los pasos antes mencionados, pueden agruparse en:

“Proceso de difusión”, involucra los primeros tres pasos.

“Procesos superficiales” involucra el paso cuatro.

La distribución del tamaño de partícula varía dependiendo de cuál de los dos procesos determina el crecimiento de las nanoestructuras, de manera que se presentan:

➤ **Crecimiento controlado por difusión**

Cuando la concentración de las especies de crecimiento se encuentra por debajo del mínimo de la concentración requerida para que ocurra la nucleación, la formación de nuevos núcleos se detiene, mientras que continúa el crecimiento de los núcleos formados.

➤ **Crecimiento controlado por procesos superficiales**

Cuando la difusión de especies desde el medio hasta la superficie del sólido en crecimiento es suficientemente rápida, la velocidad de crecimiento estará controlada por el proceso superficial. Existen dos mecanismos para los procesos superficiales, crecimiento mononuclear y crecimiento polinuclear.

El crecimiento mononuclear se produce capa a capa, es decir, las especies en crecimiento se incorporan a la partícula formando una capa y las capas siguientes solo se forman cuando la capa previa se ha completado.

Sin embargo, el crecimiento polinuclear ocurre cuando la concentración superficial es muy elevada, los procesos superficiales son tan rápidos que el crecimiento de una segunda capa ocurre antes de que se complete la primera.

2.3.4.2 Movimiento browniano

El movimiento browniano es el movimiento aleatorio que se observa en las partículas que se hallan en un medio fluido, como resultado de choques contra

las moléculas de dicho fluido. Es decir, rige el comportamiento de las suspensiones coloidales y es un movimiento aleatorio que se observa en partículas microscópicas inmersas en un medio fluido. El movimiento browniano se debe a que la superficie de las partículas está sometida a fuerzas ejercidas por las pequeñas moléculas del medio que la rodean; este bombardeo de fuerzas a escala atómica no siempre es uniforme en toda la superficie, sino que existen variaciones importantes (Ogemdi, 2019). En la **Figura 4** se muestra la simulación de este fenómeno.

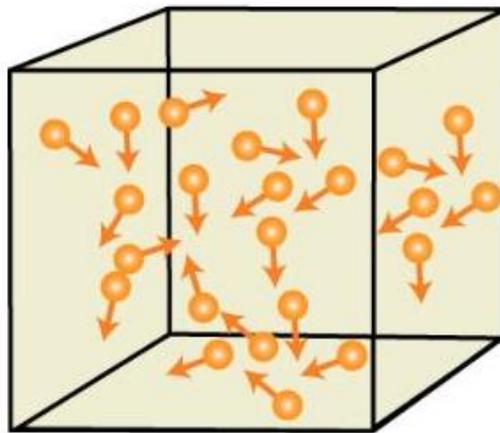


Figura 4. Choque de partículas debido al movimiento browniano (BYJU'S, s.f.).

2.4 Polielectrolitos

Un polielectrolito es un polímero en el que una proporción mayoritaria de las unidades que lo componen contiene grupos iónicos, ionizables o ambos (IUPAC, 1997). Los polielectrolitos son conocidos como polisales ya que, como sales, sus soluciones son conductoras de electricidad (se disocian generando especies cargadas en solución) y como polímeros poseen altos pesos moleculares y sus soluciones a menudo son viscosas (Hess, 2006). La mayoría de los polímeros que se utilizan en soluciones, dispersiones y geles son producidos por reacciones vía radicales libres. Una vez preparados los polímeros pueden ser modificados mediante reacciones de post-polymerización, como funcionalización y entrecruzamiento (Fernández, 2003). Los monómeros de estos polímeros pueden estar compuestos por grupos que presentan cargas (grupos iónicos) que pueden disociarse en un macro ion cargado y en

pequeños contraiones cuando el polielectrolito se disuelve en un disolvente polar (Tianyu , y otros, 2018). Los polielectrolitos se clasifican según su naturaleza de carga, es decir, dependiendo del tipo de carga, los polielectrolitos pueden ser:

- Catiónicos: Portan carga positiva
- Aniónicos: Portan carga negativa
- Anfólitos: Portan cargas negativas y positivas.

El interés hacia los polielectrolitos se debe principalmente a su alta solubilidad en agua, conductividad iónica, fuertes interacciones inter e intramoleculares que les confieren propiedades útiles en solución, interacciones a través de los iones en el medio y actividad superficial. Estas características intrínsecas a la cadena de polielectrolitos, benefician la aplicación de estos materiales como aditivos para modificar la viscosidad de soluciones e inducir la gelificación o bien, como estabilizadores para suspensiones coloidales, entre otras (Schanze & Shelton, 2009).

2.5 Estabilización

Las nanoestructuras tienen una relación área superficial – volumen muy grande, debido a esto, tiene un exceso de energía libre superficial en comparación a su energía de formación, haciéndolas termodinámicamente inestables. Entonces, para evitar que eso suceda, deben ser estabilizadas cinética y termodinámicamente por agentes protectores (Auffan, Jérôme, Wiesner, & Bottero, 2009), los cuales son capaces de vencer las fuerzas atractivas de Van der Waals que existen entre las partículas a través de fuerzas repulsivas electroestáticas y estéricas.

Cabe mencionar que, en los procesos de síntesis de nanoestructuras, las sustancias que actúan como estabilizadores controlan el proceso de agregación de los átomos o moléculas.

2.5.1 Estabilización electroestática

También es conocida como inorgánica o de carga, sucede a través de la adsorción de iones a la superficie electrofílica de las nanoestructuras, la cual conlleva a la formación de una doble capa eléctrica, la cual determina a su vez una fuerza de repulsión entre las partículas individuales (Napper & Netschey, 1971).

2.5.2 Estabilización estérica

En este tipo, las nanopartículas son envueltas por capas de compuestos de alto peso molecular, tales como los polímeros (Napper & Netschey, 1971), estos proveen una barrera estérica que previene el contacto entre dos o más partículas (Kurlyandskaya, Litvinova, Safronov, Schupletsova, & Tyukova, 2017).

2.6 Técnicas de caracterización de nanoestructuras

El desarrollo actual de la nanociencia y la nanotecnología no sería posible sin la caracterización a través de técnicas de identificación de materiales (Vargas, y otros, 2013). Las técnicas de caracterización consisten en la obtención de información (composición, estructura, topología, topografía, morfología) acerca de un material bajo estudio a partir de su interacción con una señal (eléctrica, luminosa, térmica, entre otras) de perturbación. Por tanto, toda caracterización de un material supone una agresión al mismo, es decir, una perturbación. El estudio de la respuesta del material a dicha perturbación nos permite conocer las propiedades o más concretamente, las peculiaridades de este. A continuación, en la **Tabla 2** se mencionan algunas de las técnicas de caracterización utilizadas en el estudio de nanopartículas metálicas estabilizadas con polímeros.

Tabla 2 Técnicas de caracterización, empleadas en la investigación.

Técnica	Señal de perturbación	Señal de respuesta	Fenómeno principal	Información obtenida
Espectroscopia de absorción infrarroja (FT-IR)	Radiación infrarroja	Radiación infrarroja	Absorción	Modos de vibración de enlaces, identificación de grupos funcionales
Espectroscopia de absorción de resonancia magnética nuclear (RMN)	Radiación de radiofrecuencia y campo magnético	Radiación de radiofrecuencia	Absorción	Elucidación de la estructura molecular
Espectroscopia de absorción ultravioleta – visible (UV-Vis)	Radiación UV visible	Radiación UV visible	Absorción	Transiciones electrónicas, identificación

				de grupos cromóforos
Difracción de rayos X (DRX)	Rayos X	Rayos X	Difracción	Identificación y determinación de la estructura cristalina
Microscopía electrónica de transmisión (TEM)	Electrones	Electrones	Transmisión	Morfología, topografía, composición química e información cristalográfica

2.6.1 Espectroscopia de Absorción Infrarroja (IR)

La espectroscopia vibracional fue una de las primeras técnicas espectroscópicas que encontró un uso extendido, en particular la espectroscopia de absorción infrarroja (IR) que recibe su nombre de acuerdo con la región del espectro electromagnético implicada.

La región IR del espectro electromagnético se encuentra entre $12800 - 10 \text{ cm}^{-1}$. Del cual se puede dividir en tres regiones: IR cercano (NIR): $12800 - 4000 \text{ cm}^{-1}$, IR medio: $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$; IR lejano: $400 - 10 \text{ cm}^{-1}$, siendo en el IR medio donde se dan la mayoría de las aplicaciones analíticas tradicionales.

Normalmente, esta espectroscopia se emplea para estudiar compuestos orgánicos, sin embargo, también se pueden estudiar compuestos inorgánicos los cuales contengan cationes o aniones poliatómicos (Aguilera Alarcón, 2011).

Las características más relevantes de esta técnica son las siguientes (Alperti, 1983):

- Si dos moléculas están constituidas por átomos distintos, o tienen distinta distribución isotópica, o configuración, o se encuentran en ambientes distintos, los espectros infrarrojos serán distintos.
- Una sustancia definida puede identificarse por su espectro infrarrojo. Estos espectros pueden ser considerados como las huellas digitales de dicha sustancia.

- Los espectros muestran bandas de absorción que son típicas de grupos funcionales particulares y que tienen localizaciones e intensidades específicas dentro de los espectros infrarrojos.
- A partir de los espectros se pueden inferir las estructuras moleculares. Para ello se requiere un modelo en el cual basar los cálculos.
- Las intensidades en las bandas del espectro de una mezcla son generalmente proporcionales a las concentraciones de las componentes individuales. Por lo tanto, es posible determinar la concentración de una sustancia y realizar análisis de muestras con varias componentes.
- Es posible, mediante el uso de dispositivos experimentales adecuados, obtener espectros infrarrojos sin alteración de la muestra, lo que constituye a esta espectroscopia como una herramienta de análisis no destructiva.
- El tiempo necesario para obtener y almacenar un espectro infrarrojo es del orden de minutos.

Cabe mencionar que, la radiación en la región de infrarrojo tiene la cantidad de energía necesaria para provocar movimientos vibracionales en las moléculas. Es decir, la absorción se satisface, si una determinada frecuencia de radiación IR corresponde a una frecuencia fundamental de vibración de una determinada molécula. Además, la molécula debe experimentar un cambio en el momento dipolar cuando tiene lugar la vibración fundamental. Si no hay cambio en el momento dipolar cuando la molécula presenta una vibración no habrá interacción entre la radiación electromagnética y la molécula (Aguilera Alarcón, 2011).

Con el fin de identificar las bandas de absorción en el espectro infrarrojo es necesario conocer los distintos modos de vibración, los cuales se observan en la **Figura 5**.

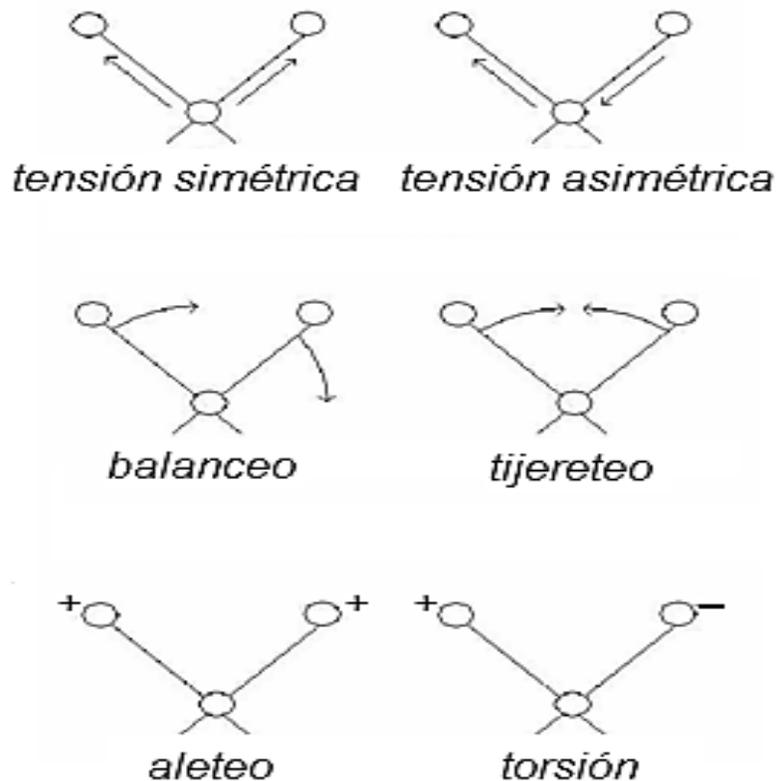


Figura 5.- Modos de vibración del grupo metileno (-CH₂-); + y - representan movimientos perpendiculares de acuerdo al plano del papel (JMGAV, 2012).

Cabe mencionar que no es complejo predecir el número teórico de modos fundamentales de vibración que tendrá una molécula. Ya que, una molécula no lineal que contiene N átomos puede tener solamente 3N-6 modos fundamentales de vibración o 3N-5 si la molécula es lineal.

2.6.2 Espectroscopia de Absorción de Resonancia Magnética Nuclear (RMN)

La resonancia magnética nuclear, es un fenómeno físico basado en las propiedades mecánico – cuánticas de los núcleos atómicos. El fenómeno de RMN, fue descubierto simultánea e independientemente en 1946 por dos grupos de físicos, uno dirigido por el profesor Purcell de la Universidad de Harvard y el segundo, encabezado por el profesor Bloch de la Universidad de Stanford.

La espectroscopia de RMN es una técnica de análisis estructural no destructiva que se basa en la absorción de energía de radiación electromagnética de tipo

radiofrecuencia por parte de ciertos núcleos atómicos, sometidos a un campo magnético intenso y de alta homogeneidad (Lambert & Mazzola, 2004).

Cabe mencionar que, los núcleos de todos aquellos isotopos cuyo número de masa y carga sean pares no tienen spin nuclear y en consecuencia tampoco tienen momento magnético nuclear. Ejemplo: $^{12}\text{C}_6$, $^{16}\text{O}_8$, $^{20}\text{Ne}_{10}$, $^{32}\text{Si}_{16}$, etc.

Sin embargo, basta con que uno de estos dos números sea impar para que el núcleo del átomo tenga spin nuclear y en consecuencia momento magnético nuclear. Ejemplo: ^1H , ^{13}C , ^{15}N , ^{19}F , ^{17}O , etc.

2.6.3 Espectroscopia Ultravioleta – Visible (UV-Vis)

La base de esta espectroscopia consiste en medir la intensidad del color (o de la radiación absorbida a una longitud de onda específica). Para que una sustancia sea activa en el visible (380 -780 nm) debe ser colorida; el que una sustancia tenga color es debido a que absorbe ciertas frecuencias o longitudes de onda del espectro visible y transmite o refleja otras.

Es un fenómeno que involucra la irradiación con luz de energía conocida, suficiente como para provocar transiciones electrónicas, es decir promover un electrón desde un orbital de baja energía a uno vacante de alta energía.

Estos tipos de transiciones electrónicas son las siguientes (Owen, 2000):

- De electrones σ , π y n en moléculas
- Electrones d y f dentro de átomos
- Transferencia de carga entre especies donadoras y aceptoras
- Electrones de las bandas de energía de un semiconductor
- Electrones de la superficie de nanopartículas Au, Ag y Cu

La espectroscopia UV-Vis es una técnica indispensable para la caracterización de nanopartículas metálicas. Cabe mencionar que en especial partículas compuestas de los metales Au, Ag y Cu (con tamaño nanométrico) al interactuar con la radiación electromagnética de tipo visible, produce un fenómeno conocido como la resonancia de plasmón superficial. Este fenómeno básicamente consiste, en la oscilación colectiva de los electrones débilmente enlazados en nanopartículas metálicas que al entrar en resonancia con el campo eléctrico oscilante de la radiación incidente causan una fuerte absorción de energía.

2.6.4 Difracción de Rayos X (XRD)

Los Rayos X fueron descubiertos 1895 por el físico alemán Wilhelm Conrad Röntgen y recibieron ese nombre, por su naturaleza desconocida hasta ese momento. La unidad de medida en la región de rayos X es el angstrom (Å), que equivale a 10^{-10} m. Sin embargo, los rayos X utilizados en difracción, tienen longitudes de onda que se encuentran en el rango de 0.5 a 2.5 Å. Los rayos X son una forma de radiación electromagnética, su energía va desde aproximadamente 200 eV a 1 MeV, colocándolos entre los rayos gamma y la radiación ultravioleta en el espectro electromagnético.

Los resultados obtenidos tras el análisis por DRX ofrecen información sobre la posición y tipo de átomos encontrados. Los cristales, gracias a su estructura periódica, dispersan elásticamente los haces de rayos X en ciertas direcciones y los amplifican por interferencia constructiva, originando un patrón de difracción.

Cabe mencionar que, los rayos X son generados en un tubo que contiene una fuente de electrones y dos electrodos metálicos. Los electrones se producen calentando un cátodo de filamento de tungsteno. La pérdida de energía de los electrones debido al impacto con el ánodo metálico se manifiesta como rayos X. En realidad, solo un pequeño porcentaje (menos del 1%) del haz de electrones se convierte en rayos X; la mayoría se disipa como calor en el ánodo de metal.

En el método del polvo cristalino, la muestra a analizar es pulverizada y colocada sobre un portamuestras, el cual a menudo es de un material que no difracta, como vidrio o plástico. La cantidad de polvo utilizada para cada experimento es bastante pequeña, generalmente unos pocos miligramos (100 – 200 mg). En un difractómetro convencional la muestra se mantiene en posición horizontal y se rota para minimizar los efectos de orientación preferente y favorecer la orientación de los cristales al azar. La muestra que se elija para el análisis debe ser representativa de todo el material. Además de analizar polvos, la muestra también puede ser una lámina o película de un material policristalino, por ejemplo, una lámina de aluminio o una película policristalina sobre un sustrato (Suryanarayana & Grant Norton, 1998).

2.6.5 Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM)

Esta microscopia es la única técnica que nos permite visualizar los sistemas coloidales de nanopartículas metálicas a detalle. A través de TEM se hace posible la determinación directa de la forma y el tamaño de las partículas individuales (Aguilera Alarcón, 2011).

El haz de electrones se produce por la emisión termoiónica de un cátodo de tungsteno o hexaboruro de lantano y es acelerado hacia una abertura en el ánodo. El voltaje de aceleración es de 50 – 200 KV. Cuando los electrones del haz colisionan con la muestra, en función de su grosor y del tipo de átomos que la forman, parte de ellos son transmitidos selectivamente. Todos ellos son conducidos y modulados por unas lentes para formar una imagen final. En términos generales, está compuesto por la columna que genera el haz de electrones, sistema de alto vacío, sistema de enfriamiento, corrientes de alimentación y un sistema de registro de la imagen. Como se mencionó anteriormente, la imagen formada por los electrones es proyectada en dos dimensiones sobre una pantalla fosforescente y puede ser obtenida finalmente a través de una película fotográfica o de una cámara digital en una computadora (Sorrivas de Lozano, Morales, & Yañez, 2014).

En general, con la microscopia electrónica de transmisión se obtiene la siguiente información:

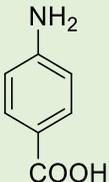
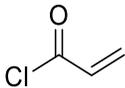
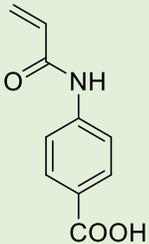
- Morfología: tamaño, forma y arreglo de las partículas, así como la relación de cada uno de ellos a una escala de diámetros atómicos.
- Cristalografía: arreglo de átomos y su grado de orden, defectos a escala atómica en áreas de unos pocos nanómetros de diámetro.

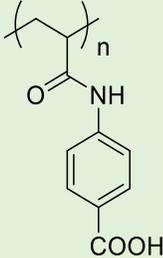
CAPÍTULO 3. DESARROLLO EXPERIMENTAL

3.1 Reactivos y disolventes

A continuación, en la **Tabla 3** se mencionan las principales características de los reactivos empleados durante este trabajo de investigación.

Tabla 3. Reactivos químicos y sus principales características.

Fórmula / Estructura	Reactivo	Características
	Ácido <i>p</i> -aminobenzoico	Pureza del 99.9%, PM: 138.14 g/mol Sólido, blanco ρ : 1.37 g/cm ³ Sigma Aldrich
	Cloruro de acrilóilo	Pureza del 99.9%, PM: 90.50 g/mol Líquido, incoloro ρ : 1.12 g/cm ³ Sigma Aldrich
	Piridina	Pureza del 99.9%, PM: 79.10g/mol Líquido, incoloro Sigma Aldrich
H ₂ SO ₄	Ácido sulfúrico	Pureza del 99.9%, PM: 98.08 g/mol Líquido, incoloro ρ : 1.83 g/cm ³ Sigma Aldrich
	Ácido <i>p</i> -acrilamidofenilcarboxílico	Pureza 99%, PM: 191.18 g/mol Sólido, blanco

	<p>Ácido poli(<i>p</i>-acrilamidofenilcarboxílico)</p>	<p>Pureza 99%, Sólido, blanco Sintetizado en el laboratorio de polímeros</p>
<p>HAuCl₄·3H₂O</p>	<p>Ácido tetracloroáurico trihidratado</p>	<p>Pureza del 99.9%, PM: 393.83 g/mol Sólido, amarillo ρ: 3.9 g/cm³ Sigma Aldrich</p>
<p>AgNO₃</p>	<p>Nitrato de plata</p>	<p>Pureza del 99.9%, PM: 169.87 g/mol Sólido, blanco ρ: 4.35 g/cm³ Sigma Aldrich</p>
<p>NaOH</p>	<p>Hidróxido de sodio</p>	<p>Pureza del 99.9%, PM: 40 g/mol Sólido, blanco ρ: 2.13 g/cm³ Sigma Aldrich</p>
<p>C₆H₈O₆</p>	<p>Ácido ascórbico</p>	<p>Pureza del 99.9%, PM: 176.12 g/mol Sólido, blanco ρ: 1.65 g/cm³ Sigma Aldrich</p>
<p>NaBH₄</p>	<p>Borohidruro de sodio</p>	<p>Pureza del 99.9%, PM: 37.83 g/mol Sólido, blanco ρ: 1.07 g/cm³ Sigma Aldrich</p>
<p>H₂O</p>	<p>Agua desionizada</p>	<p>18 MΩ</p>

3.2 Equipos

Espectroscopia de Absorción de Resonancia Magnética Nuclear (RMN): Con el fin de elucidar la estructura molecular del monómero ácido *p*-acrilamidofenilcarboxílico y su polímero, se utilizó un espectrómetro RMN, marca Bruker (modelo ASCEND 400), con un campo magnético de 9.4 teslas y una frecuencia de 400 MHz. Las muestras fueron preparadas en tubos de resonancia, disolviendo 15 mg de la muestra en 0.75 mL de dimetilsulfóxido deuterado (DMSO- d_6).

Espectroscopia de Absorción Infrarroja (FT-IR): Para identificar los grupos funcionales presentes de los compuestos orgánicos, se utilizó un espectrofotómetro Infrarrojo marca Perkin – Elmer (modelo Frontier). Las muestras se analizaron mediante el método de ATR (reflectancia totalmente atenuada), a temperatura ambiente en el rango de 4000 a 400 cm^{-1} .

Espectroscopia de Absorción Ultravioleta Visible (UV-Vis): Para las mediciones de absorción en las soluciones coloidales, se utilizó un espectrofotómetro UV-Vis, marca Perkin – Elmer (modelo Lambda 2S). Las muestras se colocaron en celdas de cuarzo de 1 cm x 1 cm x 5 cm y los espectros fueron tomados a temperatura ambiente en el rango de 300 a 800 nm.

Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM): Las imágenes que se generaron por esta técnica se obtuvieron en un Microscopio Electrónico de Transmisión marca JEOL (modelo JEM-2100) operado a un voltaje de aceleración de 200 KV. Las muestras fueron preparadas depositando una gota de la solución coloidal de nanoestructuras en una rejilla de Cu recubierta con grafito y se dejó secar en un desecador con vacío.

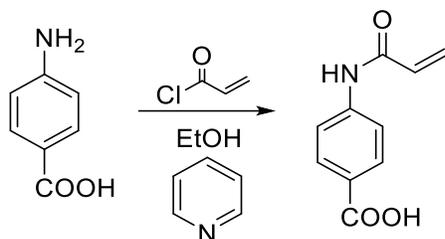
Difracción de Rayos X (DRX): Los patrones de difracción se obtuvieron en un difractómetro de rayos X marca Inel (modelo Equinox 2000), empleando un tubo de rayos X de cobalto ($K_{\alpha 1}=1.789 \text{ \AA}$), operado a un voltaje de 30 KV y una corriente de 20 mA. Las muestras fueron preparadas depositando gota a gota la solución coloidal en un sustrato de vidrio (5 x 5 mm) sobre una parrilla de calentamiento a 60°C.

3.3 Síntesis del monómero ácido *p*-acrilamidofenilcarboxílico y el polímero ácido poli(*p*-acrilamidofenilcarboxílico)

En esta sección, se expone la metodología experimental que permitirá evaluar el logro del objetivo de este trabajo dividida en 2 etapas, la primera es la síntesis del monómero ácido *p*-acrilamidofenilcarboxílico abreviado como ácido *p*-AAFC y del polielectrolito ácido poli(*p*-acrilamidofenilcarboxílico) abreviado como ácido poli(*p*-AAFC). Posteriormente la segunda etapa, la síntesis general de nanopartículas monometálicas de Ag, Au y bimetálicas AuAg.

