



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE  
HIDALGO

INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA  
**MAESTRÍA EN CIENCIAS DE LOS MATERIALES**

**TESIS**

**SÍNTESIS VERDE Y ESTABILIZACIÓN DE  
NANOPARTÍCULAS DE Ag Y Au ASISTIDA  
POR EL POLIELECTROLITO ÁCIDO POLI(3-  
ACRILAMIDOFENILBORÓNICO)**

**Para obtener el grado de Maestra en Ciencias de  
los Materiales**

**PRESENTA**

Ing. Diana Islas Celaiz

Director:

Dr. Jesús García Serrano

Codirectora:

Dra. Ana María Herrera González

Mineral de la Reforma, Hgo., México., julio 2024

Mineral de la Reforma, Hgo., a 19 de junio de 2024

**Número de control:** ICBI-D/854/2024  
**Asunto:** Autorización de impresión.

**MTRA. OJUKY DEL ROCIO ISLAS MALDONADO**  
**DIRECTORA DE ADMINISTRACIÓN ESCOLAR DE LA UAEH**


El Comité Tutorial de la tesis titulada **“Síntesis verde y estabilización de nanopartículas de Ag y Au asistida por el polielectrolito ácido poli(3-acrilamidofenilborónico)”** realizado por la sustentante **Diana Islas Celaiz** con **número de cuenta 477766** perteneciente al programa de la **Maestría en Ciencias de los Materiales**, una vez que ha revisado, analizado y evaluado el documento recepcional de acuerdo a lo estipulado en el Artículo 110 del Reglamento de Estudios de Posgrado, tiene a bien extender la presente:

**AUTORIZACIÓN DE IMPRESIÓN**

Por lo que la sustentante deberá cumplir los requisitos del Reglamento de Estudios de Posgrado y con lo establecido en el proceso de grado vigente.


Atentamente  
 “Amor, Orden y Progreso”

El Comité Tutorial

  
 Dr. Jesús García Serrano  
 Director de tesis

  
 Dra. Ana María Herrera González  
 Codirectora

  
 Dra. Marissa Vargas Ramírez  
 Titular

  
 Dra. Nayely Trejo Carbajal  
 Suplente

  
 Mtro. Gabriel Vergara Rodríguez  
 Director del ICBI



Ciudad del Conocimiento, Carretera Pachuca-Tlaxiaco Km. 4.5 Colonia Carboneras, Mineral de la Reforma, Hidalgo, México. C.P. 42184

Teléfono: 771 71 720 00 Ext. 40001  
 direccion\_icbi@uaeh.edu.mx,  
 acevedo@uaeh.edu.mx

GVR/IBO

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 de la Dra. Ana María Herrera González.

## **AGRADECIMIENTOS Y DEDICATORIAS**

Agradezco a mi director de tesis, el Dr. Jesús García Serrano por permitirme trabajar en su línea de investigación y compartirme su conocimiento en el área de nanotecnología y técnicas de caracterización. A mi codirectora de tesis, la Dra. Ana María Herrera González por impartirme su conocimiento en la ciencia de los polímeros. A ambos les agradezco la paciencia y el apoyo brindado para culminar este trabajo.

Dentro de mi comité, agradezco a la Dra. Nayely Trejo Carbajal y a la Dra. Marissa Vargas Ramírez por sus valiosas aportaciones a lo largo de las evaluaciones. Igualmente agradezco a mis compañeros del área que estuvieron apoyándome en el uso de equipos dentro del laboratorio.

Agradezco al Consejo Nacional de Humanidades, Ciencias y Tecnologías (CONAHCyT) por los recursos otorgados que permitieron realizar este proyecto mediante la beca de manutención CONAHCyT-825866.

Agradezco a mis padres por apoyarme en cada decisión de mi vida y guiarme con amor y paciencia. A mi hermana menor por apoyarme emocionalmente y siempre darme palabras de aliento y a mi hermano menor por ayudarme a dejar el estrés de lado con nuestros pasatiempos.

# Índice

<b>RESUMEN</b> .....	<b>7</b>
<b>INTRODUCCIÓN</b> .....	<b>8</b>
<b>ANTECEDENTES</b> .....	<b>11</b>
<b>OBJETIVOS</b> .....	<b>14</b>
Objetivo general .....	14
Objetivos específicos.....	14
<b>HIPÓTESIS</b> .....	<b>15</b>
<b>JUSTIFICACIÓN</b> .....	<b>16</b>
<b>CAPÍTULO 1.    MARCO TEÓRICO</b> .....	<b>17</b>
1.1    Métodos de síntesis de nanopartículas metálicas .....	17
1.1.1 <i>Síntesis coloidal</i> .....	17
1.2    Formación de nanopartículas metálicas.....	17
1.2.1 <i>Reducción de iones metálicos</i> .....	18
1.2.2 <i>Formación de cúmulos</i> .....	19
1.2.3 <i>Nucleación</i> .....	20
1.2.4 <i>Crecimiento</i> .....	21
1.2.5 <i>Estabilización</i> .....	23
1.3    Movimiento browniano.....	24
1.4    Resonancia de plasmón superficial .....	24
1.5    Poliectrolitos.....	25
1.5.1 <i>Síntesis</i> .....	25
1.6    Técnicas de caracterización .....	26
1.6.1 <i>Espectroscopía de Absorción Infrarroja</i> .....	27
1.6.2 <i>Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear</i> .....	28
1.6.3 <i>Análisis termogravimétrico</i> .....	30
1.6.4 <i>Espectroscopía Ultravioleta – Visible</i> .....	30
1.6.5 <i>Microscopía Electrónica de Transmisión</i> .....	31
<b>CAPÍTULO 2.    DESARROLLO EXPERIMENTAL</b> .....	<b>31</b>

2.1	Reactivos y disolventes.....	32
2.2	Síntesis del polielectrolito ácido poli(3-acrilamidofenilborónico).....	32
2.3	Síntesis de AgNPs y AuNPs .....	34
<b>CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....</b>		<b>35</b>
3.1	Mecanismo de reacción vía radicales libres del ácido 3-AFB .....	35
3.2	Espectros de RMN <sup>1</sup> H del ácido 3-AFB y el ácido poli(3-AFB).....	37
3.3	Espectro de absorción IR del ácido 3-AFB y ácido poli(3-AFB).....	40
3.4	Análisis termogravimétrico del ácido 3-AFB y ácido poli(3-AFB) .....	41
3.5	Espectro UV-Vis del ácido 3-AFB y ácido poli(3-AFB) .....	42
3.6	Síntesis de AuNPs utilizando el ácido poli(3-AFB) .....	43
3.7	Síntesis de AgNPs utilizando el ácido poli(3-AFB) .....	50
3.8	Formación de AuNPs y AgNPs utilizando el ácido poli(3-AFB) .....	54
<b>CONCLUSIONES .....</b>		<b>58</b>
<b>REFERENCIAS.....</b>		<b>59</b>

## Resumen

Se sintetizó el polielectrolito ácido poli(3-acrilamidofenilborónico) mediante una reacción de polimerización en cadena vía radicales libres del monómero ácido 3-acrilamidofenilborónico. La caracterización del monómero y el polielectrolito se realizó mediante técnicas como espectroscopía de resonancia magnética nuclear y espectroscopía de absorción infrarroja para la determinación estructural de ambos compuestos, espectroscopía de absorción ultravioleta – visible para determinar las transiciones electrónicas, así como análisis termogravimétrico para conocer el comportamiento de ambos compuestos con temperatura variable.

El polielectrolito ácido poli(3-acrilamidofenilborónico) fue aplicado en la síntesis verde de nanopartículas de plata y oro en condiciones de reacción verdes, es decir, utilizando agua como disolvente, presión y temperatura ambiente y sin la adición de agentes reductores o estabilizantes. Se variaron condiciones de reacción tales como: la concentración de solución del polielectrolito, el pH de la solución del polielectrolito y la relación entre el volumen de solución del polielectrolito y volumen de solución de sal metálica. Se abarcaron concentración de solución del polielectrolito de 100 a 500 ppm, pH de 7 a 14 y relaciones de volúmenes de 1:1 y 2:1. La caracterización de las nanopartículas se realizó mediante técnicas como espectroscopía de absorción ultravioleta – visible para seguir la evolución de la banda de resonancia de plasmón superficial e identificar la formación de nanopartículas, y microscopía electrónica de transmisión para determinar su tamaño y morfología. Los resultados revelaron que el ácido poli(3-acrilamidofenilborónico) es capaz de reducir a los iones  $\text{Ag}^+$  y  $\text{Au}^{3+}$ , así como de estabilizar nanopartículas de plata y oro en solución coloidal acuosa. La morfología de las nanopartículas de plata y oro estabilizadas por el polielectrolito fue cuasiesférica y el tamaño promedio fue de 18.74 y 10.96 nm para nanopartículas de plata y oro, respectivamente.

## Introducción

La nanotecnología es un campo multidisciplinario que conjunta disciplinas como la química, la física, las matemáticas, entre otras, para el diseño, caracterización, producción y aplicación de nuevos materiales y dispositivos con tamaño en el orden de la nanoescala, es decir, en el rango de 1 a 100 nanómetros (nm). Es un área de interés porque las propiedades que presentan los materiales a esta escala son muy diferentes de cuando están en tamaño macroscópico (coloquialmente llamado “en bulto”), las cuales, surgen por efectos cuánticos.

Los nanomateriales tienen una clasificación de acuerdo con sus dimensiones y formas, la cual los divide en 0D, 1D y 2D. Los nanomateriales 0D son aquellos que tienen todas sus dimensiones dentro de la nanoescala, algunos ejemplos son las nanopartículas, los fullerenos y los puntos cuánticos. Los nanomateriales 1D tienen dos dimensiones dentro de la nanoescala mientras otra se extiende fuera de esta, dentro de esta categoría se tiene nanoalambres, nanofibras y nanotubos. Los nanomateriales 2D involucran dos dimensiones (ancho y largo) fuera de la nanoescala, y una dimensión (espesor) en tamaño nanométrico, algunos ejemplos son las láminas ultradelgadas, monocapas (como el grafeno) y nanorecubrimientos. Particularmente, las nanopartículas presentan una relación superficie-volumen que les permite tomar morfologías esféricas, cúbicas, triangulares, poliédricas, entre otras. La dispersión también es un efecto que depende del tamaño de las nanopartículas cristalinas, ya que tamaños menores a 50 nm propician que una zona de la superficie de la nanopartícula tienda a mostrar mayor dispersión por la exposición de sus átomos. Al seguir disminuyendo el tamaño y acercarse al radio de Bohr, alrededor de 1-2 nm, dejan de llamarse nanopartículas y toman el nombre de cúmulos, un agregado de átomos en el que se presenta un fenómeno llamado confinamiento cuántico. Es en este punto donde los cúmulos no comparten las mismas propiedades con los materiales en bulto y con las nanopartículas porque cambia la estructura cristalina (Piñeiro et al., 2014). Para sintetizar nanopartículas existe una diversidad de métodos con diferentes condiciones, reactivos, equipos y metodologías. Los métodos de arriba hacia abajo pueden ser basados en la litografía por haz de electrones, de nanoimpresión y fotolitografía (Fu et al., 2018). Otros métodos de arriba hacia abajo son la molienda mecánica, la deposición por láser pulsado (PLD) y la pulverización catódica. Respecto a los métodos de síntesis de abajo hacia arriba se encuentran el método sol-gel, la deposición química de vapor (CVD), la deposición de capas atómicas (ALD), la síntesis de microondas y la síntesis coloidal.



En el método coloidal se parte de un reactivo precursor que contiene los átomos de interés, comúnmente en forma de iones, y se hace reaccionar con un agente reductor capaz de llevar a los átomos a su estado basal. El agente estabilizador, es otro componente importante del método coloidal, ya que controla la formación de la nanopartícula al adherirse o al interaccionar electrostáticamente en la superficie de ésta, haciendo que varias capas de este agente se unan hasta que le sea difícil a la nanopartícula aglomerarse con otras nanopartículas. El proceso de estabilización de las nanopartículas es sumamente importante ya que el medio líquido puede favorecer que las nanopartículas se aglomeren por fuerzas de atracción y sean afectadas por la gravedad precipitándose. Otro agente que podría añadirse es un agente catalítico encargado de favorecer una reacción determinada.