3.3.1 Síntesis del monómero ácido *p*-acrilamidofenilcarboxílico

En un matraz de fondo redondo de una boca se disolvió 1 g (0.0072 mol) de ácido *p*-aminobenzoico en 20 mL de etanol. La solución resultante fue enfriada empleando un baño de hielo con una temperatura entre 5 - 7 °C y simultáneamente se adicionaron gota a gota 0.6 mL (0.0074 mol) de cloruro de acrilóilo y 0.6 mL de piridina bajo atmósfera de argón. La mezcla se mantuvo en agitación constante a temperatura ambiente por 24 h.



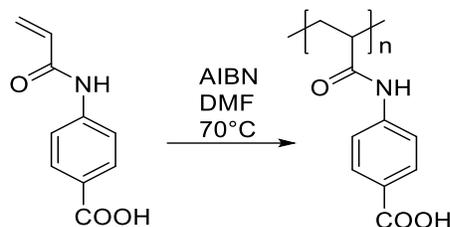
Esquema 4. Reacción química de la síntesis del monómero ácido *p*-acrilamidofenilcarboxílico.

Al término de la reacción, se adicionaron 25 mL de una solución 0.1 M de H₂SO₄ y se agitó vigorosamente por 30 min. Posteriormente el producto obtenido, fue separado por filtración y lavado repetidas veces con agua. Finalmente, el sólido fue secado a vacío a una temperatura de 60 °C. **Rendimiento:** 1.20 g (86.63 %).

3.3.2 Síntesis del polielectrolito ácido poli(*p*-acrilamidofenilcarboxílico)

La polimerización del monómero ácido *p*-acrilamidofenilcarboxílico, fue realizada siguiendo un mecanismo vía radicales libres, mediante la técnica de polimerización en solución. En un tubo de ensayo se disolvió 500 mg (0.0026 mol) del monómero ácido *p*-acrilamidofenilcarboxílico en 1 mL de dimetilformamida (DMF) y se agregaron 10 mg

(6×10^{-5} mol) de 2,2-azobisisobutironitrilo (AIBN) (2 % en peso con respecto al monómero). La mezcla fue burbujeada con argón durante 20 min y posteriormente el tubo se selló herméticamente.



Esquema 5. Reacción química de la síntesis del polielectrolito ácido poli(*p*-acrilamidofenilcarboxílico).

La polimerización fue realizada a 70 °C durante 14 h. Terminada la reacción, el polímero fue precipitado en 50 mL de agua destilada con una temperatura aprox. 5 °C, el producto obtenido fue filtrado y purificado lavándose repetidas veces con etanol. **Rendimiento:** 460.80 mg (92.16 %).

3.4 Síntesis y estabilización de nanopartículas monometálicas y bimetálicas

3.4.1 Síntesis de nanopartículas de Au y Ag

Las nanopartículas de Ag y Au se sintetizaron por el método coloidal utilizando AgNO_3 o $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ y los siguientes polielectrolitos: ácido poli(*p*-AAFC), ácido poli(*o*-AAFA), ácido poli(*p*-AAFA) y polietilenimina (PEI) como agente estabilizante y en algunos casos como agente reductor. Las soluciones de sales metálicas y polielectrolitos se prepararon con una concentración de 1×10^{-3} M (en solución de agua) y 500 partes por millón (ppm), respectivamente. Cabe mencionar que todas las soluciones de sales metálicas y polielectrolitos se hicieron con agua desionizada (18 M Ω). El procedimiento general para la síntesis de nanopartículas fue el siguiente: Se mezclaron 2 mL de solución de polielectrolito y 2 mL de solución de AgNO_3 o HAuCl_4 a temperatura ambiente, en ciertos casos se agregó 0.1 mL de una solución de agente reductor ácido ascórbico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$) ($[1 \times 10^{-2}$ M]), la solución resultante se agitó durante 5 s. Posteriormente, se cubrió de la luz y luego se mantuvo en reposo. La evolución de las soluciones coloidales, es decir, la formación y el crecimiento de las nanopartículas se monitoreó mediante espectroscopia UV-Vis. Cabe destacar que la síntesis de nanopartículas con los polímeros PEI y ácido poli(*p*-AAFC) se realizó a tres

temperaturas; 25 °C, 40 °C y 75 °C. En la **Figura 6**, se muestra la representación de lo anterior mencionado.

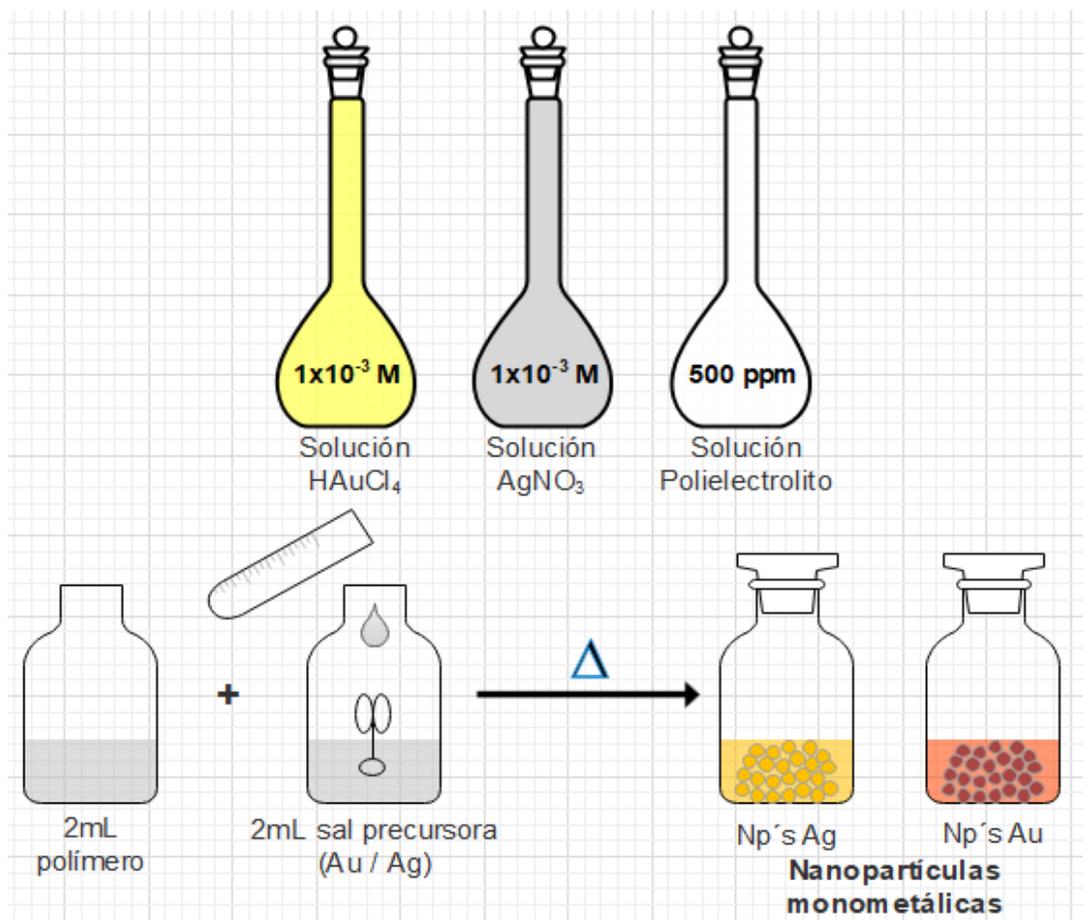


Figura 6. Esquema general de la síntesis de nanopartículas monometálicas.

Síntesis de nanopartículas bimetálicas de AuAg

Para la formación de partículas bimetálicas, se partió de las soluciones precursoras de Au y Ag. Posteriormente, se agregaron 2 mL de polímero, 1 mL de la solución de $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ y 1 mL de AgNO_3 , enseguida se vertió 0.1 mL de agente reductor, con el fin de acelerar la formación de nanoestructuras y evitar la formación de nanoestructuras de Au y Ag por separado. Después se cubrió de la luz y luego se mantuvo en reposo, la evolución y formación fue monitoreada mediante UV-Vis. En la **Figura 7**, se muestra la representación de lo anterior mencionado.

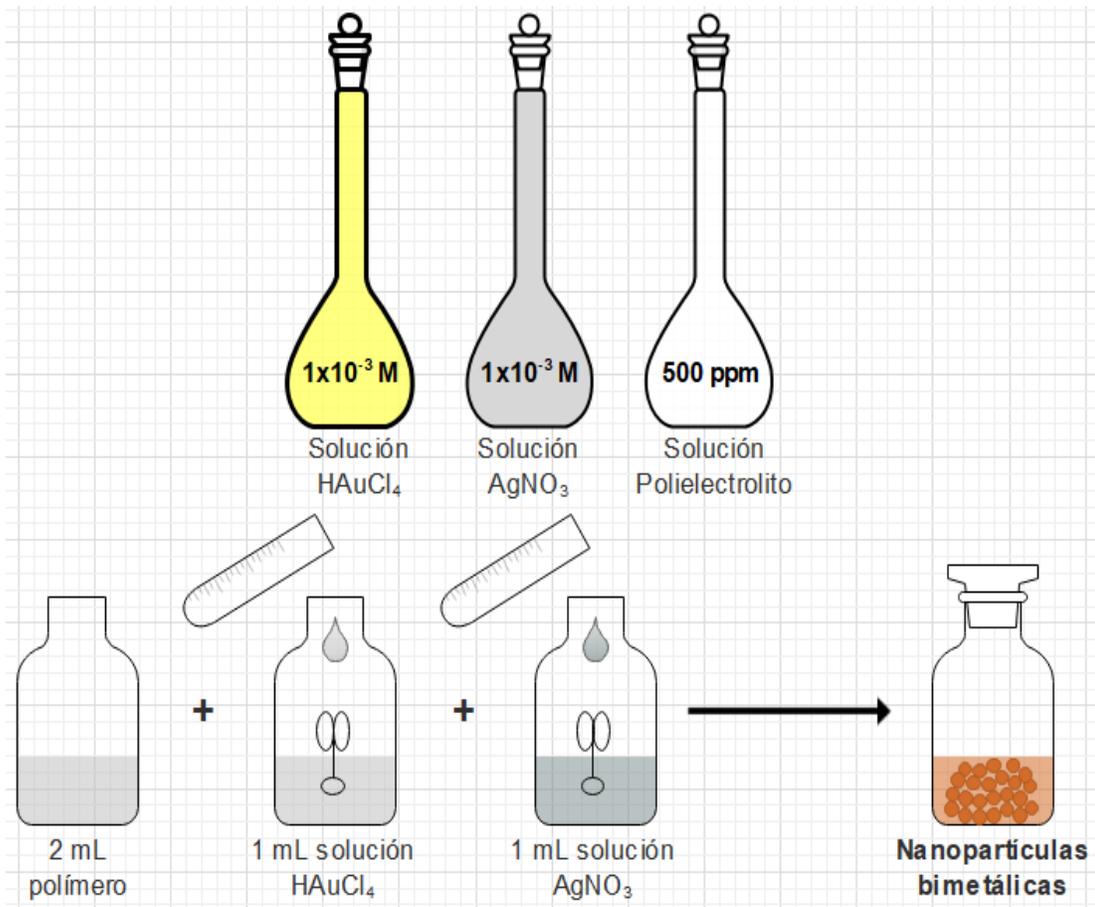


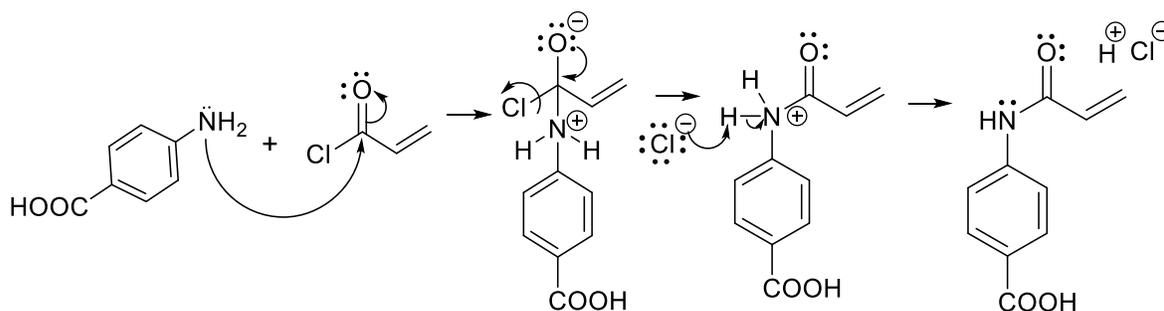
Figura 7. Esquema general de la síntesis de nanopartículas bimetálicas.

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La discusión se aborda de acuerdo con la secuencia experimental, primero se explica el mecanismo de reacción de la síntesis del monómero ácido *p*-acrilamidofenilcarboxílico y su caracterización mediante RMN y FT-IR. Después, el mecanismo de polimerización del polielectrolito ácido poli(*p*-acrilamidofenilcarboxílico) y la determinación de su estructura molecular mediante RMN y FT-IR. Por último, se discute la síntesis de nanopartículas metálicas de Au, Ag y AuAg estabilizadas con diferentes polielectrolitos y su caracterización por UV-Vis, TEM, DRX y FT-IR.

4.1 Mecanismo de reacción en pasos o etapas del monómero ácido *p*-AAFC

En el **Esquema 6** se observa el mecanismo de la reacción de condensación del cloruro de acrililo con el ácido *p*-aminobenzoico para obtener el monómero ácido *p*-acrilamidofenilcarboxílico (*p*-AAFC). La condensación consistió en una reacción de sustitución nucleofílica acílica en la que el par de electrones libres del grupo amino del ácido *p*-aminobenzoico lleva a cabo el ataque nucleofílico al carbono del carbonilo en el cloruro de acrililo, generando una deslocalización de electrones hacia el oxígeno, quedando sobre él una carga negativa y sobre el nitrógeno una carga positiva, éste par de electrones que se deslocaliza hacia el oxígeno, regresa para formar nuevamente el enlace doble C=O provocando el desplazamiento del cloro, el cual saldrá con carga negativa, posteriormente ese átomo de cloro negativo va a abstraer un protón provocando que el nitrógeno recupere su par de electrones libres.



Esquema 6. Mecanismo de reacción en pasos o etapas del monómero ácido *p*-AAFC.

4.2 Espectro de RMN ¹H del monómero ácido *p*-acrilamidofenilcarboxílico

En la **Figura 8** se muestra el espectro de RMN de ¹H del monómero ácido *p*-AAFC en la región de 10.5 a 3.2 ppm. En dicho espectro se observan siete señales, que integran

para un total de nueve protones coincidiendo con el número de protones de la estructura propuesta. La señal simple que se observa en 10.4 ppm corresponde al protón (H4) unido al nitrógeno del grupo amida. Las señales observadas en 7.88 y 7.78 ppm, que integran para dos protones cada una, fueron asignadas a los protones (H2, H3) aromáticos del monómero. La señal doble de dobles en 6.46 ppm fue atribuida al protón (H5) ($J= 16, 12\text{Hz}$) con respecto al grupo carbonilo, además la señal en 6.29 ppm es debida al protón vinílico (H6) en posición *trans* ($J= 16, 2.4\text{Hz}$) con respecto a H5. La señal en 5.78 ppm fue asignada al protón vinílico (H7) en posición *cis* ($J= 12, 2\text{ Hz}$) con respecto a H5. Finalmente, la señal observada a 3.33 ppm fue atribuida al protón (H1) del ácido carboxílico.

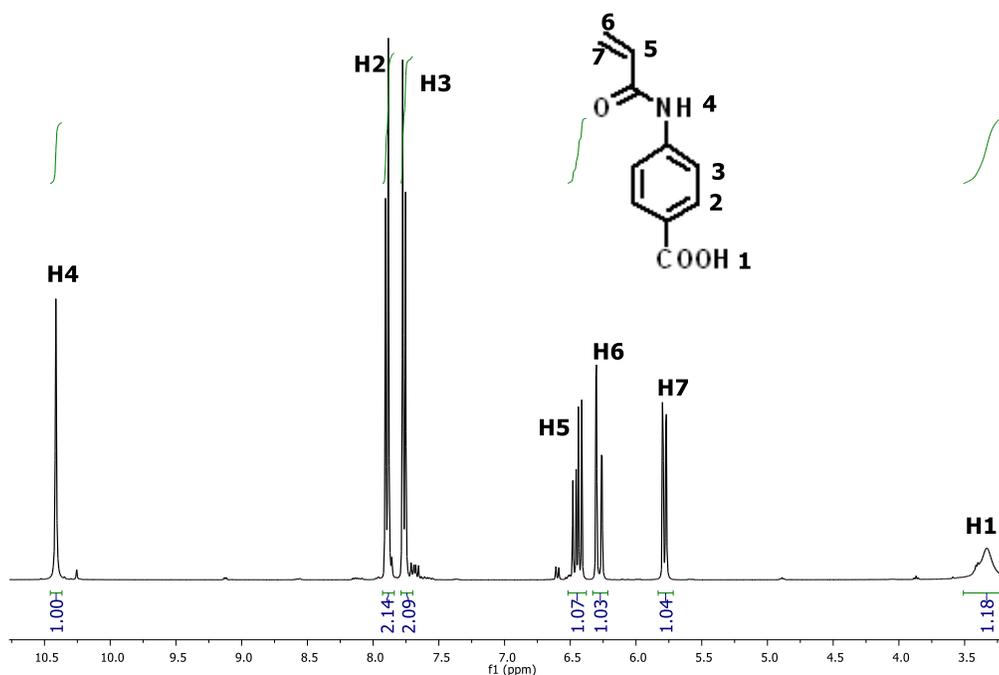


Figura 8. Espectro de RMN ^{-1}H del monómero ácido *p*-AAFC.

4.3 Espectro de FT-IR del monómero ácido *p*-AAFC

La Figura 9, muestra el espectro de IR del monómero ácido *p*-AAFC. La principal evidencia de la formación del monómero, son las bandas de absorción debidas a los modos de vibración de elongación del grupo amida; en 1664 cm^{-1} ($\nu\text{C=O}$), 3304 cm^{-1} ($\nu\text{N-H}$) y 1290 cm^{-1} ($\nu\text{C-N}$) que corresponden a las llamadas bandas de amida I, amida II y amida III, respectivamente. Mientras que las bandas de absorción localizadas en aproximadamente 3000 y 1696 cm^{-1} fueron asignadas a los modos de vibración de elongación νOH y $\nu\text{C=O}$ del grupo ácido carboxílico. Además, la banda de absorción

debida al modo de vibración de elongación del $\nu\text{C}=\text{C}$ del anillo aromático ubicada en 1608 cm^{-1} y la banda de absorción debido al modo de vibración de elongación del $\nu\text{C}-\text{O}$ en 1318 cm^{-1} . La banda de absorción en 1630 cm^{-1} fue asignada al modo de vibración de elongación $\nu\text{C}=\text{C}$ del doble enlace terminal.

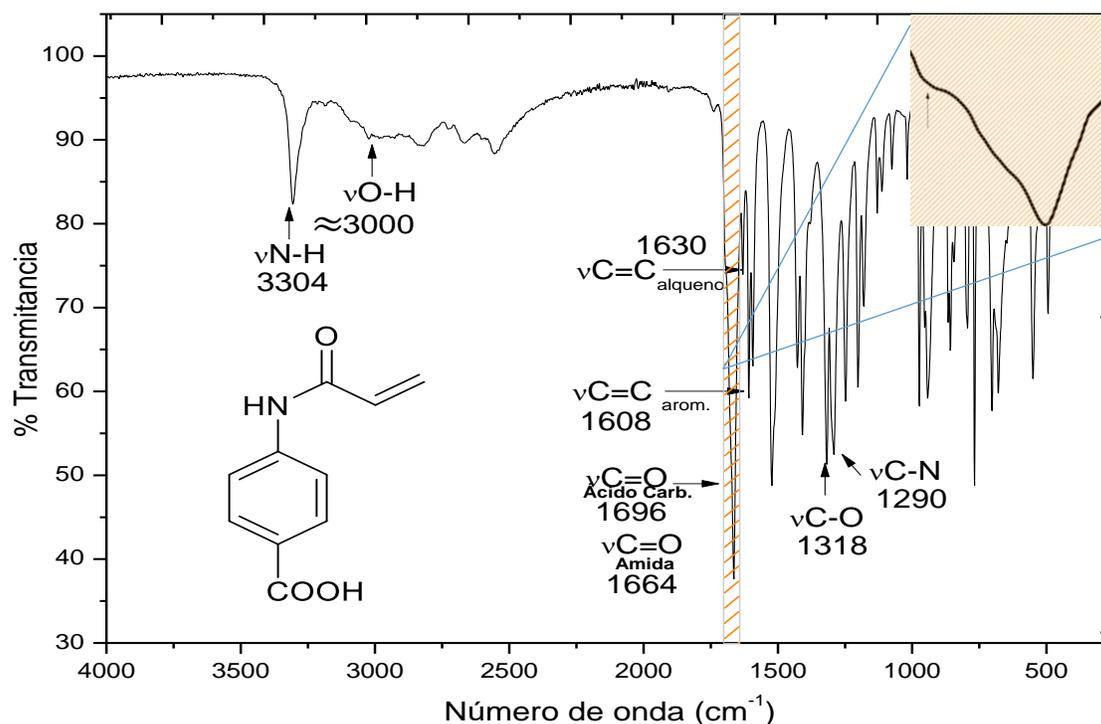


Figura 9. Espectro de IR del monómero ácido *p*-AAFC

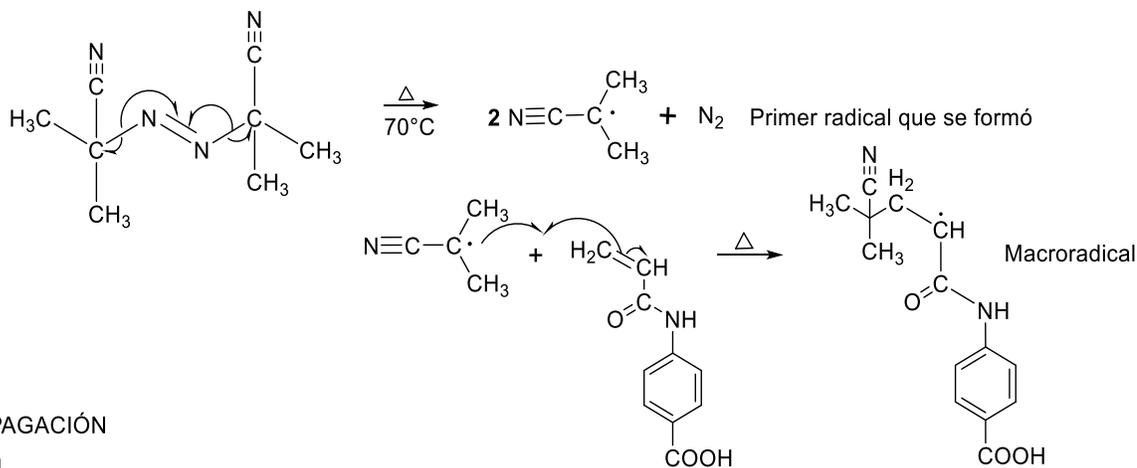
4.4 Mecanismo de reacción vía radicales libres del ácido poli(*p*-acrilamidofenilcarboxílico)

En el **Esquema 7** se muestra el mecanismo de la reacción de la polimerización por radicales libres el cual consiste en 3 etapas: iniciación, propagación y terminación.

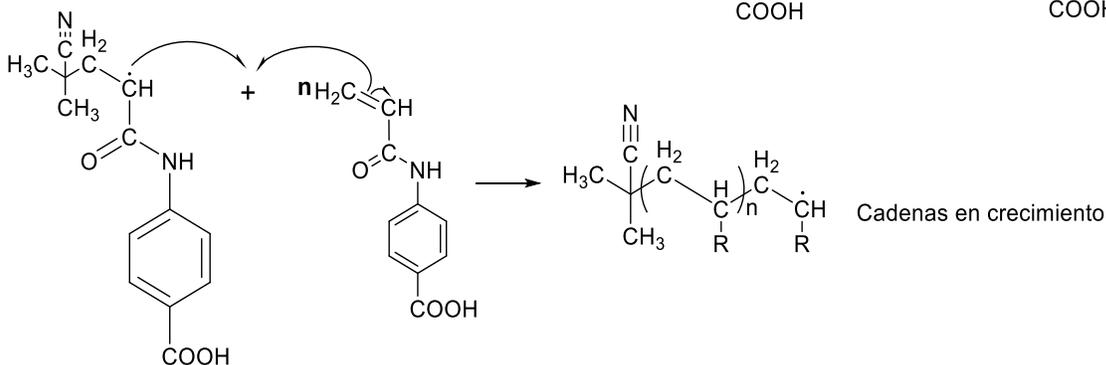
- 1) **Iniciación:** El iniciador sufre una ruptura homolítica del enlace C-N y forma 2 radicales libres cada uno de ellos reacciona con una molécula de monómero y lo convierte en un macro-radical.
- 2) **Propagación:** El macro-radical reacciona con n moléculas de monómero que se adicionan uno a uno a la cadena, generando una cadena en crecimiento.
- 3) **Terminación:** Al final, la reacción en cadena se termina porque los radicales libres son consumidos, esto puede suceder cuando:

- a) Dos cadenas en crecimiento se combinan en sus sitios de propagación.
- b) Dos cadenas sufren dismutación, una se oxida obteniendo un alqueno y la otra se reduce formando un alcano como resultado de la transferencia de un átomo de hidrógeno.