La síntesis coloidal de nanopartículas es uno de los métodos más utilizados, sin embargo, varios de los disolventes y agentes estabilizantes comúnmente utilizados son tóxicos, limitando las potenciales aplicaciones de las nanopartículas. Además, en la mayoría de los casos, la síntesis coloidal necesita una temperatura elevada. Sin embargo, si se aplica la química verde a la síntesis coloidal se pueden obtener resultados similares, e incluso mejores, sin consumir energía eléctrica para subir la temperatura, usando agua para evitar los inconvenientes de otros solventes y otras opciones de agentes estabilizantes que sean biocompatibles o de origen natural. Por ejemplo, se han usado plantas, hongos, algas y microorganismos tanto para reducir a los iones de metales nobles como para estabilizar las nanopartículas en el medio acuoso. Sin embargo, los polielectrolitos son una excelente opción para la síntesis de nanopartículas metálicas respetando los principios de la química verde, debido a que son solubles en agua y pueden actuar como agentes reductores y estabilizantes (García-Serrano et al., 2008; García-Serrano et al., 2011; Herrera González et al., 2016; Caldera Villalobos et al., 2019; Ramírez-Ayala et al., 2022; García-Serrano et al., 2023). Además, los polielectrolitos pueden interaccionar con especies metálicas como los cúmulos y núcleos, por lo que podrían inducir a un crecimiento preferencial, controlando la morfología de las nanopartículas.

En el presente trabajo, se reporta la síntesis del polielectrolito ácido poli(3-acrilamidofenilborónico) por la reacción de polimerización vía radicales libres, la caracterización mediante diferentes técnicas espectroscópicas y la aplicación en la síntesis coloidal y verde de nanopartículas de oro y plata. Esta tesis consta de tres capítulos distribuidos de la siguiente forma: Capítulo 1. Marco teórico, Capítulo 2. Desarrollo experimental y Capítulo 3. Resultados y discusión. En el primer capítulo se concentran conceptos y teoría de temas asociados a las nanopartículas metálicas, los polielectrolitos y

las técnicas de caracterización. El capítulo 2 describe la metodología seguida para la obtención del polielectrolito y de las nanopartículas de oro y plata, así como características de los reactivos, marcas de equipos y procedimientos realizados para la caracterización de estos materiales. En el capítulo 3 se muestran y se analizan los resultados obtenidos mediante las técnicas de caracterización, aquí se complementan técnicas entre sí para cumplir con los objetivos propuestos. En dicho capítulo se logró confirmar la ausencia de materia prima en el polielectrolito y se confirmó la formación de nanopartículas de plata y oro con la misma solución de polielectrolito respetando los principios de la química verde.

## Antecedentes

Las nanopartículas de metales nobles tales como Au, Pt, Pd y Ag son de gran interés científico y tecnológico debido a sus excelentes propiedades y la amplia variedad de aplicaciones en catálisis, óptica, electrónica, biodetección, electrólisis de agua, etc. (Ali et al., 2019; Bao y Lan, 2019). Actualmente, existen diferentes métodos de síntesis de nanopartículas metálicas, sin embargo, varios de estos métodos involucran el uso de sustancias tóxicas o contaminantes para el medio ambiente. En este sentido, en los últimos años se ha dado mucho énfasis a la producción de materiales mediante métodos de química verde y reactivos no-tóxicos ni perjudiciales para la salud humana y el medio ambiente. Por ejemplo, para la síntesis verde de nanopartículas de Ag y Au se han empleado diversos agentes para reducir a los iones metálicos y estabilizar a las nanopartículas, entre los más comunes están las infusiones o extractos de plantas, cáscaras de frutas, hojas e incluso bacterias como *Bacillus subtilis* y *Saccharomyces cerevisiae*, que se utilizan en métodos de biosíntesis (Akintelu et al., 2021; Altinsoy et al., 2019). Continuando en el camino de aplicar química verde para reducir el impacto ambiental de la síntesis de nanomateriales, los polielectrolitos son materiales que pueden adaptarse muy bien a los principios de esta área. Los polielectrolitos son polímeros que contienen una gran cantidad de grupos iónicos o ionizables unidos covalentemente a la estructura (Hess et al., 2006) y algunos de ellos son biopolímeros que incluso tienen aplicaciones en el tratamiento de enfermedades (Wang et al., 2021).

Los polielectrolitos pueden interactuar con la superficie cargada de las nanopartículas de forma electrostática, e incluso hay casos donde ocurre un intercambio de cargas cuando se presentan polielectrolitos aniónicos y catiónicos a la vez (Kolman et al., 2022), actuando como agentes estabilizantes que evitan que las nanopartículas se aglomeren, o también pueden servir de matriz en nanocompuestos formados con nanopartículas (Li et al., 2022). Por estas razones, desde hace varios años se han utilizado diversos polielectrolitos para la síntesis de nanopartículas metálicas. Comúnmente los polímeros iónicos cumplen la función de estabilizar nanopartículas y, algunos de ellos, participar en la reducción de los iones metálicos. Por ejemplo, en 2008 se reportó que los polielectrolitos ácidos poli(*o*-acrililaminofenilarsónico) y poli(*p*-acrililaminofenilarsónico), los cuales contienen el grupo ácido arsónico, son capaces de actuar como agentes reductores y estabilizantes en la síntesis de nanopartículas de Ag y Au (García-Serrano et al., 2008). Por otro lado, en el ácido poli(*p*-acrililaminobencilfosfónico),

reportado en 2011, el grupo amida fue sugerido como el agente reductor de iones de  $\text{Ag}^+$  (García-Serrano et al., 2011). En 2016, se reportó la modificación química del poli(4-acrililoxibenzaldehído) con ácido poli(*o*-aminofenilsulfónico) y ácido poli(*p*-aminofenilsulfónico) para la síntesis de nanopartículas de Ag y Au, donde ambos polielectrolitos modificados mantuvieron la estabilización de las soluciones coloidales de nanopartículas por meses y los grupos carboxílico, sulfónico y amino participaron en la reducción de los iones  $\text{Ag}^+$  y  $\text{Au}^{3+}$  (Herrera González et al., 2016). El trabajo más reciente es en 2022, en el que el polielectrolito ácido poli(4-acrililaminobenzoico) se usó para la síntesis de nanopartículas de Ag, Au y Ag-Au y los agentes reductores propuestos fueron el grupo funcional amino (Ramírez-Ayala et al., 2022).

En cuanto al uso de polielectrolitos con grupos ácido borónico, se reportó la preparación de un nanogel en el que se consideró al polielectrolito ácido poli(3-aminofenilborónico) (PABA) como agente reductor de iones de  $\text{Ag}^+$ , y se usó alginato de sodio para crear una red interpenetrada en la que se depositaron nanopartículas de Ag, el material obtenido se aplicó en la detección de peróxido de hidrógeno ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) (Jayeoye y Rujiralai, 2020). Por otro lado, mediante la formación de un copolímero de PVA y polietilenglicol (PEG), se ha reportado que el polielectrolito PABA actúa como reductor de iones  $\text{Ag}^+$  y se analizó la actividad inhibidora del nanocompuesto Ag/PVA-PEG-PABA contra las bacterias *B. cereus* y *E. coli* (Jayeoye et al., 2020). Para estos trabajos del mismo autor, la síntesis del PABA fue in situ y algunas técnicas de caracterización recurrentes fueron espectroscopía ultravioleta-visible para confirmar la formación de AgNPs, microscopías electrónicas de barrido (MEB) y transmisión (MET) para observar el tamaño de las nanopartículas y el efecto de los nanocompuestos en las bacterias, análisis termogravimétrico (TGA) para probar la estabilidad de los nanocompuestos y espectroscopía Raman o espectroscopía Infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) para identificar algunos enlaces de los grupos funcionales. La morfología de las nanopartículas de Ag para todos los trabajos anteriormente descritos fue esférica.

Similar a las nanopartículas de plata, también se ha reportado la síntesis de nanopartículas de oro usando un polímero formado por la combinación de alginato de sodio y ácido anilínborónico seguido de una reacción de polimerización oxidativa a través de los grupos amina. Además, los autores evaluaron la capacidad antioxidante, el efecto en células sanguíneas y la actividad antimicrobiana de las nanopartículas de Au con diversas bacterias como *Staphylococcus aureus*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Vibrio parahaemolyticus*, entre otras. En cuanto a las técnicas de caracterización, la formación de nanopartículas de oro se

confirmó con espectroscopia ultravioleta-visible y con MET se observó la morfología, mientras que con FTIR se identificaron los grupos funcionales y con difracción de rayos x (DRX) se estudió la estructura cristalina del oro y del alginato de sodio (Jayeoye et al., 2021). Por otro lado, en el 2012 se reportó la síntesis de AuNPs en una película de ácido poli(3-tiofenborónico) y grafeno. La polimerización del ácido 3-tiofenborónico y la reducción de los iones de Au se realizaron en la misma reacción y la adición de grafeno fue para formar un inmunosensor electroquímico (Wang et al., 2012). La morfología de las nanopartículas de Au en ambos reportes no fue completamente esférica, sino poliédrica.

## Objetivos

### Objetivo general

Sintetizar el polielectrolito ácido poli(3-acrilamidofenilborónico) (ácido poli(3-AFB)) mediante polimerización por radicales libres y evaluar su eficiencia como agente reductor y estabilizante en la síntesis verde de nanopartículas de Ag y Au estables en solución acuosa.

### Objetivos específicos

- Sintetizar el polielectrolito ácido poli(3-acrilamidofenilborónico) mediante una reacción de polimerización vía radicales libres.
- Caracterizar el polielectrolito mediante las técnicas espectroscópicas de Resonancia Magnética Nuclear, Infrarrojo y Ultravioleta-Visible para determinar la estructura molecular, los modos vibracionales y las transiciones electrónicas del polímero.
- Sintetizar nanopartículas de Ag y Au mediante el método coloidal respetando los principios de la química verde utilizando el polielectrolito ácido poli(3-acrilamidofenilborónico) como agente reductor y estabilizador.
- Aplicar las técnicas de espectroscopia Ultravioleta-Visible y Microscopía Electrónica de Transmisión para confirmar la formación de nanopartículas de Ag y Au, así como para determinar su morfología y tamaño.
- Proponer los mecanismos mediante los cuales el polímero ácido poli(3-acrilamidofenilborónico) reduce a los iones  $\text{Ag}^+$  y  $\text{Au}^{3+}$  y estabiliza a las nanopartículas de Ag y Au.

## **Hipótesis**

El grupo amida presente en el ácido poli(3-AFB) actuará como el agente reductor de los iones de  $\text{Ag}^+$  y  $\text{Au}^{3+}$  al donar electrones para que estas especies químicas se transformen al estado metálico ( $\text{Ag}^0$  y  $\text{Au}^0$ ). Además, como el ácido poli(3-AFB) es un polímero, será capaz de envolver a las especies químicas de Ag y Au, desde los cúmulos atómicos hasta las nanopartículas, realizando una estabilización estérica, mientras que, debido a que es un polielectrolito con grupos ácido borónico, el ácido poli(3-AFB) también estabilizará a las nanopartículas mediante un mecanismo electrostático. Adicionalmente, es probable que haya algún efecto en la morfología de las nanopartículas de Ag y Au provocado por las condiciones establecidas durante la síntesis y por los grupos funcionales del polielectrolito.

## **Justificación**

La síntesis de nanopartículas metálicas por métodos de química verde ha sido popular debido a la diversidad de plantas alrededor del mundo y el acceso a microorganismos que pueden reducir iones metálicos. El inconveniente de trabajar con estas especies es que se desconocen las sustancias responsables de reducir los iones metálicos y estabilizar las nanopartículas. Incluso si se realiza un análisis por Cromatografía de Líquidos de Alta Resolución (HPLC por sus siglas en inglés), el tiempo y recursos destinados a analizar dichas sustancias podría tomar más tiempo del previsto para la síntesis de nanopartículas, obtención de resultados y el análisis de estos. En cambio, los polielectrolitos que contienen los grupos funcionales adecuados, como el ácido poli(3-AFB), representan una excelente opción para la síntesis verde de nanopartículas metálicas, debido a que pueden actuar como agentes reductores de iones metálicos a temperatura ambiente y son capaces de estabilizar electro-estéricamente a las nanopartículas metálicas en solución acuosa.