INICIACIÓN

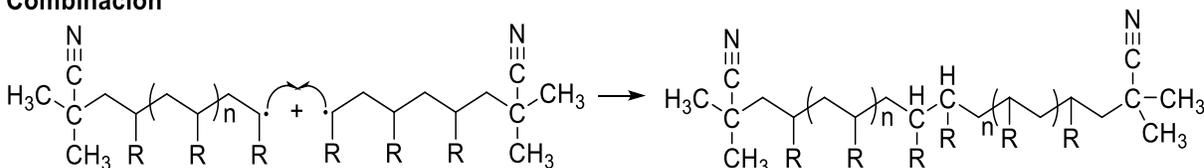


PROPAGACIÓN

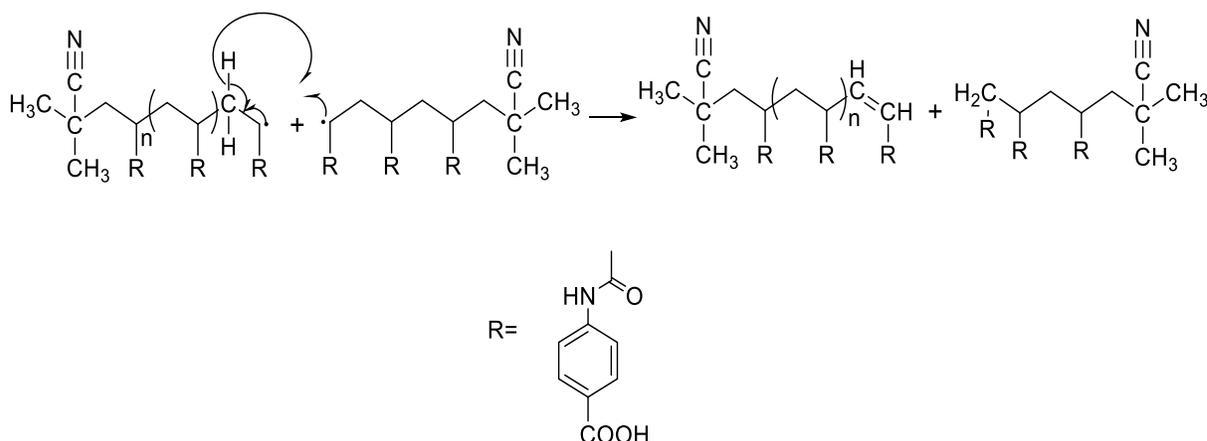


TERMINACIÓN

Combinación



Dismutación o desproporción



Esquema 7. Mecanismo de reacción vía radicales libres del ácido poli(*p*-AAFC).

4.5 Espectro de RMN ^1H del ácido poli(*p*-acrilamidofenilcarboxílico)

En la **Figura 10** se muestra el espectro de RMN de ^1H del polímero ácido poli(*p*-AAFC) en la región de 13 a 1 ppm. En dicho espectro se observan un total de cinco señales, que integran para aproximadamente 9 protones, lo cual coincide con el número de protones de la unidad repetitiva del polímero. La principal evidencia de la obtención del ácido poli(*p*-AAFC) es la ausencia de las señales debidas a los protones vinílicos de monómero. Además, en el espectro se pueden observar señales anchas en el rango de 3.3 a 1.2 ppm debidas a los protones alquílicos H5 y H6 de la cadena polimérica formada durante la reacción de polimerización. Cabe mencionar que en el espectro se conservan las señales debidas a los protones aromáticos (H2, H3), protón (H4) unido a nitrógeno del grupo amida y el protón (H1) atribuido al ácido carboxílico.

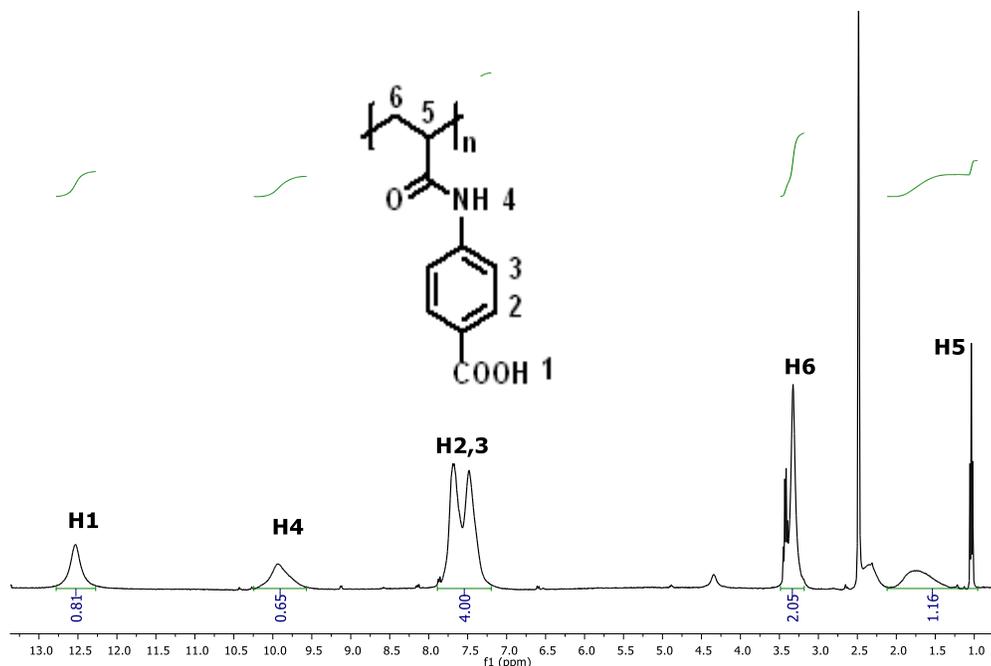


Figura 10. Espectro de RMN ¹H del polímero ácido poli(*p*-AAFC).

4.6 Espectro de FT-IR del polímero ácido poli(*p*-AAFC)

La **Figura 11**, muestra el espectro de IR del ácido poli(*p*-AAFC). La principal evidencia de la formación del polímero es la ausencia de la banda de absorción debido al modo de vibración de elongación del alqueno terminal ($\nu_{C=C}$). Además, el espectro muestra las bandas de absorción debidas a los modos de vibración de elongación del grupo amida; en 1679 cm^{-1} ($\nu_{C=O}$), 3318 cm^{-1} (ν_{N-H}) y 1169 cm^{-1} (ν_{C-N}) que corresponden a las bandas de amida I, amida II y amida III, respectivamente. Las bandas de absorción ocasionadas por los modos de vibración de elongación de ν_{O-H} , $\nu_{C=O}$ y ν_{C-O} del grupo ácido carboxílico fueron localizadas en 3046 , 1686 y 1237 cm^{-1} , respectivamente. Finalmente, la banda de absorción debido al modo de vibración de elongación del $\nu_{C=C}$ del anillo aromático se ubicó en 1595 cm^{-1} .

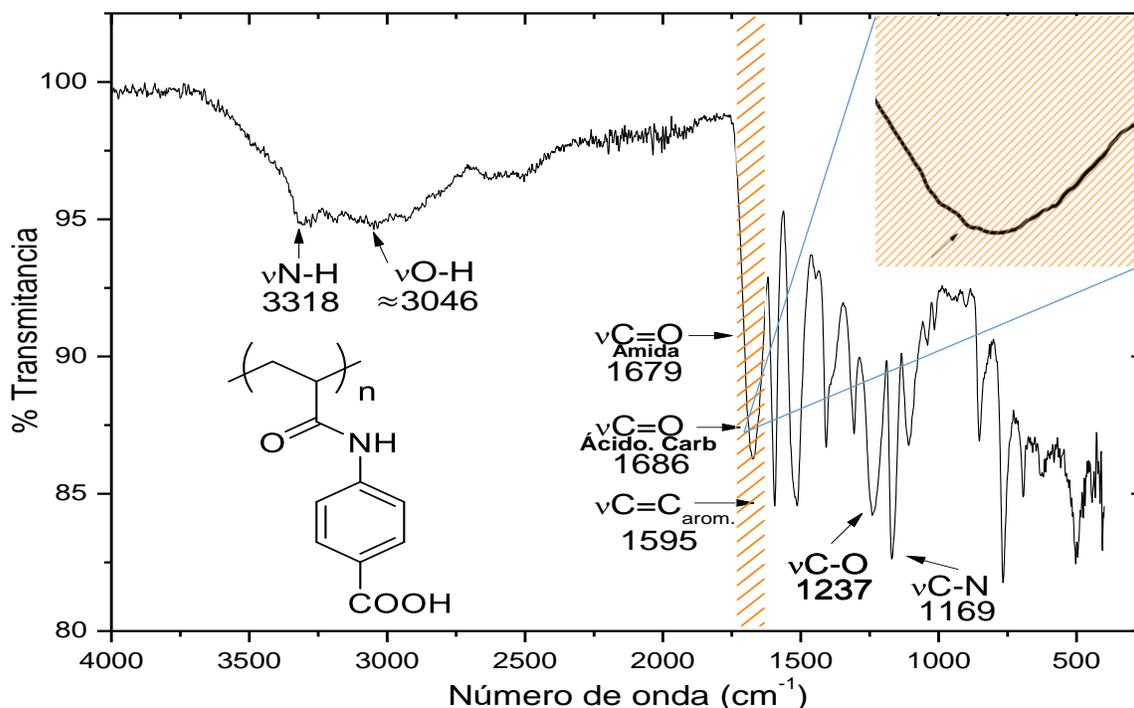


Figura 11. Espectro de IR del polímero ácido poli(*p*-AAFC)

4. 7 Formación de nanopartículas de Au, Ag y AuAg utilizando el polielectrolito ácido poli(*p*-AAFC)

La síntesis de nanopartículas de Au y Ag y AuAg utilizando el polímero ácido poli(*p*-acrilamidofenilcarboxílico) se realizó a las temperaturas de 25 °C, 40 °C y 75 °C, con el fin de encontrar las condiciones óptimas para su obtención.

Nanopartículas de oro

En la **Figura 12** se muestran los espectros UV-Vis de la solución coloidal a diferentes tiempos de reacción, el proceso de formación de las nanopartículas en la solución fue monitoreado durante 70 minutos. En la síntesis de nanopartículas de Au usando la solución acuosa del ácido poli(*p*-AAFC) a una temperatura de 25 °C, se encontró que la solución incolora producto de la mezcla de las soluciones de HAuCl₄ y poli(*p*-AAFC) cambió a un color rosa tenue a los pocos segundos de haber sido preparada, indicando la reducción de los iones metálicos, a los 2 minutos la solución se tornó de color rosa intenso lo cual fue el primer indicio de la formación de nanopartículas de oro.

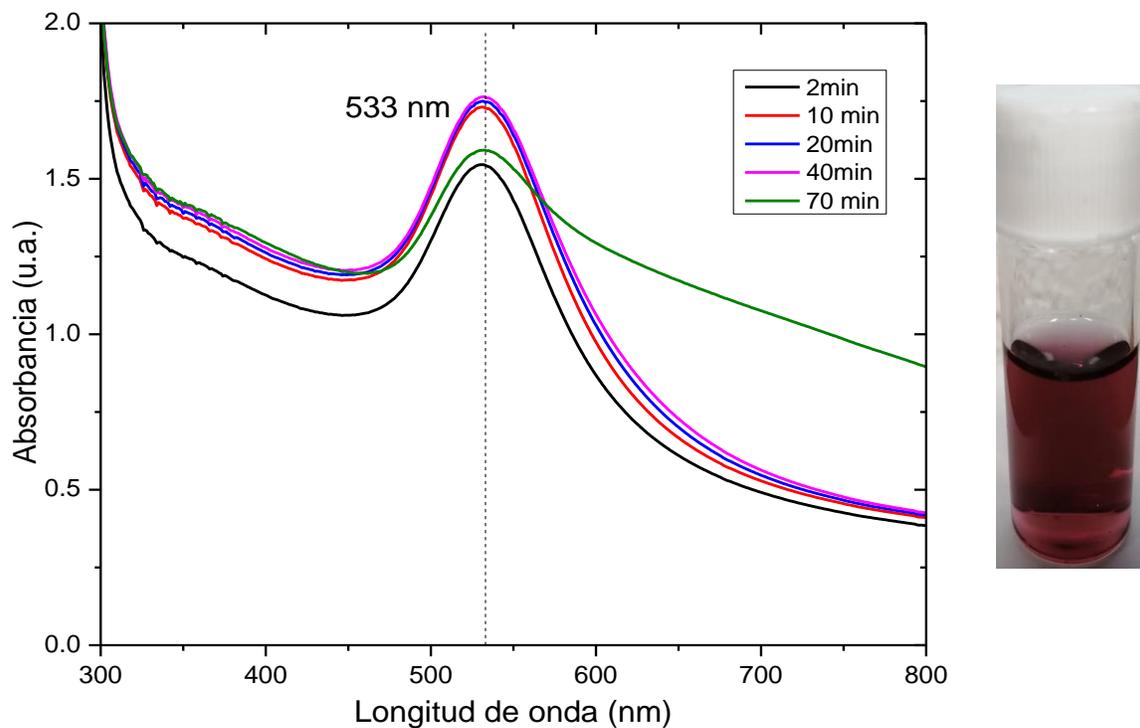
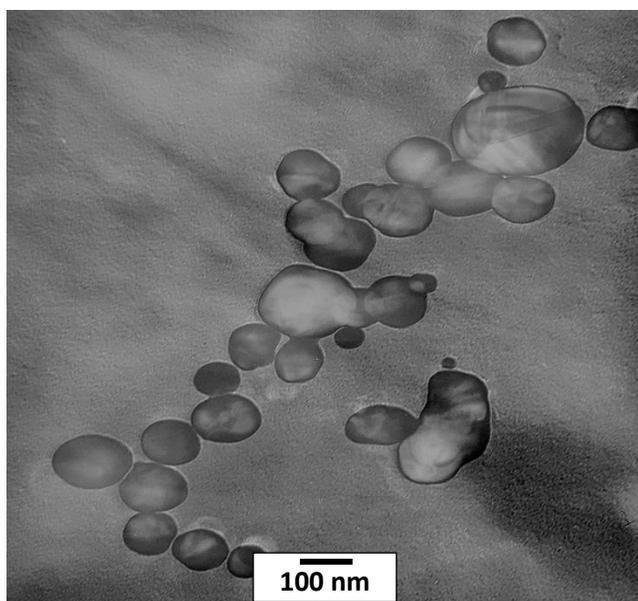


Figura 12. Evolución de la banda de SPR de nanopartículas de Au estabilizadas por el ácido poli(p-AAFC) y fotografía de la solución coloidal a los 70 minutos de reacción.

Se observó que la formación de nanopartículas de oro empezó aparentemente a los 2 min, ya que a ese tiempo la banda debida a la SPR de nanopartículas de Au fue evidente a una longitud de onda de 531 nm, mientras que en el espectro a los 10 minutos de reacción la banda de SPR presentó un ligero corrimiento a mayor longitud de onda (533 nm) acompañado de un aumento en su intensidad. Lo primero es causado principalmente por factores como la variación en el tamaño promedio de las nanopartículas, es decir, si la banda característica se desplaza a mayores longitudes de onda es debido al aumento en el tamaño promedio de partícula. Mientras que el aumento de intensidad es debido al incremento en la concentración de nanopartículas. Con el trascurso del tiempo (20 min), el color de la solución se intensificó a un tono rojo, al mismo tiempo que la intensidad de la banda de SPR seguía incrementando progresivamente. En el espectro obtenido a los 40 min de reacción, la banda debida a la SPR alcanzó su intensidad máxima, manteniendo la posición de 533 nm. Finalmente, para un tiempo de reacción de 70 min la solución coloidal presentó la formación de un precipitado como resultado de la agregación de partículas, ocasionando una disminución en la concentración de nanopartículas y por lo tanto una

notable disminución en la intensidad de la banda de absorción. Los resultados obtenidos demuestran que el polielectrolito ácido poli(*p*-AAFC) fue capaz de reducir a los iones de Au³⁺ y propiciar la formación de partículas de Au con tamaño nanométrico. Sin embargo, no fue capaz de estabilizar al sistema coloidal por un tiempo mayor a 40 minutos.

El análisis de la imagen de TEM (**Figura 13**) de la solución final (después de 70 minutos de reacción) evidenció que las partículas formadas presentan tamaños en el rango de 22 - 240 nm, demostrando que se pueden encontrar partículas más pequeñas aun manteniendo su banda SPR en la longitud de onda de 533 nm. Un análisis más detallado de las imágenes de TEM permitió observar que la mayoría de las partículas son agregados de dos partículas, observándose así una forma de tipo cacahuete, sin embargo, también se observaron partículas esféricas.



*Figura 13. Imagen de TEM de nanopartículas de Au estabilizadas por el ácido poli(*p*-AAFC) a 25 °C, después de 70 minutos de reacción.*

En la **Figura 14** se muestran los espectros UV-Vis de la solución coloidal a diferentes tiempos de reacción de la síntesis de nanopartículas de Au usando la solución acuosa del ácido poli(*p*-AAFC) a 40 °C los cambios de color en la solución fueron muy evidentes. Estos cambios de color se atribuyen en primera instancia y de acuerdo con la teoría clásica de formación de nanoestructuras (Luna Criado & Mendoza Reséndez,

2008), a las siguientes etapas: reducción de los iones metálicos, nucleación y crecimiento de nanopartículas. Se observó que la solución incolora producto de la mezcla de las soluciones de HAuCl_4 y poli(*p*-AAFC) cambió a un color gris a los 10 minutos de haber sido preparada, indicando la reducción de los iones metálicos, por lo tanto, el espectro UV-Vis no presentó la banda de absorción característica de nanopartículas de Au. En un tiempo de reacción de 40 minutos la solución se tornó de color rosa y el espectro de la solución reveló la presencia de la banda de SPR en 648 nm, evidenciando la formación de nanopartículas de oro.

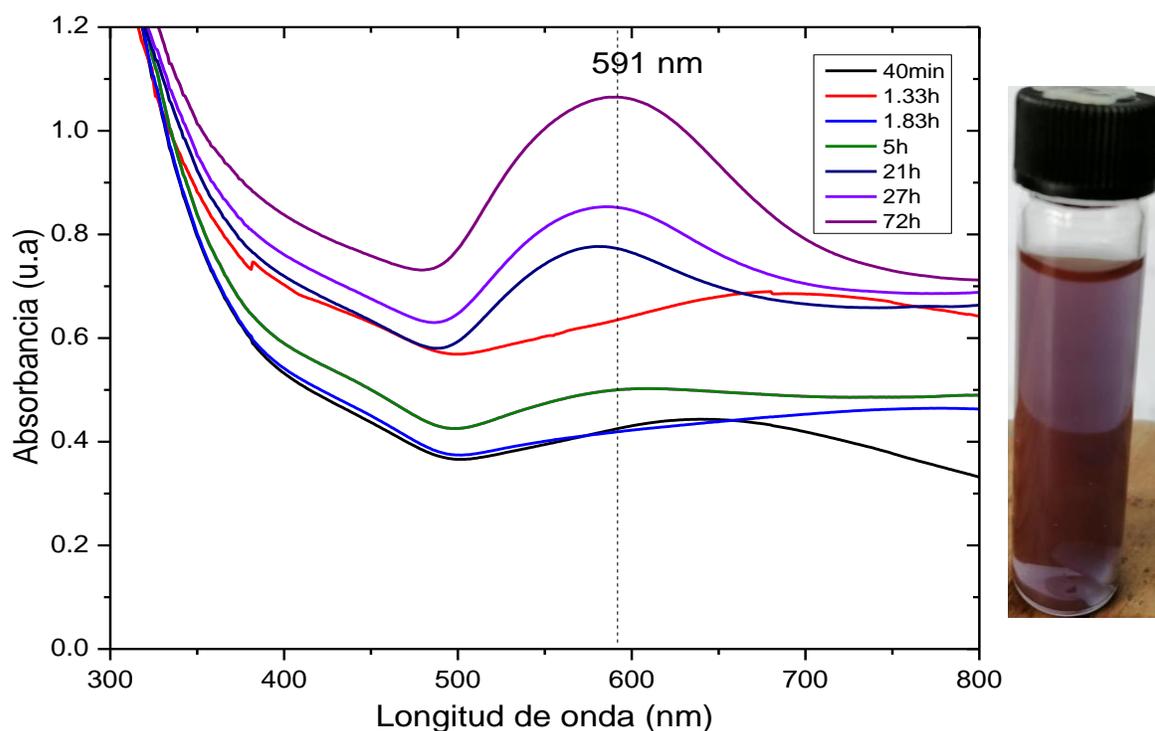
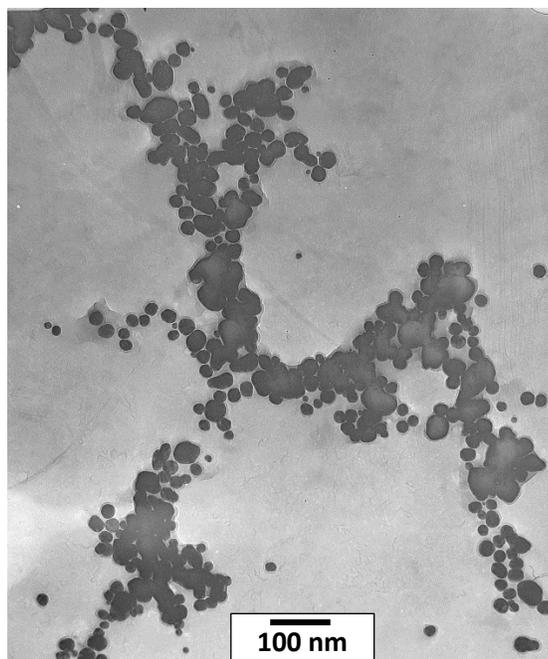


Figura 14. Evolución de la banda de SPR de nanopartículas de Au estabilizadas por el ácido poli(*p*-AAFC) a 40 °C y fotografía de la solución coloidal a 72 h de reacción.

Conforme avanzó la reacción en un tiempo de 1.33 horas, la banda de SPR característica de las nanopartículas de Au se posicionó en una longitud de onda de 705 nm, evidenciando un posible cambio en la morfología y un aumento progresivo en la intensidad, es decir, un aumento en la concentración de nanopartículas. En los espectros a un tiempo de reacción de 1.83 y 5 horas, se observó un corrimiento a mayores y menores longitudes de onda, indicando un posible cambio en el tamaño promedio de las nanopartículas y en el caso de 5 horas un posible cambio en la morfología de las nanopartículas. A partir de las 21 h de reacción la banda de SPR se

ubicó a una longitud de onda de 581 nm, mientras que a un tiempo de 27 horas se observó nuevamente un corrimiento de la banda a mayores longitudes de onda, es decir, 589 nm, la concentración de nanopartículas también aumentó. A un tiempo de 72 h, se observó que se había llegado al fin de la formación de nanopartículas con una SPR en 591 nm, ya que el sistema presentó la aglomeración de partículas formando un precipitado y en consecuencia disminuyó la intensidad de la banda de absorción de la solución coloidal. En este sistema (40°C), de acuerdo con los resultados obtenidos se demostró que el ácido poli(*p*-AAFC) fue capaz de reducir a los iones de Au³⁺ y facilitar la formación de partículas de Au con tamaño nanométrico. Además de mantener la solución estable a mayores tiempos de reacción, también se observó que a medida que se incrementa la temperatura, la banda de SPR característica se desplaza a mayores longitudes de onda, evidenciando posible formación de nanoestructuras diferentes a una esfera. La **Figura 15** muestra la imagen de TEM de las nanopartículas de Au obtenidas a 40 °C, el análisis de la imagen reveló la formación de nanopartículas esféricas y algunas nanopartículas semi - alargadas con tamaños en el rango de 8 - 60 nm, la aglomeración es evidente.



*Figura 15. Imagen de TEM de nanopartículas de Au estabilizadas por el ácido poli(*p*-AAFC) a 40 °C, después de 72 h de reacción.*

Finalmente, en la **Figura 16** se muestran los espectros UV-Vis de la solución coloidal a diferentes tiempos de reacción de la formación de nanopartículas de Au utilizando el polielectrolito ácido poli(*p*-AAFC) en solución acuosa a una temperatura de 75 °C. Se encontró que la solución incolora producto de la mezcla de las soluciones de HAuCl₄ y ácido poli(*p*-AAFC), cambió a un color negro tenue a los pocos segundos de haber sido preparada, indicando la reducción de los iones metálicos. A los 2 min de reacción, la solución se tornó de color rosa claro y su espectro evidenció la formación de nanopartículas de oro debido a que presentó la banda SPR característica a una longitud de onda de 522 nm, el tamaño de las partículas formadas hasta ese momento posiblemente esté en el rango de 10 a 25 nm, ya que se ha reportado que partículas de Au con esos tamaños ocasionan una banda a una longitud de onda de 518 nm (Akbarzadeh, y otros, 2009). Conforme transcurrió el tiempo de reacción, los colores vibrantes de la solución se fueron intensificando, los espectros de la solución a tiempos de reacción entre los 5 minutos y 1 hora mostraron una banda de SPR a una longitud de onda en 520 nm, además de un aumento progresivo en la intensidad de la banda de absorción debida a la SPR, lo cual está relacionado con el aumento en la concentración de nanopartículas de Au. Sin embargo, en el espectro obtenido a un tiempo de 2 h evidenció un corrimiento en la banda hacia mayores longitudes de onda (524 nm), esto como resultado de un posible aumento en el tamaño promedio de las partículas; la solución en este tiempo se percibió con una coloración morada.

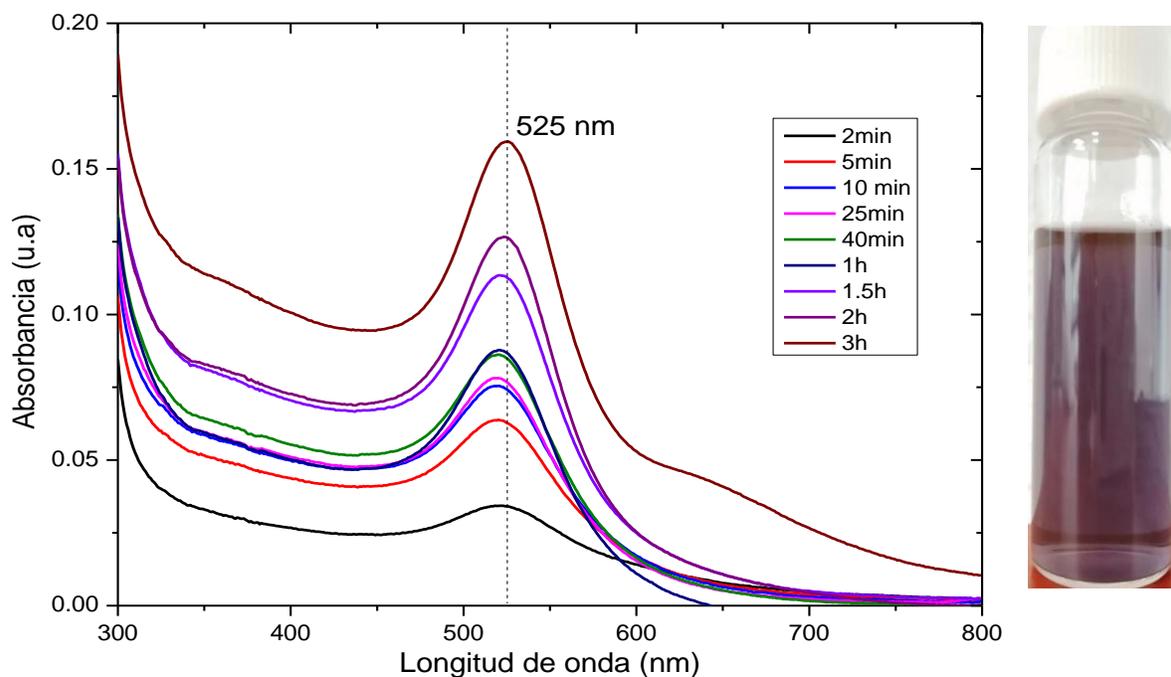
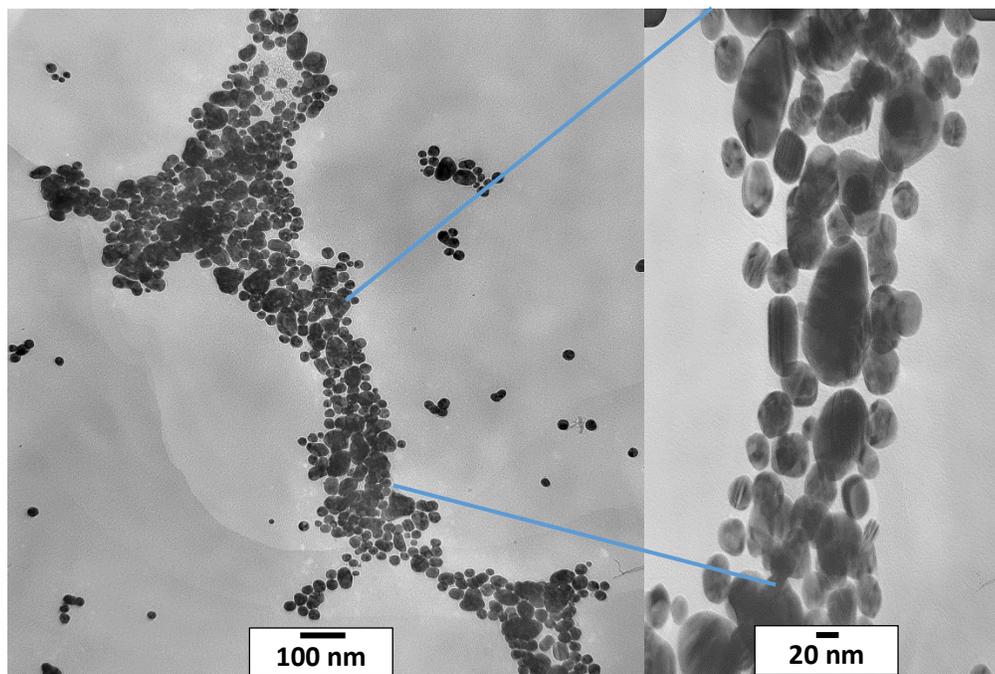


Figura 16. Evolución de la banda de SPR de nanopartículas de Au estabilizadas por el ácido poli(p-AAFC) a 75°C y fotografía de la solución coloidal a 3 h de reacción.

Finalmente, el espectro de la solución coloidal de nanopartículas de Au presentó la máxima intensidad de la banda de SPR a las 3 horas de reacción, a una longitud de onda de 525 nm. La evolución de la solución coloidal que se observó en los espectros UV-Vis, reveló que la formación de nanopartículas de Au fue evidente desde los primeros 2 minutos y debido a que no hubo un cambio significativo en la posición de la banda de la SPR posiblemente la forma y tamaño de las partículas no cambio durante las 3 horas de reacción.

El efecto de la temperatura tuvo un papel importante en la formación de nanopartículas ya que, en el sistema a 75°C, se evidenció a los pocos minutos las etapas del método coloidal; reducción, nucleación y crecimiento, es decir, las nanopartículas se formaron a un tiempo muy corto de reacción. También, de acuerdo a la posición de la banda de SPR (525 nm) se deduce que posiblemente se obtuvieron nanopartículas más pequeñas en comparación a los sistemas anteriores (25 y 40 °C). Además, las nanopartículas se mantuvieron estables en la solución coloidal por mayor tiempo en comparación con las anteriores.

La **Figura 17** muestra las imágenes de TEM de las nanopartículas de oro a 75 °C después de 3 h de reacción. El análisis de la imagen reveló, que la mayoría de las nanopartículas tienen una forma semiesférica y tamaños entre 13 – 80 nm, debido a la forma alargada de algunas nanopartículas



*Figura 17. Imagen de TEM de nanopartículas de Au estabilizadas por el ácido poli(*p*-AAFC) a 75 °C, después de 3 h de reacción.*

Nanopartículas de plata

De manera simultánea a la síntesis de nanopartículas de Au, también se realizó la síntesis nanopartículas de Ag usando el polielectrolito ácido poli(*p*-AAFC) y las mismas temperaturas de reacción, sin embargo, a 25 °C y 40 °C no se obtuvo ninguna evidencia de que el polímero fuera capaz de reducir a los iones de Ag⁺ o inducir la formación de nanopartículas de plata, lo cual demuestra el poli(*p*-AAFC) tiene mayor afinidad por los iones de Au³⁺ que los iones Ag⁺.

Sin embargo, en la síntesis a 75 °C se observó que la solución incolora producto de la mezcla de las soluciones de AgNO₃ y ácido poli(*p*-AAFC), cambió a un color amarillo tenue a los 20 minutos de haber sido preparada. A partir de ese tiempo la solución fue monitoreada mediante espectroscopia UV-Visible. En la **Figura 18** se muestran los espectros UV-Vis de la solución coloidal a diferentes tiempos de reacción.

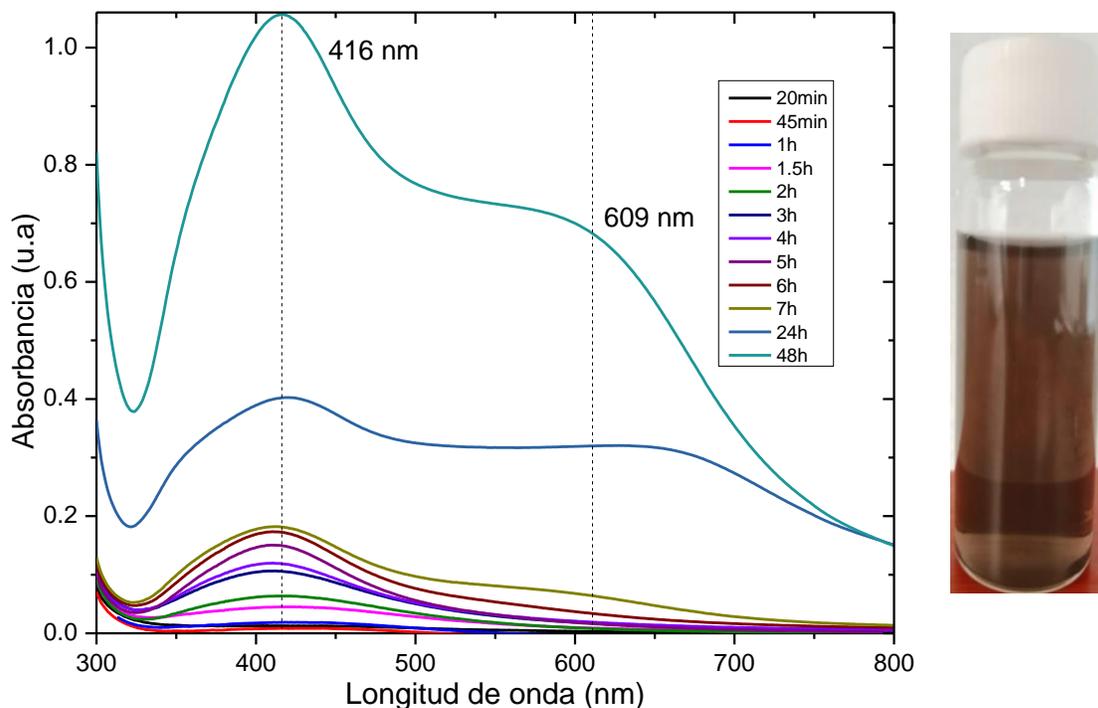
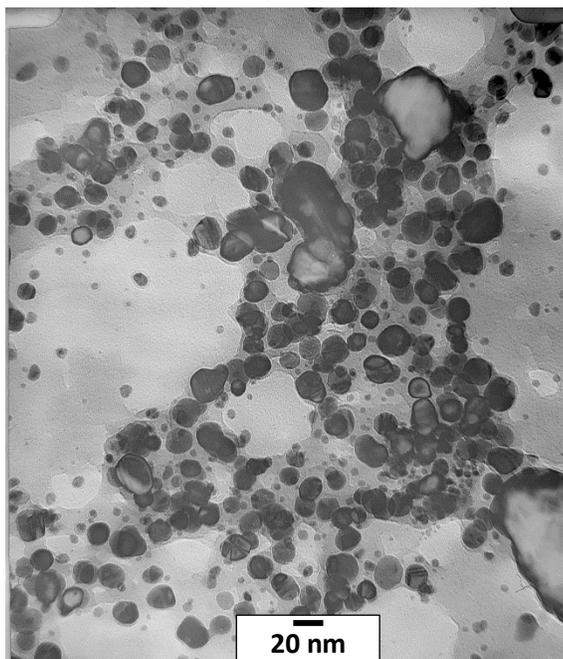


Figura 18. Evolución de la banda de SPR de nanopartículas de Ag estabilizadas por el ácido poli(p-AAFC) a 75 °C y fotografía de la solución coloidal a 48 h de reacción.

Se puede considerar que la formación de nanopartículas de plata comenzó aparentemente a los 20 min de reacción, ya que a ese tiempo la solución adquirió un color amarillo, además, el espectro UV-Vis de la solución reveló la banda debida a la SPR de nanopartículas de Ag; esta banda, se observó débil a una longitud de onda de aproximadamente 418 nm. En los espectros obtenidos a los 45 y 60 minutos de reacción no se observó un cambio significativo en la longitud de onda, sin embargo, a los 90 minutos de reacción la banda debida a la SPR fue más definida a una longitud de onda de 416 nm, además de un aumento en la concentración de nanopartículas. En los espectros obtenidos durante las siguientes 5 horas de reacción, se observó que la intensidad de la banda aumento progresivamente, pero manteniéndose el máximo de la banda en 416 nm. Como se mencionó anteriormente, el incremento en la intensidad de la banda es debido al aumento en la concentración de partículas, lo que indica que el polielectrolito ácido poli(p-AAFC) reduce lentamente a los iones de plata. Es interesante notar que el espectro de la solución tomado a las 7 horas de reacción, además de tener la banda en 416 nm también muestra una aparente banda a mayor longitud de onda. Dicha banda es bastante clara en el espectro correspondiente a las

24 horas y puede ser el resultado de la formación de nanopartículas con forma anisotrópica, tales como rodillos o prismas. Finalmente, en el espectro UV-Vis adquirido a las 48 horas de reacción ambas bandas de absorción alcanzaron su intensidad máxima a las longitudes de onda de 416 nm y aproximadamente 609 nm. De acuerdo con los resultados de UV-Vis, la temperatura de 75 °C tuvo un efecto positivo en la formación y estabilización de nanoestructuras, ya que, confirió la energía necesaria para que el poli(*p*-AAFC) fuera capaz de reducir a los iones Ag⁺ y asistir la formación de nanopartículas de Ag, manteniendo la estabilidad de estas durante al menos 48 horas. Además, las nanopartículas de plata formadas a partir de las 7 horas seguramente tienen una forma anisotrópica.

La **Figura 19** muestra una imagen de TEM de las nanopartículas presentes en la solución después de 48 h de reacción. Se observó que las nanopartículas en general tienen una forma semiesférica y tamaños entre 4 - 25 nm. Sin embargo, esto reveló que no hubo coincidencia con los resultados del espectro UV-Vis (**Figura 18**).



*Figura 19. Imagen de TEM de nanopartículas de Ag estabilizadas por el ácido poli(*p*-AAFC) a 75 °C, después de 48 h de reacción.*

Nanopartículas bimetálicas (AuAg)

En la **Figura 20** se muestra la evolución temporal del espectro UV-Vis de la solución coloidal de nanopartículas bimetálicas AuAg obtenidas con el polielectrolito ácido poli(*p*-AAFC) en solución acuosa y una temperatura de 75 °C.

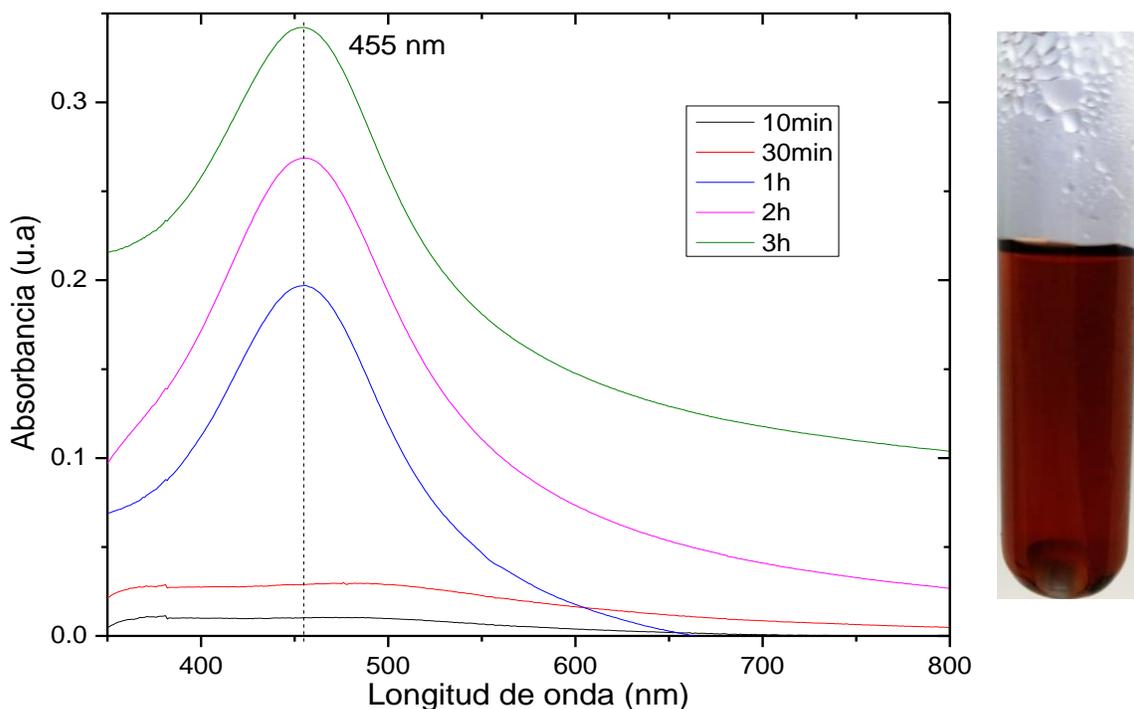
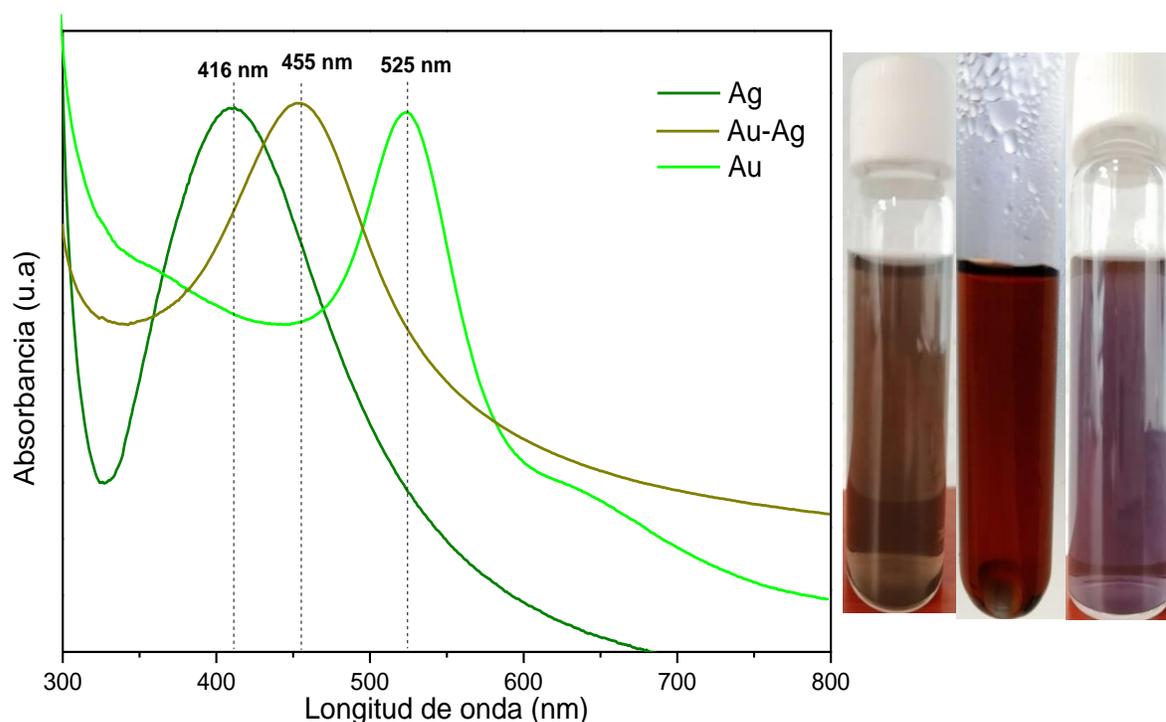


Figura 20. Evolución de la banda de SPR de nanopartículas bimetálicas (AuAg) estabilizadas por el ácido poli(*p*-AAFC) a 75 °C y fotografía de la solución coloidal a 3 h de reacción.

Durante la formación de las nanopartículas se observó que, al mezclar la solución del polímero con las soluciones de AgNO_3 y HAuCl_4 , la solución resultante presentó un color naranja claro, sin embargo, el espectro de absorción de la solución recién preparada no reveló la banda de SPR característica de nanopartículas de Ag y Au. Hasta un tiempo de reacción de 1 hora, se observó la banda de SPR a una longitud de onda de 457 nm evidenciando la formación de partículas bimetálicas.

De acuerdo con la posición de la banda debida a la SPR, se puede decir que el contenido de Ag es mucho mayor que el contenido de Au, por ello la banda de SPR está más cerca de la posición característica de nanopartículas de plata. Después de las 2 horas, la solución fue cambiando paulatinamente a un color naranja más intenso, mientras que la banda mostró un aumento en su intensidad y la longitud se mantuvo constante con un valor de 457 nm. La banda de la SPR alcanzó su intensidad máxima

a las 3 horas de reacción teniendo una posición en 455 nm, indicando que todos los iones de oro y plata se habían consumido. La solución coloidal a las 3 horas de reacción presentó un color café. A continuación, en la **Figura 21** se comparan los espectros de absorción de nanopartículas de Au, Ag y Au-Ag obtenidas con el polímero ácido poli(*p*-AAFC) a 75°C. Se observó que la absorción de la SPR de nanopartículas de Au-Ag (en 455 nm) se encuentra entre la absorción de las nanopartículas de Ag (416 nm) y Au (525 nm). En función de lo observado, dado que solo se presenta una banda debido a la SPR de nanopartículas bimetálicas se puede decir que se formaron nanopartículas Au-Ag de tipo aleación homogénea con composición mayoritaria de Ag. La evolución del espectro de absorción de las nanopartículas bimetálicas sugiere que el proceso de reducción fue muy lento, lo que permitió que durante el crecimiento de las nanopartículas los átomos de Au y Ag se arreglaran en forma de una aleación homogénea.



*Figura 21. Espectros de absorción de nanopartículas de Ag (a la izquierda), de Au (a la derecha) y de Au-Ag (al centro) obtenidas con el polímero ácido poli(*p*-AAFC) y fotografía de las soluciones coloidales finales en el mismo orden.*

En la **Figura 22** se muestra una imagen de TEM de las nanopartículas presentes en la solución a las 3 h de reacción. Se observó que la mayoría de las partículas formadas

presentan tamaños en el rango de 8 - 17 nm, demostrando que se pueden encontrar partículas más pequeñas aun manteniendo su banda SPR en la longitud de onda de 455 nm. Este resultado demostró la estrecha dispersión del tamaño de las partículas, coincidiendo con lo encontrado por espectroscopia UV-Visible. Un análisis más detallado de las imágenes de TEM permitió observar que la mayoría de las partículas son individuales con forma esférica, sin embargo, también se observaron partículas semialargadas producto de la aglomeración de partículas individuales.

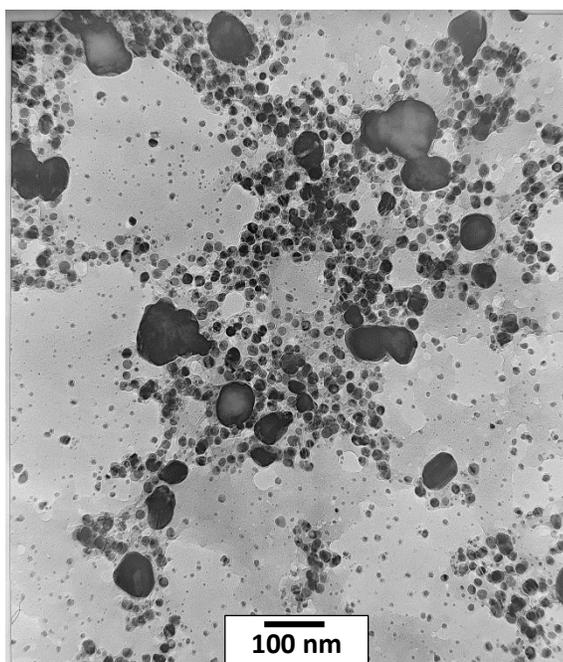


Figura 22. Imagen de TEM de nanopartículas de AuAg estabilizadas por el ácido poli(p-AAFC) a 75 °C, después de 3 h de reacción.

4.8 Formación de nanopartículas de Au, Ag y AuAg estabilizadas con polietilenimina (PEI)

La síntesis de nanopartículas se realizó a dos temperaturas; 25 °C y 75 °C, con el fin de encontrar las condiciones óptimas para su obtención. La formación de las nanopartículas de Au y Ag y AuAg, utilizando el polímero polietilenimina (PEI) fue monitoreada por espectroscopia de absorción UV-Vis.