## **Capítulo 1. Marco teórico**

### **1.1 Métodos de síntesis de nanopartículas metálicas**

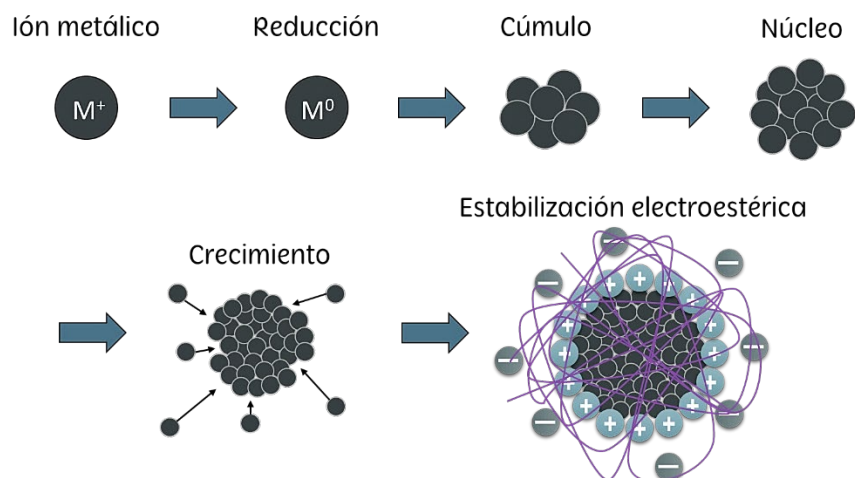
Para la obtención de materiales nanoestructurados se dispone de dos grupos de métodos de síntesis conocidos como *de arriba hacia abajo* y *de abajo hacia arriba*. Los primeros consisten en partir de materiales en bulto y someterlos a una continua fragmentación hasta que el material se encuentre dentro de la nanoescala. Por el contrario, los segundos consisten en el ensamble de átomos o moléculas controlando el crecimiento de las especies químicas evitando que el tamaño salga de la nanoescala. La síntesis de nanomateriales se puede realizar en estado sólido, líquido o gaseoso. Particularmente, la síntesis en fase líquida o gaseosa tienen la ventaja de requerir menor temperatura que la síntesis en fase sólida. Además de que las reacciones acuosas pueden ser ácido/base, precipitación y redox (Yu et al., 2007).

#### **1.1.1 Síntesis coloidal**

Esta síntesis se considera una ruta química húmeda ya que utiliza el agua como disolvente, que propicia una mejor disolución de compuestos de carácter polar o iónico, y tiene como ventaja la obtención de nanopartículas pequeñas y monodispersas (Polte, 2015). En el medio acuoso ocurre una reacción de oxidación - reducción que parte de sales precursoras metálicas para la obtención de nanopartículas en forma coloidal con la característica de que estos coloides son nanopartículas menores a 100 nm dispersadas en un líquido (Yu et al., 2007). Estos coloides pueden presentar una alta capacidad de adsorción, distancias cortas entre partículas, baja masa o inercia y dispersión óptica débil. Esta síntesis además se apoya en el uso de agentes reductores, agentes estabilizantes y agentes para el control de forma.

### **1.2 Formación de nanopartículas metálicas**

La formación de nanopartículas metálicas mediante el método coloidal consiste en una serie de etapas que se mencionan en la Figura 1 y permiten explicar el mecanismo que siguen las especies químicas de la sal precursora durante la reacción redox, así como los fenómenos que se presentan en cada etapa.



**Figura 1.** Etapas en la formación de nanopartículas mediante un método de abajo hacia arriba.

### 1.2.1 Reducción de iones metálicos

Toma lugar cuando interactúa el agente reductor con el precursor metálico, por ejemplo, la reducción del  $AgNO_3$ , donde el ion de  $Ag^+$  es reducido a  $Ag^0$  (Barhoum et al., 2016). Un agente reductor es una especie química que transfiere electrones a otra especie química capaz de aceptar electrones, por ejemplo, los iones metálicos, los cuales se reducen durante el proceso. A lo largo de los años, algunos agentes reductores comúnmente empleados para iones metálicos han sido borohidruro de sodio ( $NaBH_4$ ), formaldehído, hidroquinona, bromuro de hexadeciltrimetilamonio (abreviado como CTAB), ácido ascórbico, hidracina ( $N_2H_4$ ), entre otros (Villaverde-Cantizano et al., 2021). Durante la reacción redox, el intercambio de electrones es influenciado por el potencial de reducción, ya que este influye en el rendimiento del proceso de reducción y es variable en cada ion como se muestra en la Tabla 1 (Chen et al., 2022).

**Tabla 1.** Potenciales de reducción para algunos iones metálicos (Chen et al., 2022).

Ion metálico	Reacción	Potencial de reducción (V)
$Cr^{6+}$	$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$	1.232
$V^{5+}$	$VO_2^+ + 2H^+ + e^- \rightarrow VO^{2+} + H_2O$	0.991
$Co^{3+}$	$CoO_2^- + 4H^+ + e^- \rightarrow Co^{2+} + 2H_2O$	1.61
$Cu^{2+}$	$Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu^0$	0.341
$Ag^+$	$Ag^+ + e^- \rightarrow Ag^0$	0.80

$Au^{3+}$	$AuCl_4^- + 3e^- \rightarrow Au_{(s)} + 4Cl^-$	1.002
$Hg^{2+}$	$Hg^{2+} + 2e^- \rightarrow Hg^0$	0.851
$Cd^{2+}$	$Cd^{2+} + 2e^- \rightarrow Cd^0$	-0.403
$Ni^{2+}$	$Ni^{2+} + 2e^- \rightarrow Ni^0$	-0.257
$Zn^{2+}$	$Zn^{2+} + 2e^- \rightarrow Zn^0$	-0.762
$Pb^{2+}$	$Pb^{2+} + 2e^- \rightarrow Pb^0$	-0.126

### 1.2.2 Formación de cúmulos

Los cúmulos son formados por la unión de 3 o más átomos de forma exacta, se caracterizan por presentar fenómenos de adsorción y desorción con la colisión constante de los átomos, generalmente, la velocidad de desorción es mayor a la velocidad de adsorción. Siempre y cuando no se rebase un volumen crítico en el que deja de existir el fenómeno de desorción, el agregado de átomos sigue llamándose cúmulo, de forma contraria, se llama núcleo. Las propiedades físicas y químicas cambian espontáneamente con el cambio de tamaño del cúmulo porque dependen del número de átomos. Se considera un tamaño cuántico cuando el cúmulo mide menos de 2 nm ya que los niveles de energía se discretizan y no hay superposición de las bandas electrónicas (Schmid y Fenske, 2010). En ese sentido, los números mágicos son una forma de entender el acomodo de los átomos en los cúmulos. Por ejemplo, considerando la formación de nanopartículas metálicas con estructura cúbica centrada en las caras (CCC), se proponen ecuaciones para obtener el número total de átomos en la superficie (Ecuación 1) y el número total de átomos en la parte interna (Ecuación 2) (Ashby et al., 2009) de los diferentes cúmulos formados de acuerdo con el número de capas atómicas (n), tal como se muestra en la Tabla 2.