Nanopartículas de oro

En la **Figura 23** se muestran los espectros UV-Vis de la solución coloidal a diferentes tiempos de reacción del sistema a 25 °C, en el cual se observó que, al mezclar la sal de oro y el polímero, se generó una solución incolora. La solución se tornó de color amarillo a los 6 minutos de haber sido preparada, desde ese momento y hasta las 2 horas el espectro de absorción UV-Visible sólo presentó una banda a una longitud de onda en 363 nm, la cual según la bibliografía indica la presencia de los iones de oro (G. Karunanayake, y otros, 2015). Sin embargo, a las 15 horas la solución se tornó de color rojo evidenciando el inicio de la formación de nanopartículas de oro, la banda de SPR característica en ese tiempo se situó a una longitud de onda de 522 nm.

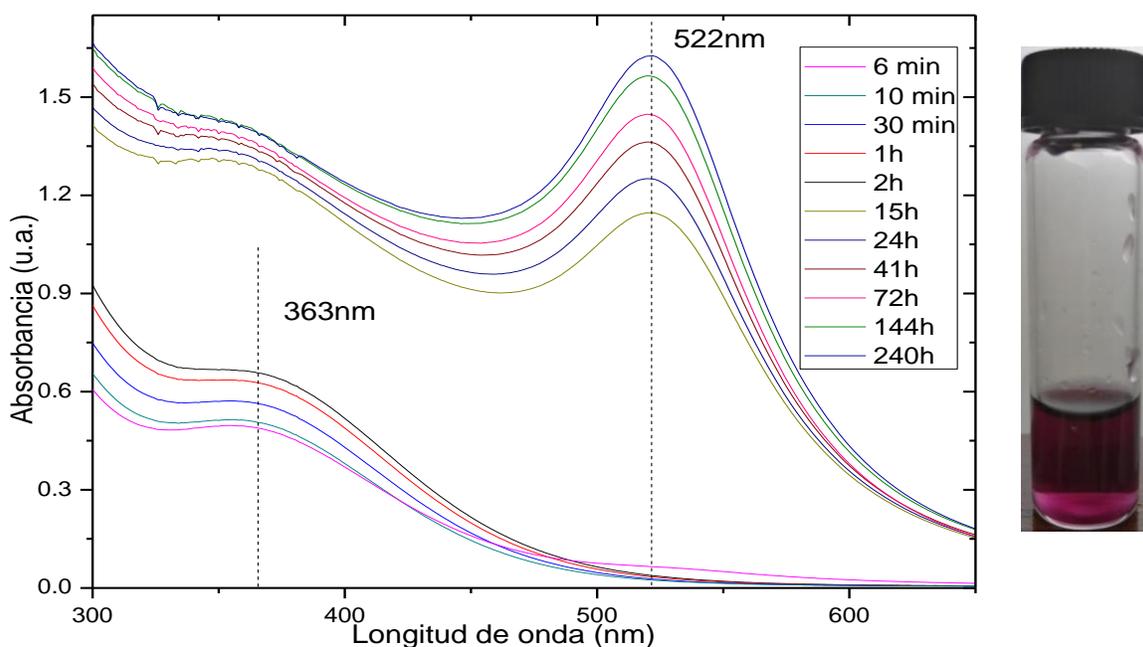


Figura 23. Evolución de la banda de SPR de nanopartículas de Au estabilizadas por el polímero polietilenoimina y fotografía del vial de la solución coloidal a las 240 h de reacción.

A las 24 h de reacción se observó que la solución aún era roja, pero con una tonalidad más intensa y que presentaba una banda de SPR con una longitud de onda de 522 nm, esta longitud de onda se mantuvo constante a lo largo de la reacción, mientras que la intensidad de la banda aumentó progresiva y gradualmente, alcanzando su máxima intensidad a las 240 horas de reacción.

Es importante mencionar que el polímero PEI tiene un peso molecular de 270,000 g/mol, lo cual lo hizo buen candidato para fomentar la formación de nanopartículas y

además llevar a cabo la estabilización “estérica”, es decir, generar un buen recubrimiento hacia la nanopartícula con capas de material voluminoso (polímero) Derivado de lo anterior, la solución se mantuvo estable durante tiempos largos de reacción.

La **Figura 24** muestra una imagen de TEM de las nanopartículas presentes en la solución a las 15 h de reacción, además, también se presenta el histograma de distribución de tamaño de partícula. El análisis de la imagen reveló, que las nanopartículas en general tienen una forma de esfera y tamaños menores a 20 nm. De acuerdo con el histograma, obtenido mediante la medición del 75 % de las partículas de la imagen de TEM, el tamaño promedio de las nanopartículas fue de $7 \text{ nm} \pm 0.3773$.

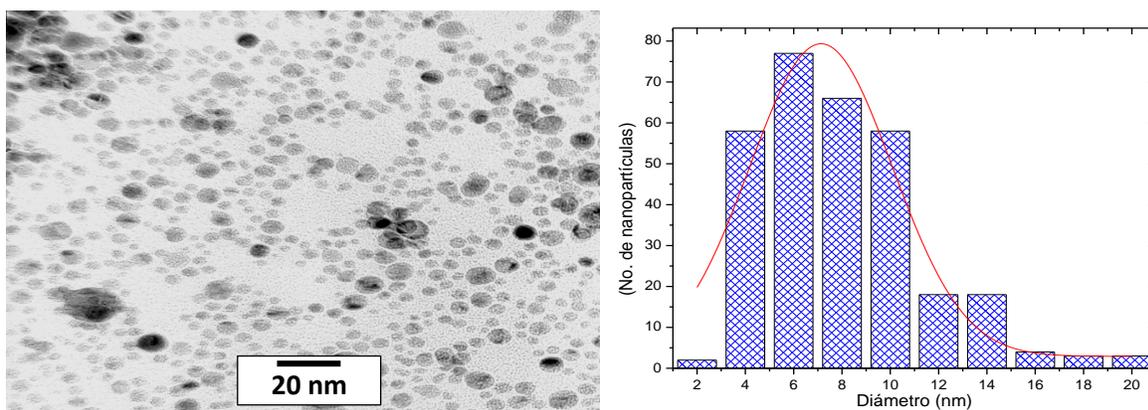


Figura 24. Imagen de TEM de nanopartículas de Au estabilizadas por el polímero polietilenimina, a las 15 h de reacción (solución roja) e histograma de distribución del diámetro de nanopartículas.

Por otro lado, en la **Figura 25**, se muestra una imagen de TEM de nanopartículas de Au estabilizadas después de 240 horas de reacción. El análisis de la imagen reveló que la mayoría de las nanopartículas presentan tamaños en el rango de 2 – 10 nm y forma esférica. Además, se aprecia un arreglo ramificado compuesto por el ensamble u ordenamiento de las partículas esféricas, lo anterior evidencia que el polímero PEI tiene la capacidad de controlar el tamaño y forma de las nanopartículas, es decir, prácticamente todas las partículas tienen una misma forma y los tamaños varían en un rango pequeño; por lo tanto se podría decir que se obtuvieron nanopartículas monodispersas. En la **Figura 25b** se observa una amplificación de una región de la imagen de estas nanopartículas, apreciándose mejor el arreglo entre el polímero y las nanopartículas de Au, es decir, esto se asocia debido a que el polímero PEI es

ramificado, las nanopartículas siguen el patrón de sus ramas y se ensamblan u ordenan a lo largo de todo el polímero.

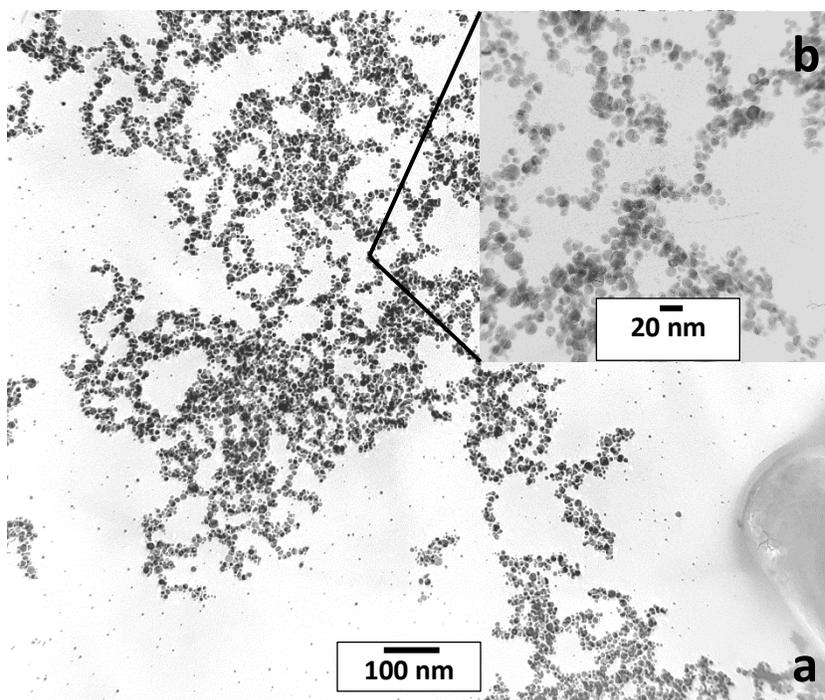


Figura 25. Imágenes de TEM de nanopartículas de Au estabilizadas por el polímero polietilenimina, después de 240 h de reacción (solución azul).

Comparando las dos figuras anteriores, es importante mencionar que en las imágenes obtenidas a 15 horas (**Figura 24**) de reacción aún no se observaba un ensamble u ordenamiento del polímero - nanopartículas, en su mayoría eran partículas esféricas individuales. Sin embargo, las imágenes obtenidas después de 240 horas (**Figura 25**) de reacción las partículas seguían el patrón del polímero ramificado.

En la **Figura 26** se muestran los espectros UV-Vis de la solución coloidal a diferentes tiempos de reacción del sistema a 75 °C. Se encontró que la solución incolora producto de la mezcla de las soluciones de HAuCl_4 y PEI, cambió a un color rosa a los 10 minutos de haber sido preparada, evidenciando el inicio de la formación de nanopartículas de oro, la banda característica debida a la SPR se ubicó a una longitud de onda de 524 nm. A un tiempo de reacción de 20 minutos, se observó en la banda de SPR un aumento en la concentración de nanopartículas, además de un ligero desplazamiento a menores longitudes de onda (518 nm), esto pudo ser debido a un cambio en el tamaño promedio de las nanopartículas. A partir de los 45 min de

reacción, la banda característica de SPR, presentó ligeros desplazamientos hacia mayores longitudes de onda, además del aumento gradual y progresivo en la concentración de nanopartículas. La máxima estabilización y formación de nanopartículas se mostró a un tiempo de reacción de 168 h, después de ese tiempo el sistema se desestabilizó y por lo tanto las partículas se comenzaron a aglomerar. En consecuencia, para un tiempo de reacción de 216 h la intensidad de nanopartículas disminuyó, además de la intensidad de la coloración de la solución resultante.

Cabe mencionar que en los espectros aparece una sola banda de SPR característica, esto nos podría indicar, que la posible forma de las partículas es esférica o semiesférica.

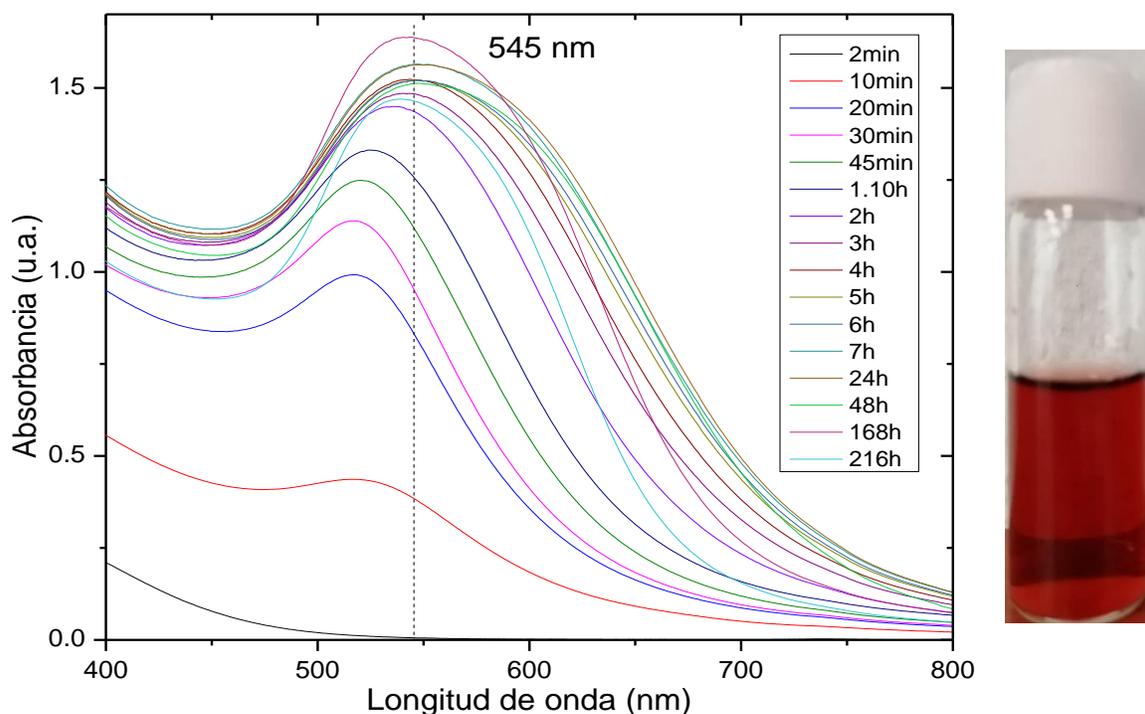


Figura 26. Evolución de la banda de SPR de nanopartículas de Au estabilizadas por PEI a 75°C y fotografía de la solución coloidal a 168 h de reacción.

Es importante mencionar, que la temperatura fue un factor importante, ya que como se observó en el espectro anterior, la formación de nanopartículas a 75 °C se evidenció a los pocos minutos, es decir, la velocidad de formación aumentó con la temperatura de tal manera que la solución evolucionó de manera rápida. Sin embargo, en la síntesis de nanopartículas a 25 °C, el primer indicio de la formación fue hasta las 15 horas, lo cual sugiere que el proceso de formación fue lento, lo cual pudo ser factor clave para

el ordenamiento u ensamble del polímero ramificado - nanopartículas. También, cabe mencionar que en este sistema la banda debida a la SPR se observó más definida y la solución coloidal fue estable a mayores tiempos de reacción.

Nanopartículas de plata

El proceso de formación de las nanopartículas en solución acuosa fue monitoreado mediante espectroscopia UV-Visible durante varias semanas. En la **Figura 27** se muestran los espectros obtenidos de la solución coloidal a diferentes tiempos de reacción. En la síntesis de nanopartículas de plata utilizando el polímero PEI a 25 °C, se observó que al mezclar la sal de plata y el polímero (PEI), la solución se mantuvo incolora, debido a esto los espectros tomados a 2 y 5 min no evidenciaron la formación de nanopartículas. A partir de un tiempo de 168 h la solución se tornó de color ligeramente amarillo evidenciando el inicio de la formación de nanopartículas de plata. En el espectro de la solución coloidal a ese tiempo de reacción, se observó la banda característica de SPR de nanopartículas de plata a una longitud de onda de 413 nm.

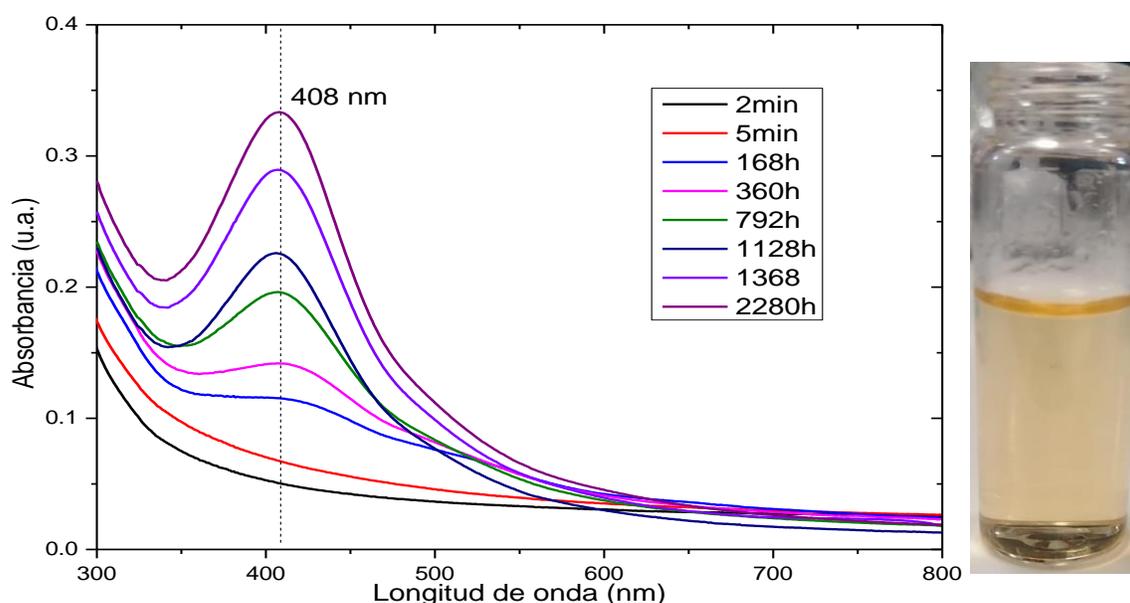


Figura 27. Evolución de la banda de SPR de nanopartículas de Au estabilizadas por el polímero polietilenimina y fotografía del vial de la solución coloidal a 2280 h de reacción.

A un tiempo de 360 h de reacción, se observó que la banda característica de SPR se posicionó a una longitud de onda de 420 nm aproximadamente, además de un

aumento gradual en la concentración de nanopartículas. También se observó, que a partir de las 792 horas la posición de la banda se mantuvo constante a una longitud de onda de 408 nm. Sin embargo, la máxima estabilización y formación de nanopartículas se mostró a un tiempo de reacción de 2280 horas con una longitud de onda de 408 nm, a partir de este tiempo no hubo cambios significativos en el espectro. El sistema sugiere que a 25 °C la velocidad de formación y estabilización fue lenta.

En general, para el sistema PEI – Ag no se presentan imágenes de TEM debido a que no se observó presencia de posible anisotropía en las nanopartículas de acuerdo con los espectros de absorción UV – Vis.

En la **Figura 28** se muestran los espectros de UV-Vis de las nanopartículas de plata obtenidas a 75°C. En general, se encontró que la solución resultante de la mezcla de las soluciones de AgNO₃ y PEI fue incolora, debido a lo anterior, al monitorearla durante los primeros minutos no hubo presencia de nanopartículas. Hasta un tiempo de 7 horas de reacción, se evidenció la formación de nanopartículas de plata debido a que presentó la banda SPR característica a una longitud de onda de 418 nm. Sin embargo, la banda de SPR para nanopartículas de plata fue más evidente a un tiempo de 48 h con una longitud de onda de 423 nm. Conforme transcurrió el tiempo de reacción, el color de la solución se fue intensificando, los espectros de la solución a tiempos de reacción entre los 72, 168 y 216 horas mostraron una banda de SPR a una longitud de onda en 421 nm, además de un aumento progresivo en la intensidad de la banda de absorción debida a la SPR, lo cual está relacionado con el aumento en la concentración de nanopartículas de Ag. Sin embargo, a las 288 h se alcanzó la intensidad máxima, además el espectro obtenido durante ese tiempo evidenció un corrimiento en la banda hacia mayores longitudes de onda (427 nm), esto como resultado de un posible aumento en el tamaño promedio de las partículas.

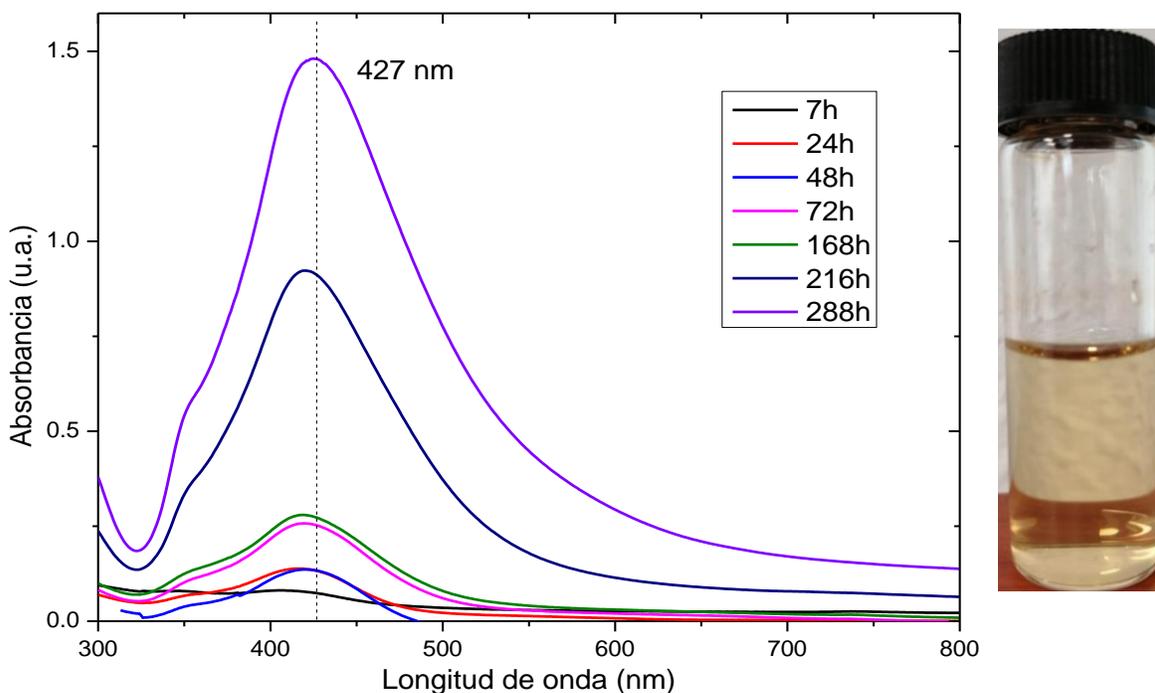


Figura 28. Evolución de la banda de SPR de nanopartículas de Ag estabilizadas por PEI a 75°C y fotografía de la solución coloidal a 288 h de reacción.

Nanopartículas bimetálicas (AuAg)

La síntesis de nanopartículas bimetálicas se realizó a 25 °C y 75 °C, sin embargo, a temperatura ambiente no se tuvo evidencia de formación de nanopartículas. La evolución de las nanopartículas bimetálicas (Au-Ag) a una temperatura de 75°C se monitoreó por varias horas. En la **Figura 29** se muestran los espectros UV-Vis, en donde se observó que, a los 2 minutos de reacción, apareció una ligera banda a una longitud de onda de 356 nm aproximadamente, indicando la presencia de los iones metálicos de Au^{3+} y Ag^{1+} de las sales precursoras. Posteriormente la banda de SPR debida a la formación de nanopartículas, se evidenció a los 10 minutos de reacción con una longitud de onda de 509 nm, a los 20 min de reacción, la banda de SPR se posicionó a una longitud de onda de 504 nm además se observó un incremento considerable en la intensidad de la banda de SPR, es decir, en la concentración de nanopartículas. A partir de los 30 minutos y 7 horas de reacción se observaron múltiples desplazamientos a menores longitudes de onda, indicando un posible cambio en el tamaño de las nanopartículas (490 – 469 nm). Sin embargo, después de ese tiempo, a las 24 horas se observó una disminución en la concentración de

nanopartículas además de una banda de SPR bimodal a 470 nm (SPR transversal) y 522 nm (SPR longitudinal), posiblemente esto fue debido a que la cantidad de nanopartículas esféricas iba en descenso y simultáneamente la formación de nuevas partículas con morfología diferente a una esfera. Después, a un tiempo de 168 h la banda se posicionó a una longitud de onda de 475 nm y 695 nm, indicando el posible alargamiento (longitud) de la nanoestructura. Cabe mencionar que a las 7 horas de reacción la solución coloidal tenía un color naranja, para después a un tiempo de 168 horas la solución cambio a un color verde intenso.