$$N_{Total}^S = 12n^2 + 2 \quad \text{Ecuación 1}$$

$$N_{Total}^B = 4n^3 - 6n^2 + 3n - 1 \quad \text{Ecuación 2}$$

**Tabla 2.** Número mágicos para cúmulos de materiales con estructura tipo CCC (Ashby et al., 2009).

Número de capas (n)	Número de átomos superficiales	Número de átomos internos	Porcentaje de átomos superficiales (%)
1	14	0	100
2	50	13	79.3
3	110	62	63.9
4	194	171	53.1

5	302	364	45.3
6	434	665	39.4
7	590	1098	34.9
8	770	1687	31.3
9	974	2456	28.3
10	1202	3429	25.9
11	1454	4630	23.8
12	1730	6083	22.1
100	120 002	3 940 299	2.9

### 1.2.3 Nucleación

La nucleación se alcanza cuando los cúmulos de la etapa previa han rebasado un volumen crítico en el que previamente la velocidad de adsorción comenzó a ser mayor a la velocidad de desorción. En estos núcleos, los átomos comienzan a adherirse en sitios preferenciales de acuerdo con la forma que tenía el cúmulo, es decir, el núcleo actúa como una plantilla (Thanh et al., 2014). Dentro de la teoría de nucleación clásica se dice que, con la sobresaturación de los reactivos, el sistema tiende a alcanzar el equilibrio termodinámico con la formación de núcleos. Esta sobresaturación determina características del sistema de la siguiente forma (Yu et al., 2007):

Baja sobresaturación	Alta sobresaturación	Mayor sobresaturación
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Partículas pequeñas y compactas.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Partículas grandes con forma de dendritas.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Aglomeración de partículas pequeñas.</li> </ul>

La nucleación puede ser clasificada en homogénea y heterogénea. La nucleación homogénea se presenta cuando los núcleos se forman en el seno de la solución a partir de las especies dispersadas homogéneamente en la fase líquida, siendo la sobresaturación de las especies la que propicia la formación de la fase sólida (núcleos). La nucleación heterogénea se le asocia a la adición de átomos en otros sitios de nucleación como impurezas, la superficie del material del recipiente y semillas, estas últimas son especies químicas que se colocan intencionalmente en la fase líquida (Thanh et al., 2014). Adicionalmente, existen teorías que proponen matemáticamente el comportamiento de esta etapa (Jun et al., 2022):

- **Teoría clásica de la nucleación:** Fue derivada por Gibbs y propone que el núcleo es esférico y posee tensión superficial, la energía libre de nucleación ( $\Delta G$ ) es calculada a

partir de la suma de la energía libre total y la energía libre superficial (ecuación 3). El tamaño crítico es alcanzado cuando  $\Delta G$  es máxima, superando la barrera de energía libre de nucleación ( $\Delta G^*$ ) y ésta controla la tasa de nucleación ( $J$ ) (ecuación 4).

$$\Delta G = -\frac{4}{3}\pi r^3 \left(\frac{\Delta\mu}{v_m}\right) + 4\pi r^2 \alpha \quad \text{Ecuación 3}$$

$$J = J_0 e^{\left(\frac{-\Delta G^*}{k_B T}\right)} = A e^{\left(\frac{-E_a}{k_B T}\right)} e^{\left(\frac{-\Delta G^*}{k_B T}\right)}, \text{ donde } \Delta G^* = \frac{16\pi v_m^2 (\alpha \text{ o } \alpha')}{3k_B^2 T^2 \sigma^2} \quad \text{Ecuación 4}$$

donde  $r$  es el radio de los núcleos,  $\Delta\mu$  es el potencial químico,  $v_m$  es el volumen molecular de la fase nucleada ( $\text{cm}^3 \cdot \text{molécula}^{-1}$ ),  $\alpha$  es la energía interfacial para la nucleación homogénea ( $\text{mJ} \cdot \text{m}^{-2}$ ),  $\alpha'$  es la energía interfacial efectiva para la nucleación heterogénea ( $\text{mJ} \cdot \text{m}^{-2}$ ),  $k_B$  es la constante de Boltzmann ( $1.38 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ ),  $E_a$  es la energía de activación aparente ( $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) y  $T$  es la temperatura (K).  $J_0$  es el factor cinético y  $A$  es un factor cinético pre-exponencial, ambos relacionados con la difusión de iones y las propiedades de la superficie del núcleo.

- **Teoría no clásica de la nucleación:** El núcleo no suele ser esférico una vez que se superan las 100 moléculas, por lo que en esta teoría se contemplan etapas metaestables entre fases que termodinámicamente son estables. Sin embargo, continuamente se busca demostrar experimentalmente esta teoría, al igual que computacionalmente por medio de modelado (simulaciones de dinámica molecular).

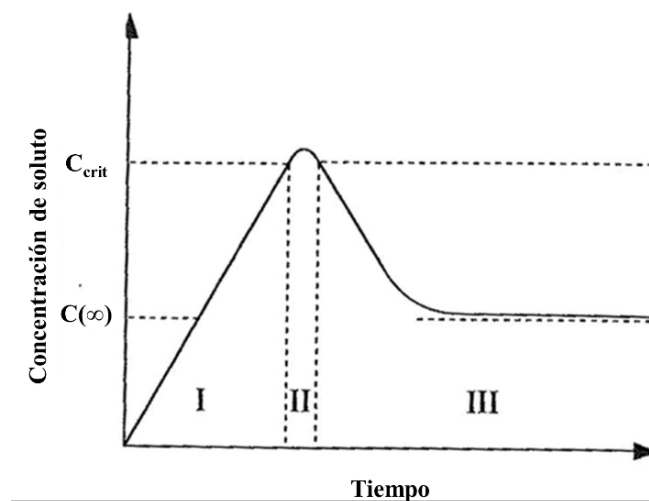
#### 1.2.4 Crecimiento

El crecimiento toma lugar cuando finaliza la nucleación, es decir, cuando la concentración de la especie precursora es menor al nivel de sobresaturación crítico. Esta etapa se ve influenciada por la velocidad de reacción y el transporte de reactivos que, a su vez, dependen del pH, la temperatura, la concentración de reactivos y como son añadidos. Con el crecimiento a partir de la formación de los primeros núcleos, la distribución de tamaños suele ser pequeña si no se presentan nucleaciones secundarias (Yu et al., 2007). El crecimiento de los coloides puede ser explicado mediante el modelo de LaMer, la maduración de Ostwald, la teoría LSW (Lifshitz–Slyozov–Wagner), entre otras.

- **Modelo de LaMer:** Distingue la nucleación y el crecimiento como dos etapas distintas, este mecanismo fue propuesto a partir de experimentos con soles de azufre partiendo de la degradación de tiosulfato de sodio. Sugiere que se debe alcanzar una

concentración intermedia entre la de saturación mínima y máxima, requerida para el proceso de nucleación, por un determinado tiempo. Esto genera la mayor cantidad de núcleos y, por ende, esta concentración se agota para una posterior nucleación secundaria, lo que propicia monodispersidad en los tamaños de las partículas. Por lo tanto, la velocidad de nucleación será rápida y la tasa del crecimiento lenta. Puede resumirse en tres pasos tal como se muestra en la Figura 2 (LaMer y Dinegar, 1950):

- I. Rápido aumento en la concentración de especies precursoras libres en solución.
- II. La especie precursora presenta una "nucleación por explosión" en la que se reduce la concentración de especies libres en la solución, disminuyendo la posibilidad de nucleaciones secundarias.
- III. El crecimiento ocurre mediante difusión de las especies a través de la solución.



**Figura 2.** Esquema de etapas del modelo de Lamer.

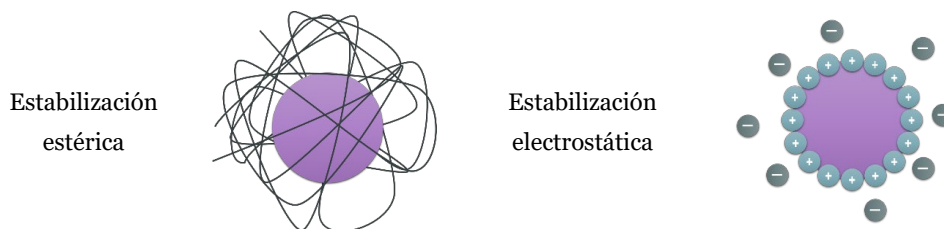
- **Modelo de Ostwald:** También llamado maduración de Ostwald, es un tipo de transporte por difusión que depende de la energía que posee la partícula en su superficie y puede causarse con el cambio en la solubilidad de estas (Viswanatha y Sarma, 2007). Cuando la partícula está en un medio líquido y es más soluble, el potencial químico se ve favorecido conforme el tamaño de la partícula disminuye. Eventualmente, los gradientes de concentración provocan que las partículas de menor tamaño tiendan a disolverse y unirse a las partículas grandes. Existe también la maduración digestiva, que es inverso a la maduración de Ostwald porque las partículas grandes son las que se redisuelven y las partículas pequeñas son las que crecen (Thanh et al., 2014).

- **Teoría LSW (Lifshitz–Slyozov–Wagner):** En esta teoría se estableció una solución asintótica universal en la que se usa el concepto de radio crítico ( $r_b$ ), término que agrupa las partículas en pequeñas ( $r < r_b$ ) y grandes ( $r > r_b$ ). Por lo tanto, el crecimiento es cero cuando  $r$  es igual a  $r_b$ . El crecimiento definido en esta teoría desprecia procesos de nucleación y agregación de nuevas partículas, se plantea para partículas esféricas en un medio sobresaturado y la masa del soluto se mantiene sin cambios (Lifshitz y Slyozov, 1961).

### 1.2.5 Estabilización

Generalmente, podemos definir la estabilidad en términos de una propiedad dependiente del tamaño de las nanopartículas. En el caso de soluciones coloidales, con el movimiento browniano y las fuerzas de Van der Waals a distancias cortas puede existir aglomeración de nanopartículas, provocando que estas precipiten cuando sobrepasan los 100 nm. La importancia en la estabilización radica en que las nanopartículas se diferencian de los materiales a granel por poseer mayor energía superficial y mayor relación área - volumen, lo que las coloca en fases metaestables, es decir, termodinámicamente no están favorecidas (Phan y Haes, 2019). Para soluciones coloidales se le da importancia a la estabilización electrostérica, ya que es una forma de mantener las propiedades dependientes de la composición, tamaño y morfología. Esta estabilización se compone de la estabilización estérica y electrostática, las cuales se definen de la siguiente forma (Figura 3) (Minelli, 2004):

- **Estabilización estérica:** Consiste en la adsorción de moléculas de gran tamaño (alto peso molecular) en la superficie de la nanopartícula, estas moléculas actúan como barrera, lo cual, restringe el movimiento de la partícula y evita que se una a otra.
- **Estabilización electrostática:** Consiste en la adsorción de iones en la superficie de la nanopartícula, formando capas eléctricas que presentan fuerzas de repulsión de Coulomb. La fuerza neta es determinada por fuerzas de atracción de van de Waals y fuerzas de repulsión electrostática.



**Figura 3.** Tipos de estabilización en una nanopartícula.

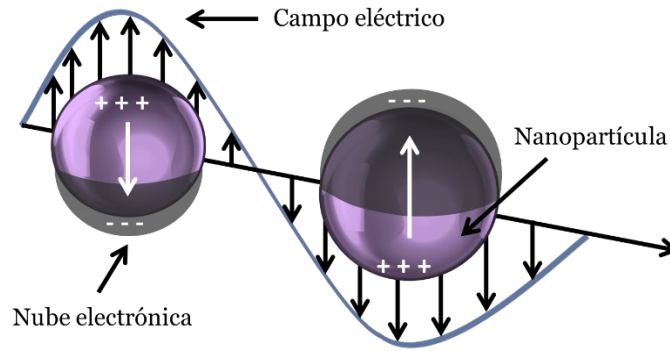
### 1.3 Movimiento browniano

Consiste en el movimiento aleatorio de partículas que suele aumentar conforme el tamaño se acerca a la nanoescala y da como resultado colisiones entre ellas (Gustafsson et al., 2018). En una solución coloidal, las partículas no tienen forma de detenerse y la distribución de ellas es uniforme debido a sus movimientos aleatorios. Constantemente hay transferencia de energía cinética por la interacción partícula - medio de forma reversible. En otras palabras, manifiesta el movimiento calórico de las partículas, por lo que es correcto llamarlo también movimiento térmico espontáneo (Philippe, 2018).