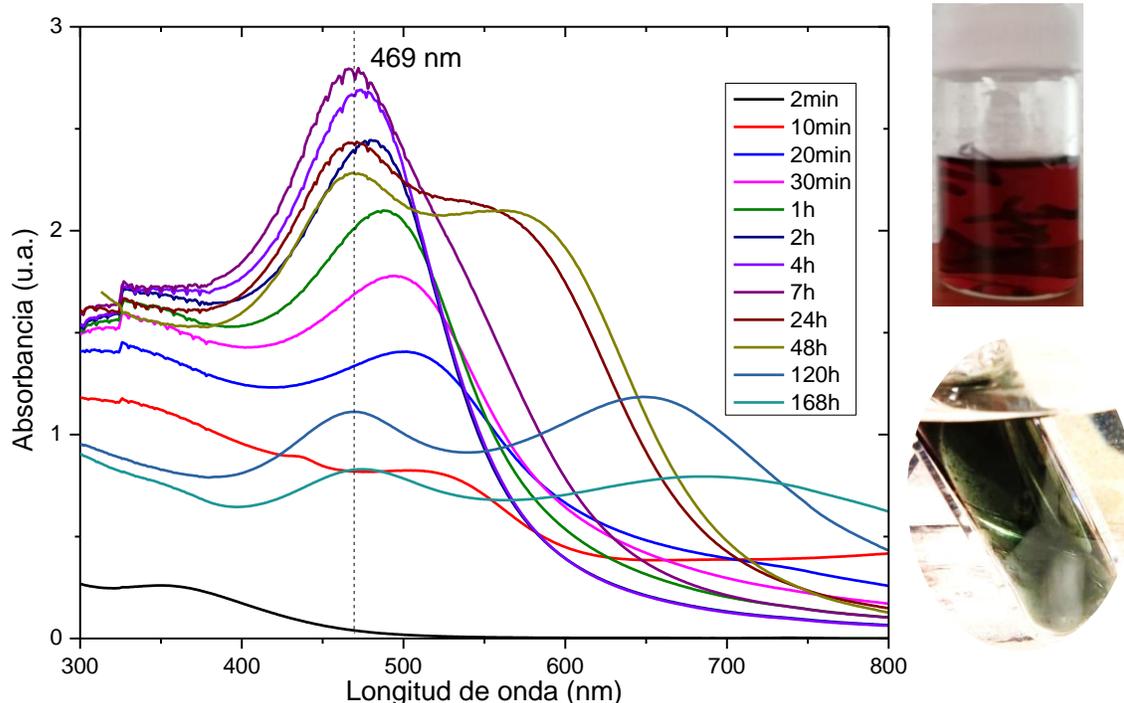


Figura 29. Evolución de la banda de SPR de nanopartículas bimetálicas (AuAg) estabilizadas con polietilénimina a 75°C y fotografías de la solución coloidal a 7 h (roja) y 168 h (verde) de reacción.

En la **Figura 30** se comparan los espectros de absorción de nanopartículas de Au, Ag y Au-Ag obtenidas a 75 °C. Se observó que la absorción de la SPR de nanopartículas de Au-Ag (469 nm) se ubicó entre la absorción de las nanopartículas de Ag (406 nm) y Au (554 nm). Por lo tanto, en función de lo observado, dado que se presentan dos bandas debidas a la SPR (transversal y longitudinal) de nanopartículas bimetálicas se puede decir que se formaron nanopartículas Au-Ag de tipo aleación homogénea con

un mayor contenido de átomos de Ag, además de la posible presencia de nanopartículas con anisotropía.

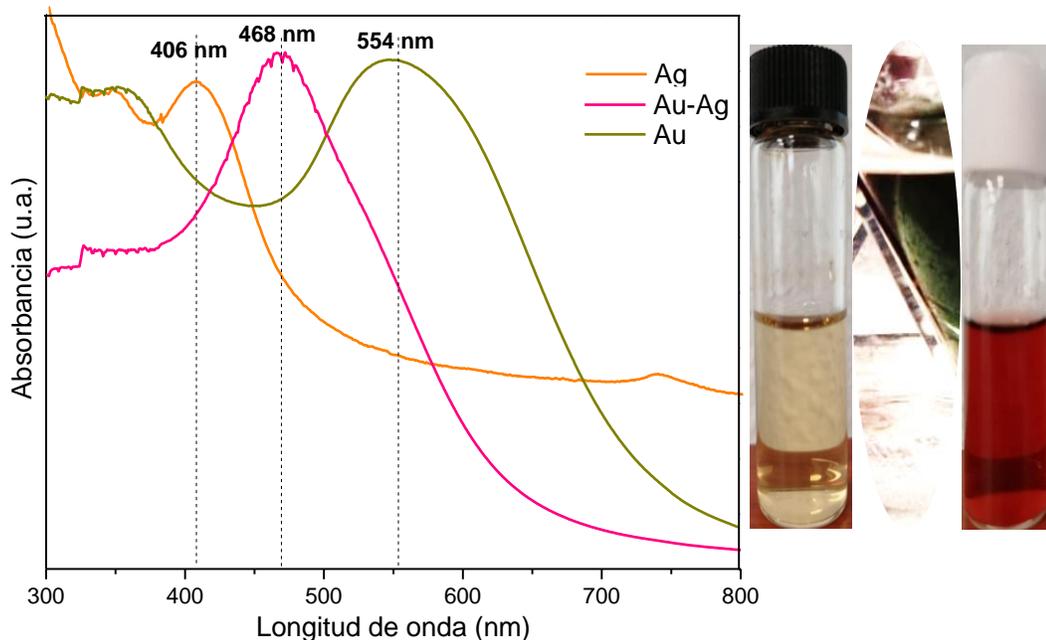


Figura 30. Espectros de absorción de nanopartículas de Ag (a la izquierda), de Au (a la derecha) y de Au-Ag (al centro) y fotografía de las soluciones coloidales finales en el mismo orden.

En general, hubo un efecto positivo al emplear la temperatura de 75 °C en la formación de nanopartículas. Se aumentó la velocidad de formación y estabilidad a largos tiempos de reacción, además de obtener posiblemente nanopartículas con forma anisotrópica en el sistema PEI-AuAg.

4.9 Formación de nanopartículas de Au y Ag de tamaño controlado estabilizadas por el ácido poli(o-acrilamidofenilarsónico)

Nanopartículas de oro

En la **Figura 31** se muestran los espectros UV-Vis de la solución coloidal a diferentes tiempos de reacción. Se encontró que la solución incolora producto de la mezcla de las soluciones de HAuCl_4 y ácido poli(o-AAFA), cambió a un color gris a los pocos segundos de haber sido preparada, indicando la reducción de los iones metálicos. Sin embargo, a partir de los 10 min de reacción se evidenció la banda de SPR

característica de partículas de Au con tamaño nanométrico a una longitud de onda de 532 nm, después a partir de 30 minutos y hasta las 2 h de reacción la solución se tornó de color rosa teniendo una banda de SPR a una longitud de onda de 534 nm, además de un aumento gradual en la concentración de nanopartículas en función de la intensidad de la banda.

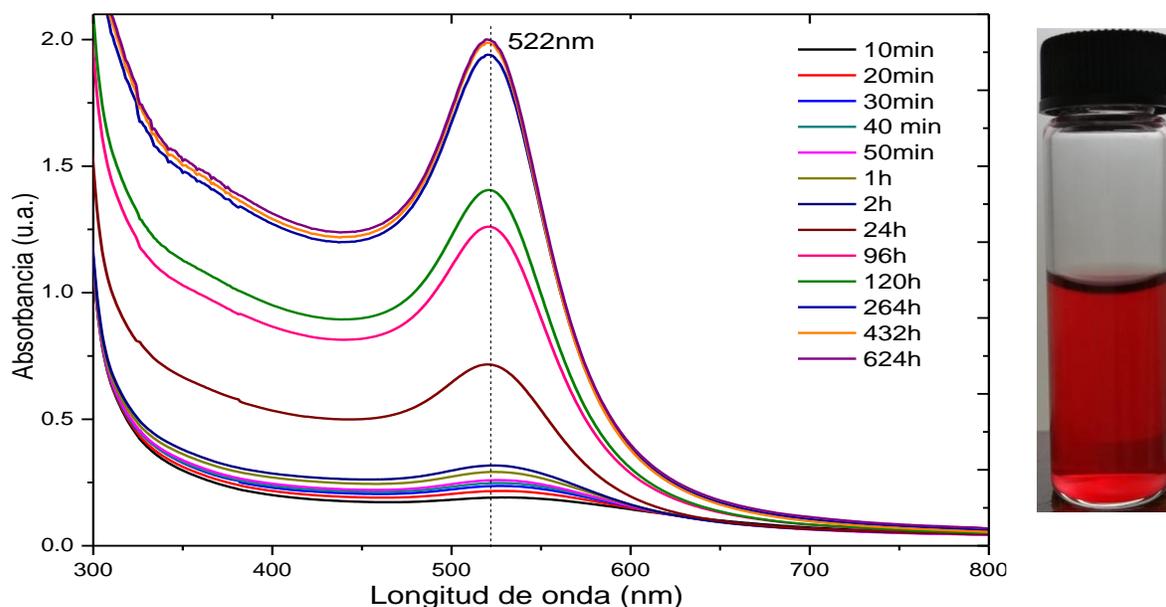
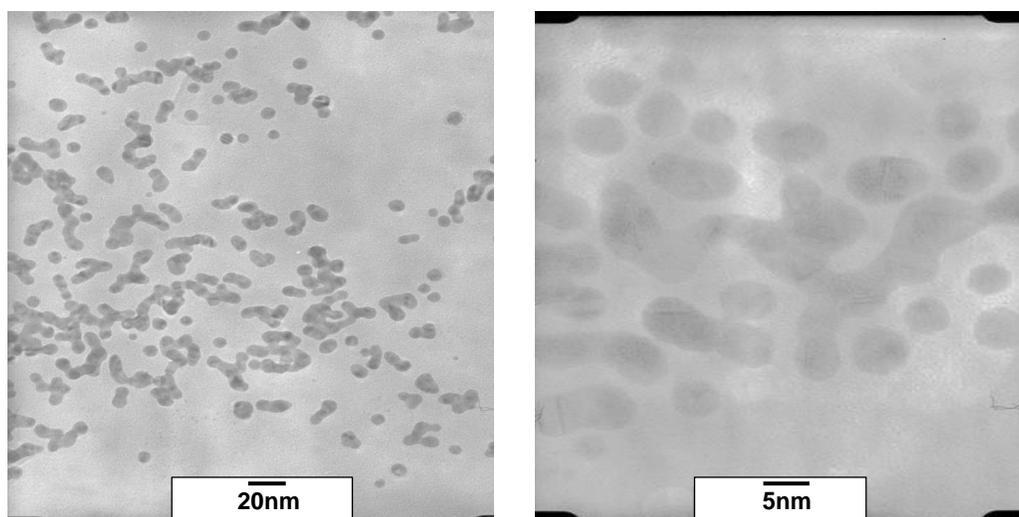


Figura 31. Evolución de la banda de SPR de nanopartículas de Au estabilizadas por el polímero poli(o-acrilamidofenilarsónico) y fotografía del vial de la solución coloidal a las 624 h de reacción.

En el espectro obtenido a 24 h de reacción, se observó la banda debida a la SPR a una longitud de onda de 522 nm, esta longitud de onda se mantuvo hasta el final de la reacción. El tamaño de las partículas formadas hasta ese momento posiblemente esté en el rango de 10 a 25 nm, ya que se ha reportado que partículas de Au con esos tamaños ocasionan una banda a una longitud de onda de 518 nm (Akbarzadeh, y otros, 2009). Con el transcurso del tiempo, el color de la solución se intensificó, al mismo tiempo que la intensidad de la banda de SPR aumentó progresiva y gradualmente. Ambos sucesos son resultado del aumento en la concentración de nanopartículas de Au. La banda de SPR alcanzó su intensidad máxima a las 624 h de reacción, indicando el fin en la formación de partículas de Au, a partir de ese momento, la intensidad y la posición de la banda prácticamente no cambió, se mantuvo en 522 nm, indicando que la suspensión coloidal es estable.

La forma, tamaño y distribución de las nanopartículas de Au, fueron analizadas por microscopía electrónica de transmisión (TEM). La **Figura 32**, muestra las imágenes de nanopartículas de Au estabilizadas por el ácido poli(*o*-AAFA) en medio acuoso. El análisis de las imágenes de TEM de la solución final (después de 624 h de reacción) evidenció que las partículas formadas presentan tamaños en el rango de 2-14 nm, demostrando que se pueden encontrar partículas más pequeñas aun manteniendo su banda SPR en la longitud de onda de 522 nm. Este resultado demostró la estrecha dispersión del tamaño de las partículas, coincidiendo con lo encontrado por espectroscopia UV-Visible. Un análisis más detallado de las imágenes de TEM permitió observar que la mayoría de las partículas son individuales con forma esférica, sin embargo, también se observaron partículas semialargadas producto de la aglomeración de partículas individuales.



*Figura 32. Imágenes de TEM de las nanopartículas de Au estabilizadas en solución acuosa por el ácido poli(*o*-acrilamidofenilarsónico) después de 624 h de reacción.*

Nanopartículas de plata

En la **Figura 33** se muestran los espectros UV-Vis de la solución coloidal a diferentes tiempos de reacción. En el caso de las nanopartículas de plata, se observó que la solución incolora producto de la mezcla de las soluciones de AgNO_3 y ácido poli(*o*-AAFA), cambió a un color amarillo tenue a las 120 h de haber sido preparada, evidenciando el inicio de la formación de nanopartículas de plata.

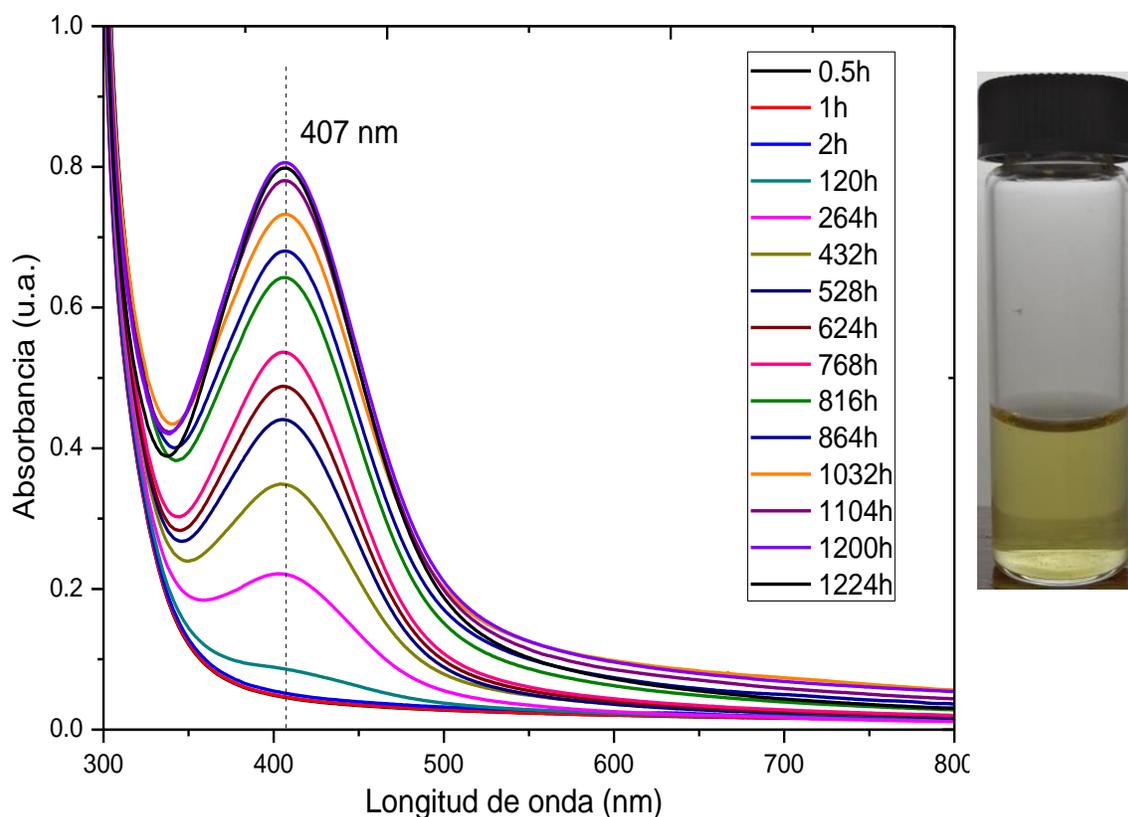


Figura 33. Evolución de la banda de SPR de nanopartículas de Ag estabilizadas por el polímero poli(o-acrilamidofenilarsónico) y fotografía del vial de la solución coloidal a 1200 h de reacción.

El espectro adquirido a 264 h de reacción presentó una banda en 405 nm, correspondiente a la SPR de nanopartículas de Ag. Posteriormente, para un tiempo de reacción de 1032 h, la banda de SPR se localizó en 407 nm, es decir, sufrió un desplazamiento hacia mayores longitudes de onda, mientras que el color de la solución se intensificó. A partir de ese momento, la banda no presentó cambios en su posición, sin embargo, la intensidad aumentó conforme el tiempo de reacción. Aproximadamente a las 1224 h la banda alcanzó su máxima intensidad, manteniéndose estable después de ese tiempo.

La **Figura 34** muestra la imagen de TEM de las nanopartículas de Ag obtenidas, el análisis de la imagen reveló la formación de partículas esféricas con tamaños de partícula en el rango de 5 - 20 nm y no hubo presencia de aglomeración.

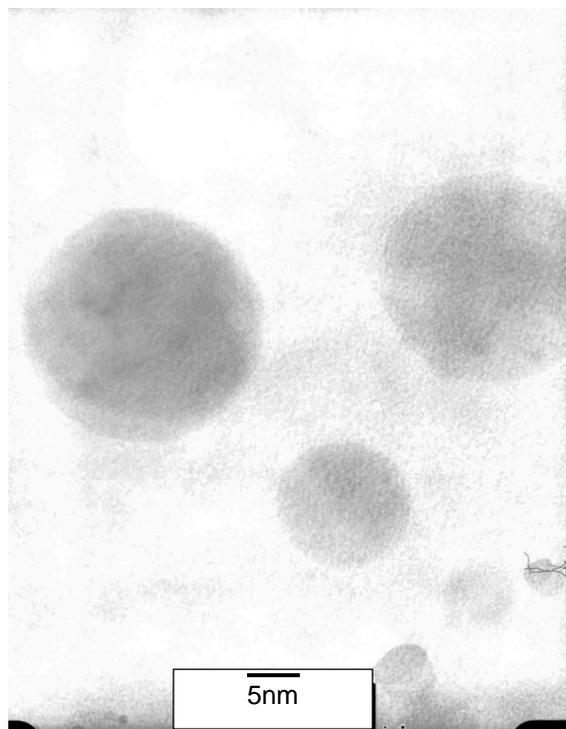


Figura 34. Imagen de TEM de las nanopartículas de Ag estabilizadas en solución acuosa por el polímero ácido poli(o-acrilamidofenilarsónico).

4.10 Formación de nanopartículas de Au y Ag de tamaño controlado estabilizadas por el ácido poli(*p*-acrilamidofenilarsónico).

Nanopartículas de oro

En la **Figura 35** se muestran los espectros UV-Vis de la solución coloidal a diferentes tiempos de reacción. Se encontró que la solución incolora producto de la mezcla de las soluciones de HAuCl_4 y el ácido poli(*p*-AAFA), cambió a un color morado tenue a los pocos segundos de haber sido preparada, indicando la reducción de los iones metálicos. A partir de los 10 min de reacción la solución se tornó de color rosa, y se observó la banda de SPR debida al inicio de formación de nanopartículas a una longitud de onda de 551 nm, esta posición se mantuvo hasta un tiempo de reacción de 2h, sin embargo el aumento en la intensidad de las nanopartículas fue incrementando.

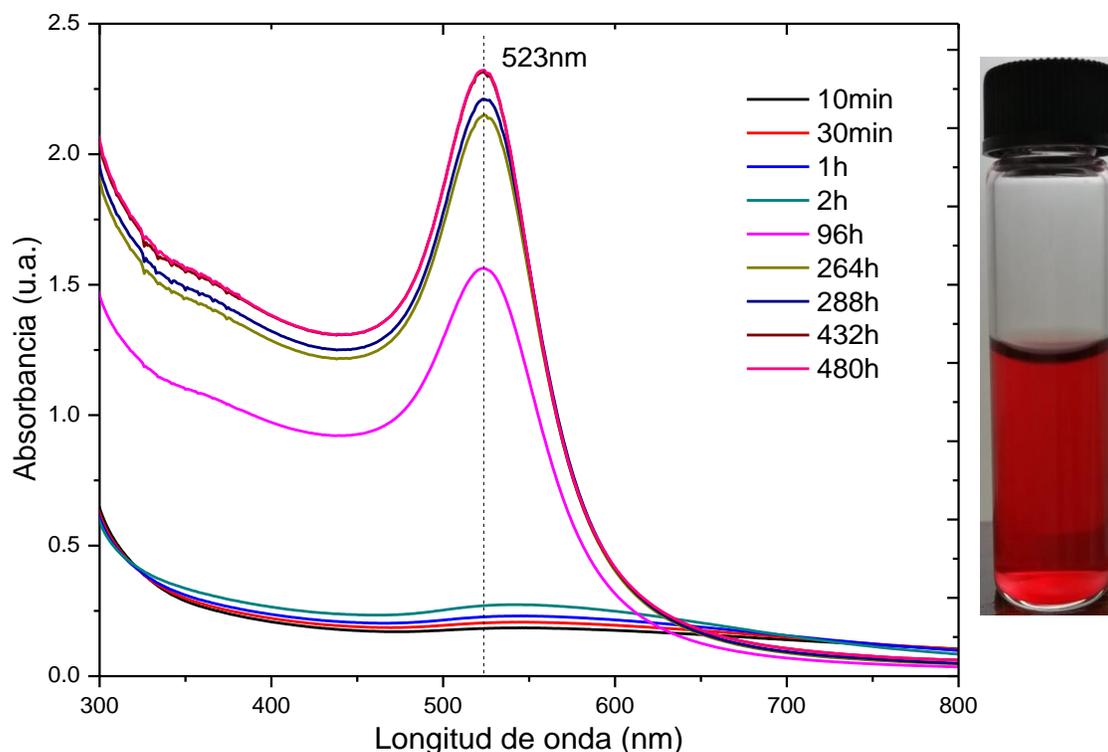


Figura 35. Evolución de la banda de SPR de nanopartículas de Au estabilizadas por el polímero ácido poli(p-acrilamidofenilarsónico) y fotografía del vial de la solución coloidal a 480 h de reacción.

Con el transcurso del tiempo, la intensidad de la banda de absorción fue aumentando, acompañada de un desplazamiento hacia menores longitudes de onda. A un tiempo de 96 horas, la solución se tornó de un color rojo tenue además, se observó la banda de SPR con mayor definición e intensidad a una longitud de onda de 523 nm. La banda de absorción alcanzó su intensidad máxima a las 480 h de reacción y después de ese tiempo la intensidad y posición de la banda prácticamente no cambió.

En la **Figura 36**, se muestran las imágenes de TEM las cuales, corresponden a las nanopartículas presentes en la solución coloidal a 480 h de reacción, es decir, cuando la densidad y el tamaño de las nanopartículas permanecían constantes. El análisis de las imágenes reveló que las nanopartículas presentan tamaños en el rango de 13 - 40 nm (**Figura 36a**) y una morfología de tipo dodecaedro en donde también se puede observar que las nanopartículas están rodeadas por el polímero (**Figura 36b**). En la **Figura 36c** se puede observar una imagen de TEM de alta resolución en donde se aprecian las líneas de átomos de Au en la nanopartícula.

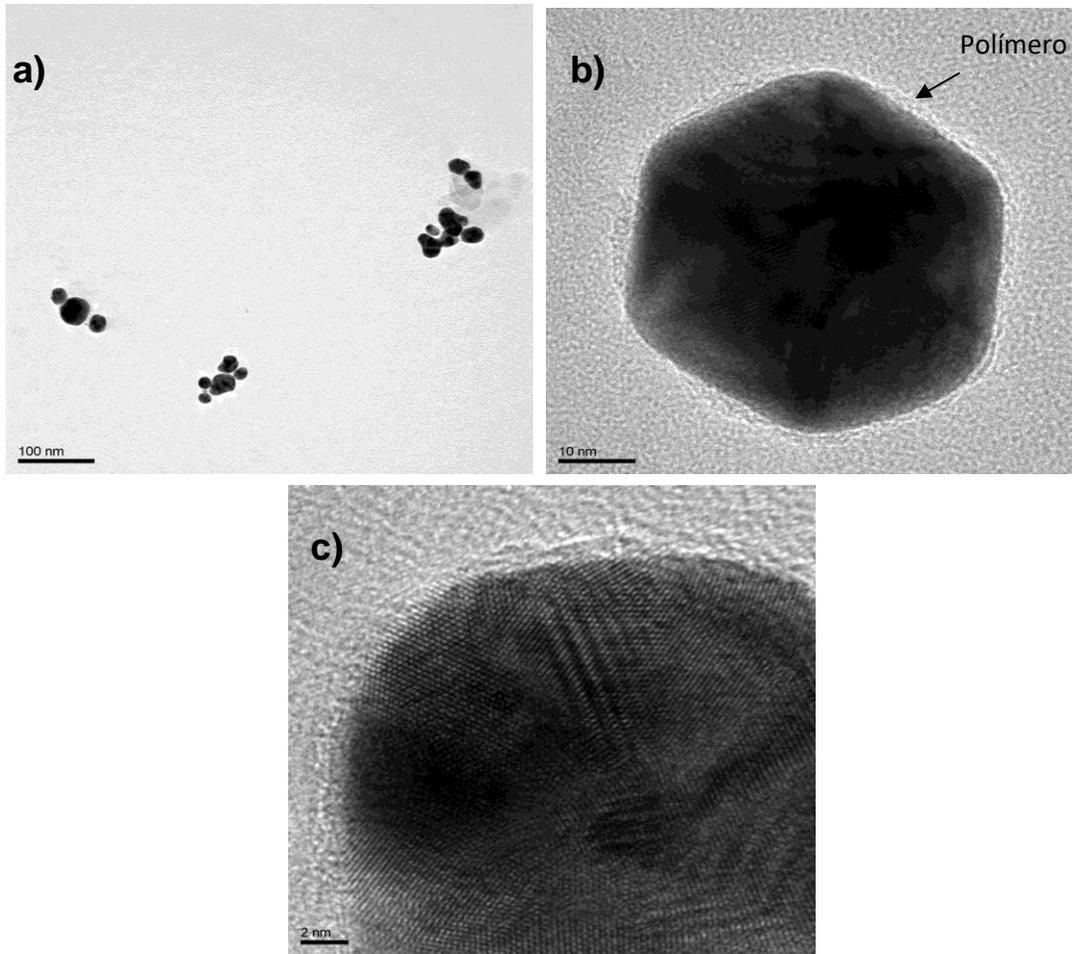


Figura 36. Imágenes de TEM de las nanopartículas de Au estabilizadas por el polímero ácido poli(*p*-acrilamidofenilarsónico) a 480 h de reacción.

Nanopartículas de plata

En la **Figura 37** se muestran los espectros UV-Vis de la solución coloidal de nanopartículas de Ag en solución acuosa con el ácido poli(*p*-AAFA). A las 96 horas de reacción se evidenció la banda debida a la SPR de nanopartículas de plata a una longitud de onda de 428 nm. Con el transcurso del tiempo, la intensidad de la banda aumentó de manera gradual. A las 792 horas, se llegó al punto máximo de intensidad indicando el fin de la formación de nanopartículas, a partir de ese tiempo no hubo un cambio significativo en el espectro de absorción

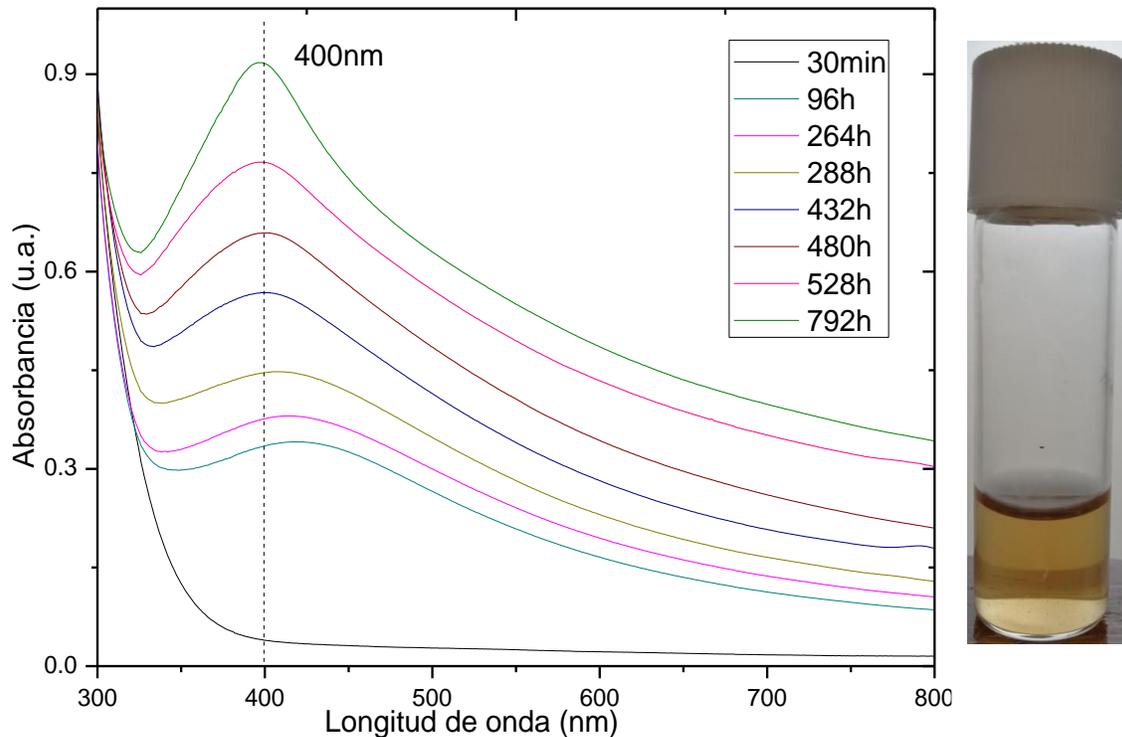


Figura 37. Evolución de la banda de SPR de nanopartículas de Ag estabilizadas por ácido poli(*p*-acrilamidofenilarsónico) y fotografía del vial de la solución coloidal a 792 h de reacción.

En la **Figura 38** se muestran las imágenes de TEM de la solución coloidal de nanopartículas de Ag obtenidas con ácido poli(*p*-AAFA) después de 792 h de reacción y el histograma de distribución de diámetro de partícula. Para la obtención del histograma se contaron y midieron el 100 % de partículas de las imágenes de TEM. Se observó que las nanopartículas tienen forma cuasi esférica y que su distribución de tamaño es estrecha, encontrando gran cantidad de nanopartículas con tamaño de 2 nm y algunas partículas de mayor tamaño (entre 6 y 11 nm).

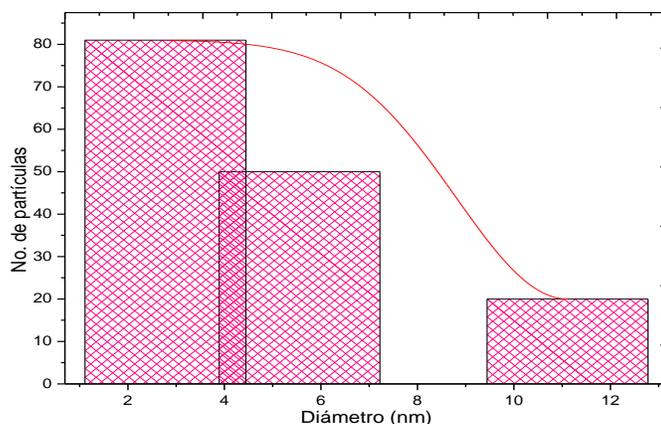
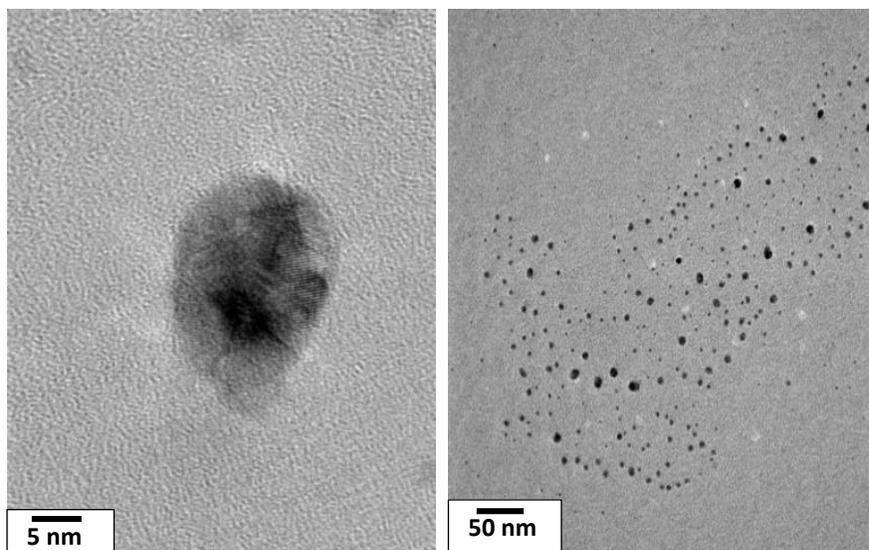


Figura 38. Imágenes de TEM de las nanopartículas de Ag estabilizadas por el ácido poli(*p*-acrilamidofenilarsónico) e histograma de distribución de diámetro promedio.

Nanopartículas bimetálicas (AuAg)

La **Figura 39** muestra el espectro UV-Vis de la solución coloidal de nanopartículas bimetálicas Au-Ag, a diferentes tiempos de reacción. El inicio de la formación de nanopartículas se observó a los 20 minutos, teniendo una banda de SPR a una longitud de onda de 546 nm. Sin embargo, a las 24 h de reacción se observó la banda de SPR a una longitud de onda de 516 nm, posteriormente conforme el tiempo de reacción aumentó, la banda de SPR se desplazó a menores longitudes de onda, evidenciando la formación de partículas bimetálicas. Debido a esto, se puede decir que el contenido

de Ag es mucho menor que el contenido de Au debido a que la banda de SPR se aproximó a la banda característica de oro. Después de las 744 h, la solución fue cambiando paulatinamente a un color naranja, mientras que la banda mostró un aumento en su intensidad y la longitud de onda se mantuvo constante (498nm). La banda de la SPR alcanzó su intensidad máxima a las 936h de reacción manteniendo su posición en 498 nm, indicando que todos los iones de oro y plata se habían consumido. La solución coloidal final presentó un color naranja tenue.

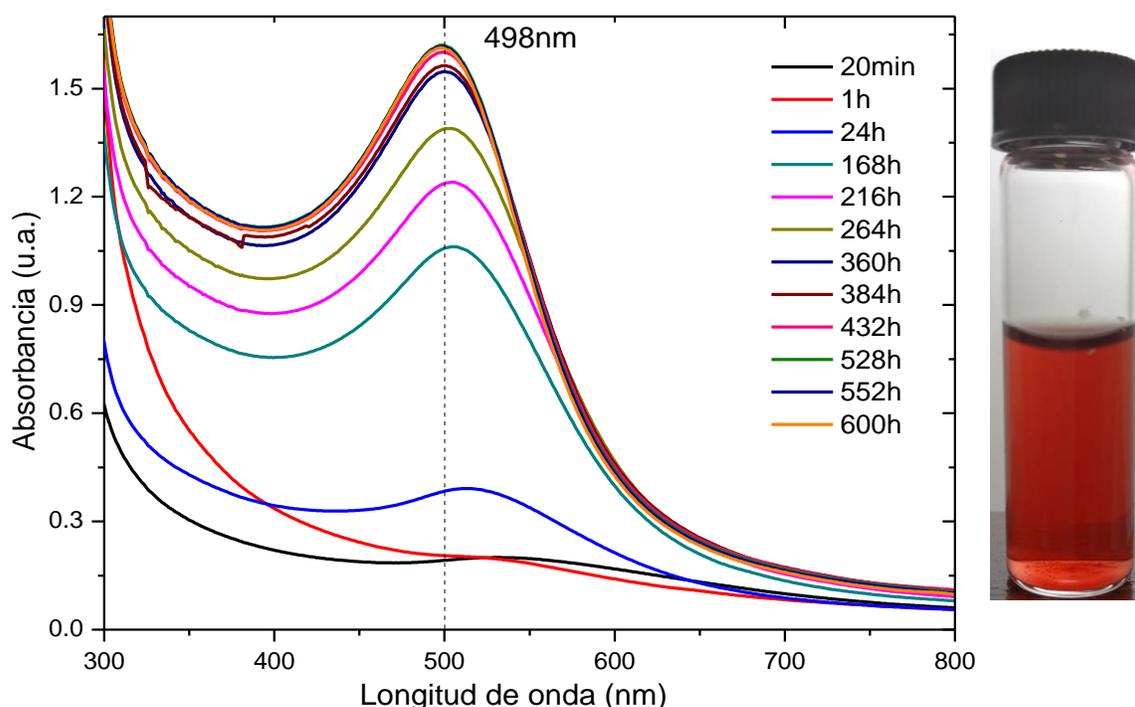


Figura 39 .Evolución de la banda de SPR de las nanopartículas bimetálicas estabilizadas por el polímero poli(p-acrilamidofenilarsónico) y fotografía del vial de la solución coloidal a 600 h de reacción.

En la **Figura 40** se comparan los espectros de absorción de nanopartículas de Au, Ag y Au-Ag obtenidas en soluciones coloidales estables. Se observó que la absorción de la SPR de nanopartículas de Au-Ag (en 498 nm) se encuentra entre la absorción las nanopartículas de Ag (407 nm) y Au (520 nm). Debido a que solo se presentó una banda de SPR característica, se podría decir que se formaron nanopartículas Au-Ag de tipo aleación homogénea con composición mayoritaria de Au. La evolución del espectro de absorción de las nanopartículas bimetálicas sugiere que el proceso de reducción fue muy lento, lo que permitió que durante el crecimiento de las

nanopartículas los átomos de Au y Ag se arreglarán en forma de una aleación homogénea.

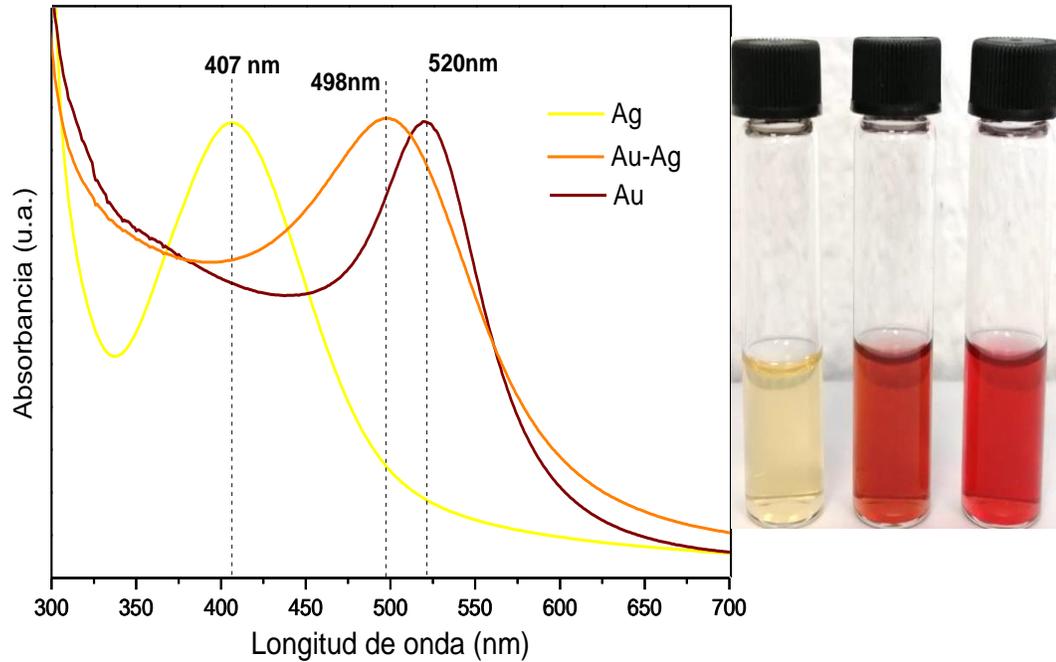


Figura 40. Espectros de absorción de nanopartículas de Ag (a la izquierda), de Au (a la derecha) y de Au-Ag (al centro) y fotografía de las soluciones coloidales finales.

En la **Figura 41** se muestra las imágenes obtenidas mediante TEM de las nanopartículas bimetálicas de Au-Ag. El análisis de las imágenes evidenció el control de forma de las nanopartículas, ya que la mayoría de ellas tienen forma de tipo dodecaedro. Además, en las imágenes amplificadas se pueden observar las líneas de átomos que forman la nanopartícula, sin embargo, la falta de contraste entre las diferentes partes de las nanopartículas indica que la dispersión de electrones es prácticamente la misma, lo que sugiere que las partículas pertenecen a una aleación homogénea.

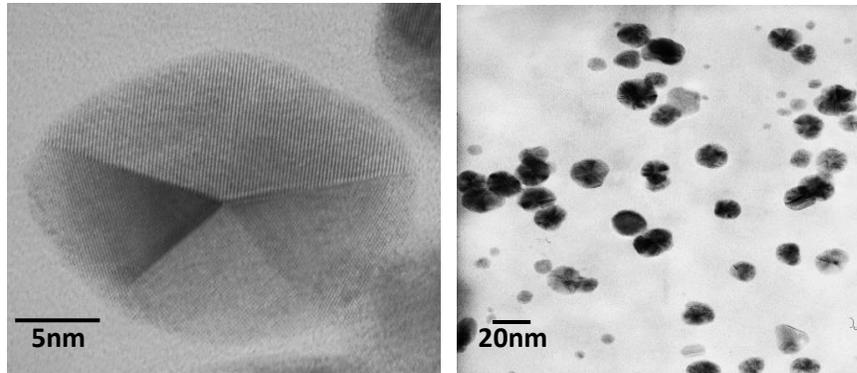


Figura 41. Imágenes de TEM de nanopartículas de Au-Ag estabilizadas por el polímero ácido poli(*p*-acrilamidofenilarsónico).

4.11 Estructura cristalina de las nanopartículas metálicas

Con el fin de corroborar la estructura cristalina de tipo cúbica centrada en las caras de las nanopartículas de Au, Ag y AuAg, se empleó la técnica de Difracción de Rayos X para caracterizar las siguientes muestras: nanopartículas de Au estabilizadas con el polímero PEI, nanopartículas de Ag estabilizadas con el polielectrolito ácido poli(*o*-AAFA) y nanopartículas de AgAu estabilizadas con el polielectrolito ácido poli(*p*-AAFA).

Debido a que el oro y la plata se encuentran ubicados en el mismo grupo de la tabla periódica (IB), exhiben algunas características similares, por ejemplo, el parámetro de red es de 4.078 Å para oro y de 4.086 Å para plata. Debido a esto, en los patrones de difracción de rayos X los picos son equivalentes entre sí e incluso en las nanopartículas bimetalicas estos se traslapan, como se puede apreciar en los patrones de la **Figura 42**. En general, las muestras presentaron patrones de difracción con líneas bien definidas y de mediana intensidad, indicando una buena cristalinidad de las nanopartículas. Las reflexiones que presentaron los tres patrones de difracción coinciden con los datos reportados en las fichas PDF 96-901-2431, 96-110-0137 y 96-150-9206, correspondientes a Au, Ag y AuAg, respectivamente. En todos los patrones la reflexión más intensa corresponde a los planos con índices de Miller (111), lo que denota que es la orientación predominante. Las líneas de difracción de patrones fueron indexadas como (111), (200), (202) (311) y (222), los cuales son planos característicos de una estructura cúbica centrada en las caras, revelando que las nanopartículas de Au, Ag y AgAu sintetizadas son puras y cristalinas (Aromal , Babu , & Philip, 2012). Por otro lado, es importante notar que los patrones de difracción de las tres muestras

presentaron picos anchos, siendo esto una característica de partículas cristalinas con tamaño de cristalito de algunos nanómetros.

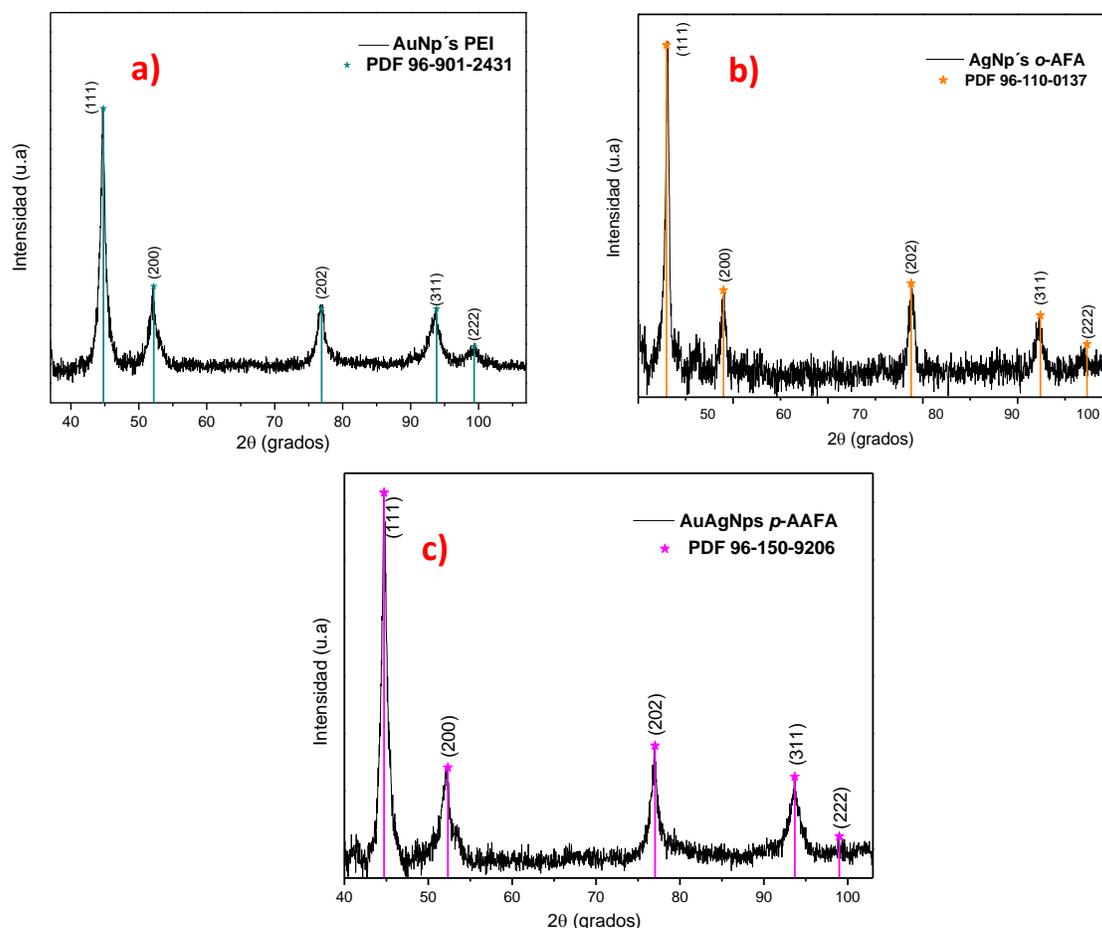


Figura 42. Patrones de difracción de rayos X de las nanopartículas de: a) Au en PEI, b) Ag en ácido poli(o-AAFA) y c) AuAg en ácido poli(p-AAFA).

El tamaño de cristalito se calculó mediante la ecuación de Scherrer utilizando los valores de las 5 reflexiones del patrón de difracción de rayos X. La ecuación de Scherrer establece que la anchura del pico (β) de difracción es inversamente proporcional al tamaño de los cristalitos:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta}$$

Ecuación 1. Expresión de Scherrer para determinar tamaño de cristalito.

En la ecuación: D es el tamaño medio de cristalito (nm), λ es la longitud de onda de los rayos X y K es la constante de Scherrer ($K=0.9$), mientras que β es el ancho de altura media del pico y θ es el ángulo de difracción (Diaz, 2013).

Los tamaños promedio de cristalito fueron: PEI - Au de 5 nm, ácido poli(*o*-AAFA) - Ag de 6 nm y ácido poli(*p*-AAFA) - AuAg de 4 nm. Cabe mencionar que no hubo una diferencia notable en los tamaños de cristalito de las tres muestras analizadas.

4.12 Estudio de la interacción nanopartículas metálicas – polímero mediante espectroscopia de absorción infrarroja

Como se mencionó anteriormente, los polímeros ácidos poli(*p*-AAFC), poli(*o*-AAFA), poli(*p*-AAFA) y PEI tienen la habilidad de reducir a los iones de Au y Ag en solución acuosa, así como asistir la formación y estabilización de las nanopartículas de Au, Ag y AuAg. Sin embargo, para entender mejor la participación de los polímeros en los procesos de reducción de los iones metálicos, formación y estabilización de las nanopartículas, se utilizó la técnica de espectroscopia de absorción infrarroja para obtener información de la interacción entre las nanopartículas y los polielectrolitos.

A continuación, se muestran los resultados obtenidos para las muestras de nanopartículas de Au y Ag estabilizadas con el ácido poli(*p*-acrilamidofenilcarboxílico). En la **Figura 43** se muestra el espectro IR del ácido poli(*p*-acrilamidofenilcarboxílico) y los espectros de las nanopartículas de Au y Ag estabilizadas con este polímero.

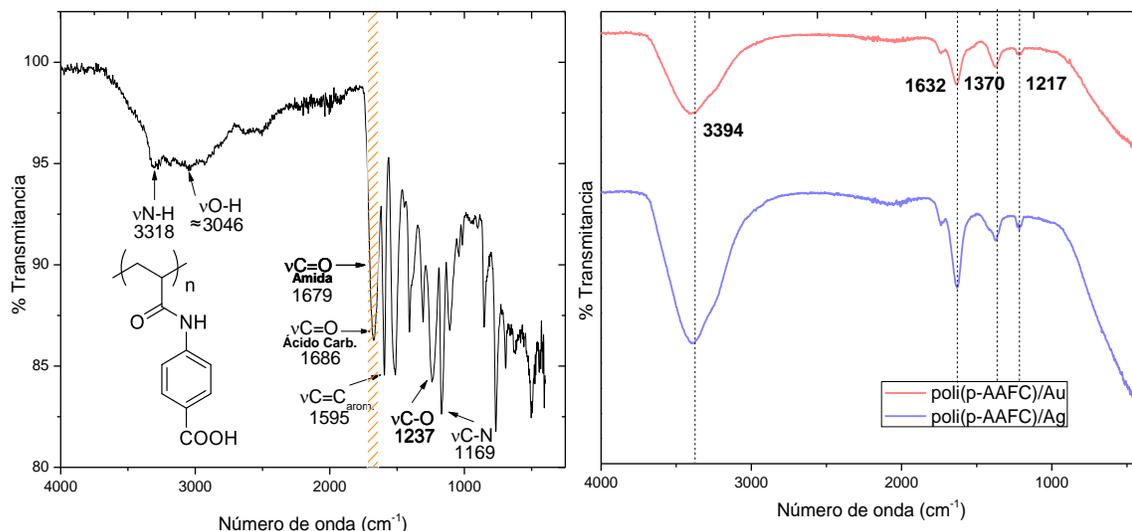


Figura 43. Espectro infrarrojo del polímero ácido poli(*p*-acrilamidofenilcarboxílico) sin nanopartículas (izquierda) y con nanopartículas de Au y Ag (derecha).

Al comparar los espectros IR se encontraron tres aspectos importantes. Primero, en el espectro del poli(*p*-AAFC) se aprecian claramente las bandas de absorción debidas a los modos de vibración de elongación ν O-H y ν C=O del grupo ácido carboxílico en aproximadamente 3046 y 1686 cm^{-1} , respectivamente. Sin embargo, en los espectros de Au-poli(*p*-AAFC) y Ag-poli(*p*-AAFC) la banda debida a la elongación ν C=O muestra una intensidad muy débil y la banda del OH prácticamente desapareció. Segundo, en los espectros del polímero con nanopartículas de Au y Ag, las bandas debidas a los modos de vibración de elongación ν N-H, ν C=O y ν C-O del grupo amida presentan una notable disminución de la intensidad, además de un desplazamiento cuando se comparan con las bandas en el espectro del poli(*p*-AAFC) sin nanopartículas. Por último, se aprecia que varias de las bandas de absorción que están presentes en el espectro IR del poli(*p*-AAFC), no lo están en los espectros de Au-poli(*p*-AAFC) y Ag-poli(*p*-AAFC), algunas de estas bandas son las correspondientes a las elongaciones ν C=C y ν C-H del anillo aromático, elongaciones ν C-C y ν C-H de los grupos CH y CH₂ de la cadena principal del polímero.

Lo primero sugiere que, durante la síntesis de las nanopartículas de Au y Ag, el poli(*p*-AAFC) realiza un proceso de intercambio iónico, perdiendo el protón ácido de sus unidades repetitivas para complejar a los iones Ag⁺ y Au³⁺ a través del grupo COO⁻, lo que ocasiona la ausencia de la banda de absorción debida al OH y la muy baja intensidad de la banda de absorción del grupo carbonilo. Por otro lado, la disminución de intensidad de las bandas debidas a los modos de vibración del grupo amida y principalmente el desplazamiento que sufren dichas bandas, indica que los átomos de O y N del grupo amina mantienen una fuerte interacción, de tipo electrostática, con la superficie de las nanopartículas de Au y Ag, este resultado confirma que los grupos amida y COO⁻ del polímero poli(*p*-AAFC) son los responsables de la estabilización electrostática de las nanopartículas de Au y Ag. Finalmente, la ausencia de las bandas de absorción correspondientes a los modos de vibración de la cadena hidrocarbonada, del anillo aromático e incluso las correspondientes a los modos de deformación de los principales grupos funcionales del polímero, podría tener su origen en una fuerte interacción física entre las nanopartículas y la cadena del poli(*p*-AAFC), que ocasiona que dichos grupo no puedan vibrar de manera normal. Lo anterior permite suponer o

confirmar que los grupos responsables de la estabilización estérica de las nanopartículas de Au y Ag son la cadena hidrocarbonada y los anillos aromáticos del poli(*p*-AAFC).

Es importante mencionar que resultados similares fueron encontrados para los casos de Au/poli(*p*-AAFA), Ag/poli(*p*-AAFA), Au/poli(*o*-AAFA) y Ag/poli(*o*-AAFA) (García Serrano, 2006).

Por otro lado, mediante espectroscopia infrarroja también se determinó como es la interacción de la PEI con las nanopartículas de Au y Ag. En la **Figura 44** se observa el espectro IR de la polietilenimina y los espectros IR de polietilenimina con nanopartículas de oro y plata.

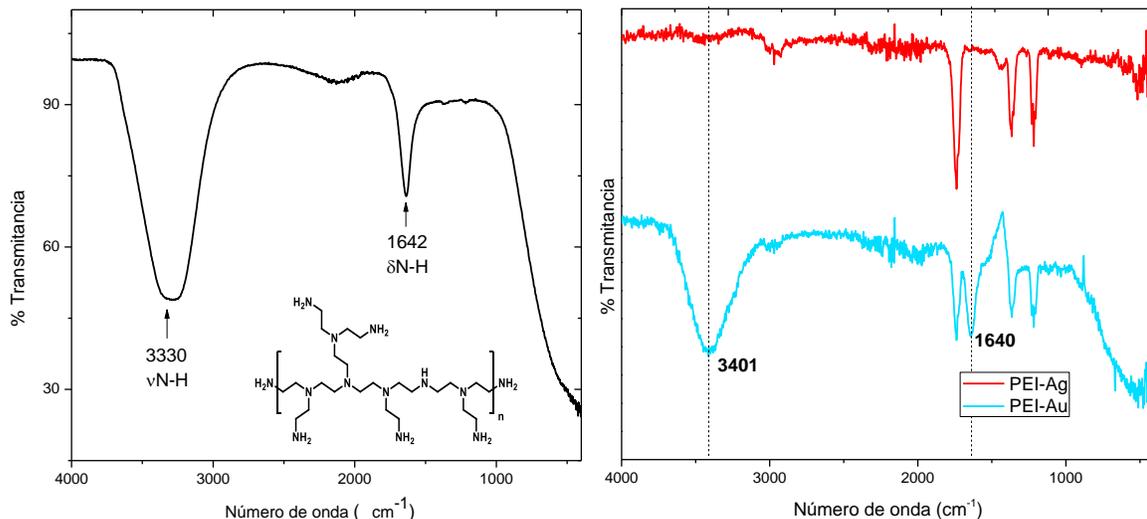


Figura 44. Espectros infrarrojos obtenidos de las nanopartículas metálicas sintetizadas con polietilenimina; izquierda polímero y a la derecha nanopartículas Au y Ag.

Comparando los espectros IR, se encontró que en los espectros de Ag-PEI y Au-PEI las bandas de absorción correspondientes a los modos de vibración de elongación y deformación de los grupos amina primaria y amina secundaria de la PEI muestran una variación en la intensidad y un desplazamiento de su posición original, es decir, en comparación con en el espectro IR del polímero sólo. Además, los espectros IR de la PEI con nanopartículas presentan bandas de absorción que no se observan en el espectro IR de la PEI. Es evidente que lo primero es ocasionado por la interacción entre los grupos amina y los iones Ag^+ y Au^{3+} , así como con las nanopartículas de Ag

y Au. Como las aminas contienen un átomo de nitrógeno, el cual es electronegativo y posee un par de electrones libres, es lógico suponer que los grupos amina sean capaces de establecer una interacción de tipo electrostática con los iones metálicos y con la superficie de las nanopartículas de Au y Ag. Mientras que la presencia de nuevas bandas de absorción (que no están presentes en el polímero) posiblemente son debidas a complejos o incluso a la interacción misma de átomos del polímero – átomos de las nanopartículas.

CONCLUSIONES

- Se sintetizaron dos nuevos compuestos, el monómero ácido *p*-AAFC y el polielectrolito ácido poli(*p*-AAFC), que contienen el grupo funcional ácido carboxílico enlazado covalentemente en la molécula y se determinó su estructura molecular mediante las técnicas de RMN-¹H e IR.
- Se estudió la aplicación del polielectrolito ácido poli(*p*-AAFC) en la síntesis de nanopartículas coloidales de Au, Ag y Au-Ag en agua. Los resultados obtenidos demuestran que el polímero es capaz de complejar y reducir los iones de oro y plata, además funcionan como agente protector de las nanopartículas evitando su aglomeración y permitiendo obtener en general nanopartículas con forma esférica y semi – esférica.
- Se estudió la interacción nanopartículas – ácido poli(*p*-AAFC) mediante espectroscopia infrarroja, encontrando evidencia de que el protón del grupo ácido carboxílico del polímero se intercambia por los iones metálicos (Ag⁺ y Au³⁺) y que el grupo ácido carboxílico y el grupo amida participan en la estabilización electrostática de las nanopartículas de Au y Ag, mientras que la cadena hidrocarbonada y el grupo aromático realizan la estabilización estérica.
- Se obtuvieron nanopartículas de Au con morfología esférica y tamaños entre 2 y 14 nm, así como nanopartículas de Ag esféricas con tamaños entre 5 y 20 nm utilizando soluciones acuosas del ácido poli(*o*-acrilamidofenilarsónico). Mientras que, utilizando soluciones acuosas del ácido poli(*p*-acrilamidofenilarsónico), el resultado fueron nanopartículas de Au con morfología de tipo dodecaedro con tamaños de 13 a 40 nm y nanopartículas de Ag con forma esférica y tamaño promedio de 2.3 nm.
- La síntesis de nanopartículas con polietilenimina evidenció, que la mayoría de las nanopartículas presentaron tamaños en el rango de 2 – 10 nm y forma esférica. Además, se apreció un arreglo ramificado compuesto por el ensamble u ordenamiento de las partículas esféricas.
- Se determinó mediante difracción de rayos X, que el tamaño promedio de cristalito fue de 5 nm para Au en PEI, 6 nm para Ag en ácido poli(*o*-AAFA) y 4 nm para AuAg en ácido poli(*p*-AAFA).

REFERENCIAS

- Aguilera Alarcón, A. A. (2011). *Síntesis de nanopartículas monometálicas y bimetálicas estabilizadas por un polímero iónico*.
- Aiken Li, J. D., & Homstein Finke, Y. (1996). Particle stabilization method. *Molecular Catalysis*.
- Akbarzadeh, A., Zare, D., Farhangi, A., Reza Mehrabi, M., Norouzián, D., Tangestaninejad, S., . . . Bararpour, N. (2009). Synthesis and Characterization of Gold Nanoparticles by Tryptophane. *American Journal of Applied Sciences*, 6(4), 691-695.
- Alaqad, K., & A Saleh, T. (2016). Gold and Silver Nanoparticles: Synthesis Methods, Characterization Routes and Applications towards Drugs. *Journal of Environmental & Analytical Toxicology*, 6(384).
- Alpertí, N. (1983). *IR Theory and Practice of Infrared Spectroscopy*. Plenum/Roseta.
- Antonietti, M., & Ozin, G. A. (2004). Promises and problems of mesoscale materials chemistry or why meso? *Chem Eur J*, 10, 28–41.
- Aromal, S. A., Babu, K. V., & Philip, D. (2012). Characterization and catalytic activity of gold nanoparticles synthesized using ayurvedic arishtams. *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc. Elsevier*, 96, 1025-30.
- Auffan, M., Jérôme, R., Wiesner, M. R., & Bottero, J. Y. (2009). Chemical stability of metallic nanoparticles: A parameter controlling their potential cellular toxicity in vitro. *Environmental Pollution*, 157(4), 1127-1133.
- Biotech, N. (s.f.). <http://www.nanovexbiotech.com/products/nanoparticles/silver-nanoparticles/>.
- BYJU'S. (s.f.). *Brownian Motion*. Obtenido de <https://byjus.com/chemistry/brownian-motion-zig-zag-motion/>
- Caldera Villalobos, M., García Serrano, J., Peláez Cid, A. A., & Herrera González, A. M. (2017). Polyelectrolytes with sulfonate groups obtained by chemical modification of chitosan useful in green synthesis of Au and Ag nanoparticles. *Journal of Applied Polymer Science*, 134(38), 45240.
- Caldera Villalobos, M., Herrera González, A. M., García Serrano, J., Martins Alho, M. A., & Montalvo Sierra, M. I. (2016). Polyelectrolytes with tetrazole pendant groups useful in the stabilization of Au and Ag nanoparticles. *Journal of Applied Polymer Science*, 133(31).
- Caldera Villalobos, M., Martins Alho, M., García Serrano, J., & Álvarez Romero, G. A. (2019). Colloidal synthesis of Au nanoparticles using polyelectrolytes with 1,3,4-thiadiazole as reducing agents. *Journal of Applied Polymer Science*, 136(2).
- Choy, K. L. (2003). Chemical vapor deposition of coatings. *Prog Mater Sci*, 48, 57–170.
- Del Castillo Castro, T., Larios Rodríguez, E., Molina Arenas, Z., & Castillo Ortega, M. M. (2007). Synthesis and characterization of metallic nanoparticles and their incorporation into

- electroconductive polymer composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 38, 107-113.
- Diaz, J. C. (2013). Síntesis de nano-Au soportados en óxidos metálicos y su actividad catalítica en reacciones de oxidación de CO. *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*, 33(1), 43-53.
- Dreaden, E. C., Alkilany, A. M., Huang, X., Murphy, C. J., & El-Sayed, M. A. (2011). The golden age: gold nanoparticles for biomedicine. *Chemical Society Reviews*, 41, 2740-2779.
- Duhamel, J. (1997). Advances in Chemical Physics, Polymeric Systems. *Journal of the American Chemical Society*, 119(16), 3850–3851.
- Dumur, F., Guerlin, A., Dumas, E., Bertin, D., Gigmes, D., & Mayer, C. (2011). Gold Bull. 44(119).
- Fernández, I. J. (2003). Polímeros en solución y aplicación de los polímeros en la industria petrolera. *Rev. Iber. Pol de la Universidad del País Vasco*, 1-14.
- G. Karunanayake, A., R. Gunatilake, S., S. Ameer, F., Gadogbe, M., Smith, L., Mlsna, D., & Zhang, D. (2015). Undergraduate Laboratory Experiment Modules for Probing Gold Nanoparticle Interfacial Phenomena. *Journal of chemical education*, 92(11), 1924-1927.
- García Serrano, J. (2006). *Síntesis de nuevos polímeros de intercambio iónico para aplicaciones en celdas de combustible y formación de nanopartículas metálicas*. Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Instituto de Física.
- Godfrey, I., Dent, A., Parkin, I., Maenosono, S., & Sankar, G. (2017). On the Structure of Gold-Silver Nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry*, 121(3), 1957-1963.
- Graf, C., Vossen, D. L., Imhof, A., & Blaaderen, A. (2003). A General Method To Coat Colloidal Particles with Silica. *Langmuir*, 19(17), 6693–6700.
- Grubbs, P. B. (2007). Roles of polymer ligands in nanoparticle stabilization. *Polym. Rev*, 47, 197–215.
- Herrera González, A. M., Caldera Villalobos, M., García Serrano, J., & Peláez Cid, A. A. (2016). Polyelectrolytes with sulfonic acid groups useful in the synthesis and stabilization of Au and Ag nanoparticles. *Designed Monomers and Polymers*.
- Herrera González, A. M., García Serrano, J., & Caldera Villalobos, M. (2018). Synthesis and stabilization of Au nanoparticles in colloidal solution using macroelectrolytes with sulfonic acid groups. *Journal of Applied Polymer Science*, 135(8), 45888.
- Hess, M. (2006). Terminology of polymers containing ionizable or ionic groups and of polymers containing ions (IUPAC Recommendations 2006). *Pure and Applied Chemistry*, 78(11), 2067-2074.
- Imai, H., & Oaki, Y. (2004). Emergence of morphological chirality from twinned crystals. *Angew Chem Int Ed*, 43, 1363–8.

- IUPAC. (1997). *Compendio de terminología química: El libro de oro*. (A. M. Publications, Ed.) Oxford.
- Jayasmita, J., Mainak, G., & Tarasankar, P. (2016). Enlightening surface plasmon resonance effect of metal nanoparticles for practical spectroscopic application. *RSC Advances*, 89(6), 86174-86211.
- JMGAV. (2012). *TRIPLENLACE*. Obtenido de Vibraciones moleculares: <https://triplenlace.com/2012/12/29/espectroscopia-infrarroja-i-vibraciones-moleculares/>
- Jong, K. P. (2009). *Synthesis of Solid Catalysts*. Wiley-VCH, 1897.
- Khan, I., Saeed, K., & Khan, I. (2017). Nanoparticles: Properties, applications and toxicities. *Arabian Journal of Chemistry*.
- Kumar, N., & Kumbhat, S. (2016). *Essentials in Nanoscience and Nanotechnology*. Canada: John Wiley & Sons, Inc.
- Kurlyandskaya, G. V., Litvinova, L. S., Safronov, A. P., Schupletsova, V. V., & Tyukova, I. S. (2017). Water-Based Suspensions of Iron Oxide Nanoparticles with Electrostatic or Steric Stabilization by Chitosan: Fabrication, Characterization and Biocompatibility. *Sensors*, 17, 2605.
- Lambert, J. B., & Mazzola, E. P. (2004). *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy: An Introduction to Principles, Applications and Experimental Methods*. Pearson.
- Li, X. L., Wang, C. X., & Yang, G. W. (2014). Thermodynamic theory of growth of nanostructures. *Progress in Materials Science*, 64, 121-199.
- Lindman, B., & Wennerström, H. (2016). Topics in current Chem. *Springer*, 87, 1-83.
- Luna Criado, C., & Mendoza Reséndez, R. (2008). Formación de partículas nanométricas en soluciones sobresaturadas. *Ciencia UANL*, XI(3), 244-255.
- Malviya, K. D., & Chattopadhyay, K. (2014). Synthesis and Mechanism of Composition and Size Dependent Morphology Selection in Nanoparticles of Ag–Cu Alloys Processed by Laser Ablation Under Liquid Medium. *The Journal of Physical Chemistry*, 118(24), 13228-13237.
- Martins Alho, M., Herrera González, A. M., García Serrano, J., & Caldera Villalobos, M. (2019). Stabilization of colloidal metallic nanoparticles using polymers and hexa-substituted compounds with 1,3,4-oxadiazole pendant groups. *Colloid and Polymer Science*, 297, 933–946.
- Mendoza Uribe, G., & Rodríguez López, J. L. (2007). La nanociencia y la nanotecnología: una revolución en curso. *Scielo*, 14(29), 161-186.
- Minesatlas. (s.f.). www.australianminesatlas.gov.au/education/down_under/gold/properties.html.

- Nadal, E., Barros, N., Peres, L., Goetz, V., Respaud, M., Soulantica, K., & Kachachi, H. (2020). In situ synthesis of gold nanoparticles in polymer films under concentrated sunlight: control of nanoparticle size and shape with solar flux. *React. Chem. Eng.*, 5, 330-341.
- Napper, D. H., & Netschey, A. (1971). Studies of the steric stabilization of colloidal particles. *Journal of Colloid and Interface Science*, 37(3), 528-535.
- Oaki, Y., & Imai, H. (2005). Morphological evolution of inorganic crystal into zigzag and helical architectures with an exquisite association of polymer: a novel approach for morphological complexity. *Langmuir*, 21, 863–9.
- Ogemdi, I. K. (2019). Properties and Uses of Colloids: A Review. *Colloid and Surface Science*, 4(2), Colloid and Surface Science.
- Owen, T. (2000). *Fundamentos de la espectroscopía UV-visible moderna*. Agilent Technologies.
- Pol, V. G., Motiei, M., Gedanken, A., Calderon Moreno, J., & Mastai, Y. (2003). Synthesis of monodispersed carbon spherules and sonochemical deposition of air-stable iron nanoparticles on their surface. *Chem Mater*, 15, 1378–84.
- Popov, O., Zilberstein, A., & Davidov, D. (2006). Random lasing from dye–gold nanoparticles in polymer films: enhanced gain at the surface-plasmon-resonance wavelength. *Applied Physics Letters*, 89(19), 191116-191116-3.
- Pradeep, T. (2004). *NANO: The Essentials - Understanding Nanoscience and Nanotechnology*. McGraw Hill.
- Rahme, K., Minassian, G., Ghanem, E., Nakhl, M., El Hage, R., Souaid, E., & Holmes, J. D. (2018). A Simple Synthesis of Polymer Coated Gold and Silver Nanoparticles in Water for Potential use in Biomedical Applications. *TechConnect Briefs*, 1, 87 - 90.
- Rao, C. R., Müller, A., & Cheetham, A. K. (2007). *Nanomaterials Chemistry: Recent Developments and New Directions*. Wiley-VCH.
- Rozenberg, B. A., & Tenne, R. (2008). Polymer-assisted fabrication of nanoparticles and nanocomposites. *Prog. Polym. Sci*, 33, 40-112.
- Santibáñez Vallejo, S. (2012). Síntesis de nanopartículas plata - sílice a través de un método organometálico. *Universidad de la Rioja*.
- Sapsford, K. E., Russ Algar, W., Berti, L., Boeneman Gemmill, K., Casey, B. J., Oh, E., . . . Medintz, I. I. (2013). Functionalizing nanoparticles with biological molecules: developing chemistries that facilitate nanotechnology. *Chemical Reviews*, 113(3), 1904–2074.
- Sardar, R., Park, J.-W., & Shumaker-Parry, J. S. (2007). Polymer-Induced Synthesis of Stable Gold and Silver Nanoparticles and Subsequent Ligand Exchange in Water. *Langmuir*, 23(23), 11883–11889.
- Schanze, K. S., & Shelton, A. H. (2009). Functional polyelectrolytes. *Langmuir*, 25(24), 13698-13702.

- Sorrivas de Lozano, V., Morales, A., & Yañez, M. J. (2014). *Principios y Práctica de la Microscopía Electrónica*. Jones.
- Sudeep, P. K., & Emrick, T. (2007). Polymer-nanoparticle composites: Preparative methods and electronically active materials. *Polym. Rev*, 47, 155–163.
- Suryanarayana, C., & Grant Norton, M. (1998). *X-Ray Diffraction a Practical Approach*. New York: Plenum Publishing Corporation.
- Tamayo, L., Palza, H., Zapata, P. A., & Bejarano, J. (2019). *8 - Polymer Composites With Metal Nanoparticles: Synthesis, Properties, and Applications* (Vol. 8).
- Tianyu , Z., Ye , S., Jing , Y., Parasmani , P., Chuanbing , T., Yi, Y., & Md Anisur , R. (2018). Metallo-polyelectrolytes as a class of ionic macromolecules for functional materials. *Nature Communications*, 9(4329), 1-15.
- Valden, M., Lai, X., & Goodman, D. W. (1998). Onset of catalytic activity of gold clusters on titania with the appearance of nonmetallic properties. *Science*, 281(5383), 1647-50.
- Vargas, Y., Obaya Valdivia, A. E., Vargas Rodríguez, G. I., Gómez Vidales, V., Chávez Carvayar, J. A., & García Bórquez, A. (2013). Introducción a la caracterización de materiales, nanomateriales y catalizadores. *Revista digital universitaria UNAM*, 14(5), 1-5. Obtenido de <http://www.revista.unam.mx/vol.14/num5/art07/index.html>
- Virkutyte, J., & Varma, R. S. (2011). Green synthesis of metal nanoparticles: Biodegradable polymers and enzymes in stabilization and surface functionalization. *Chemical Science*(2), 837-846.
- Wikimedia. (2012). https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Au_nanoparticles.jpg.
- Xia , Y. N., & Halas, N. J. (2005). Shape-controlled synthesis and surface plasmonic properties of metallic nanostructures. *MRS Bull*, 30(5), 338-348.
- Youk, J., Locklin, J., Xia, C., Park, M.-K., & Advincula, R. (2001). Preparation of Gold Nanoparticles from a Polyelectrolyte Complex Solution of Terthiophene Amphiphiles. *Langmuir*, 17(15), 4681–4683.
- Zanella, R. (2014). *Metodologías para la síntesis de nanopartículas: controlando forma y tamaño* (Vol. 5).
- Zeng, S., Yong , K.-T., Roy, I., Dinh , X.-Q., Yu, X., & Luan, F. (2011). A Review on Functionalized Gold Nanoparticles. *Springer Science+Business Media*, 6, 491–506.

GLOSARIO

Agente reductor: especie química encargada de reducir a otra sustancia, ya que dona electrones y hace que otra sustancia se reduzca. Al haber esta donación de electrones esta sustancia se oxida.

Coloide: sustancia que consiste en un medio homogéneo y de partículas dispersadas en dicho medio.

Monómero: molécula de relativo bajo peso molecular capaz de polimerizar y constituye la estructura esencial de la macromolécula (polímero)

Nanociencia: es el estudio de los principios fundamentales de moléculas y estructuras con al menos una dimensión entre 1 – 100 nm.

Nanotecnología: es el diseño, caracterización, producción y aplicación de materiales, dispositivos y sistemas con tamaños y forma controlada en el rango nanométrico.

Nanoestructuras: agregados de átomos con tamaños entre 1 – 100 nm.

Nanómetro: unidad de longitud expresada en (nm), es igual a la milmillonésima parte de un metro.

Núcleo: conjunto de átomos que han sobrepasado un nivel de energía que les permite mantener su ordenamiento dentro del líquido. Este conjunto de átomos no podrá mantenerse unido a menos que alcance o sobrepase un cierto tamaño.

Resonancia de plasmón superficial: fenómeno óptico que surge de la interacción entre una onda electromagnética y los electrones que se encuentran en la superficie de una nanoestructura metálica.

Polielectrolito: polímero en el que una proporción mayoritaria de las unidades que lo componen contiene grupos iónicos o ionizables, o ambos

Polímero: compuesto de relativo alto peso molecular, constituido por múltiples unidades monoméricas.