### 1.4 Resonancia de plasmón superficial

Es un fenómeno que resulta de la interacción de la componente eléctrica de una onda electromagnética incidente con una nanopartícula, lo que provoca una oscilación de sus electrones en la superficie (Figura 4). Cuando la frecuencia del campo eléctrico de la onda coincide con la frecuencia de oscilación de los electrones superficiales de una partícula, se presenta la resonancia de plasmón superficial (RPS), este fenómeno provoca que en el espectro visible se alcance un valor máximo de absorbancia (Zhou y Shi, 2019). La RPS depende de factores como la morfología de las nanopartículas, el tamaño que poseen y la constante dieléctrica del medio (Huang y El-Sayed, 2010) y solo se presenta en AuNPs, AgNPs y nanopartículas de cobre (CuNPs). Las bandas de RPS en nanopartículas esféricas con tamaño menor a 20 nm tienen los siguientes valores: en AuNPs generalmente ronda los 520 nm, en AgNPs es cerca de 400 nm y para CuNPs en 580 nm, aproximadamente (Syrek et al., 2019).





**Figura 4.** Representación del fenómeno de RPS.

## 1.5 Polielectrolitos

Normalmente, se forman a partir de monómeros iónicos, los cuales, poseen grupos funcionales iónicos que influyen en sus propiedades químicas y físicas, generalmente en solución (Laschewsky, 2012). Los grupos funcionales de los polielectrolitos son ionizables cuando están en medios acuosos, ya que presentan una carga definida positiva o negativa (Alkahtani et al., 2020).

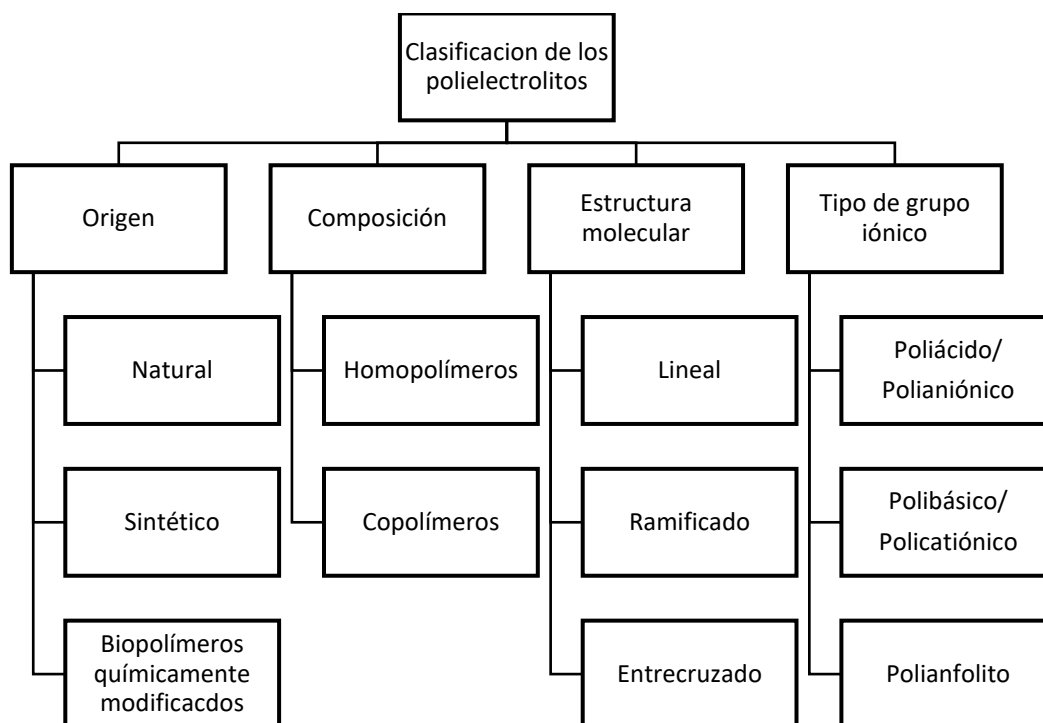
Algunas de las clasificaciones de los polielectrolitos se basan en su origen, composición y estructura molecular como se observa en la Figura 5. Sin embargo, una clasificación importante es con base al tipo de grupo iónico que poseen, donde los polielectrolitos se clasifican en polianiones o policationes por poseer grupos ácidos o básicos, respectivamente, mientras que si poseen ambos tipos de grupos se conocen como polianfolitos (Lankalapalli y Kolapalli, 2009).

### 1.5.1 Síntesis

Los polielectrolitos se obtienen mediante una reacción química llamada polimerización. La polimerización puede ser por adición (radicales libres) y condensación, aunque actualmente reciben el nombre de polimerización en cadena y en etapas, respectivamente. La polimerización por etapas ocurre por la reacción de grupos funcionales reactivos. Para el caso de polimerización en cadena se realiza vía radicales libres o iónica, usando un radical libre o un ion como centros reactivos, respectivamente (Odian, 2004).

- **Polimerización en cadena vía radicales libres:** Este mecanismo de polimerización se lleva a cabo en tres etapas; iniciación, propagación y terminación. En

la primera etapa, el iniciador forma el primer radical, el cual se adiciona a una molécula de monómero formando el macroradical, esto se realiza con temperatura o con radiación. La etapa de propagación consiste en la adición de n moléculas de monómero al macroradical para la formación de las cadenas poliméricas. En la etapa de terminación, las cadenas terminan por reacciones de combinación, desproporción y transferencia de cadena (Varghese et al., 2020).



**Figura 5.** Clasificación de los polielectrolitos (Lankalapalli y Kolapalli, 2009).

## 1.6 Técnicas de caracterización

Son procedimientos fundamentales científicos que ayudan a obtener información de un material, esta puede ser de composición, estructura, morfología, topografía, etc. Dicha información se obtiene a partir de la interacción con una señal de perturbación como radiación electromagnética (fotones), partículas cargadas (electrones, iones), calor, campos eléctricos o magnéticos, entre otras. Esta interacción del material con la señal de perturbación puede suponer un daño a la muestra, por lo que las técnicas de caracterización pueden clasificarse en destructivas o no destructivas. Como producto de dichas interacciones se presentan fenómenos tales como absorción, reflexión, dispersión,

transmisión, emisión, difracción, refracción, polarización, resonancia, entre otros (El-Azazy, 2018).

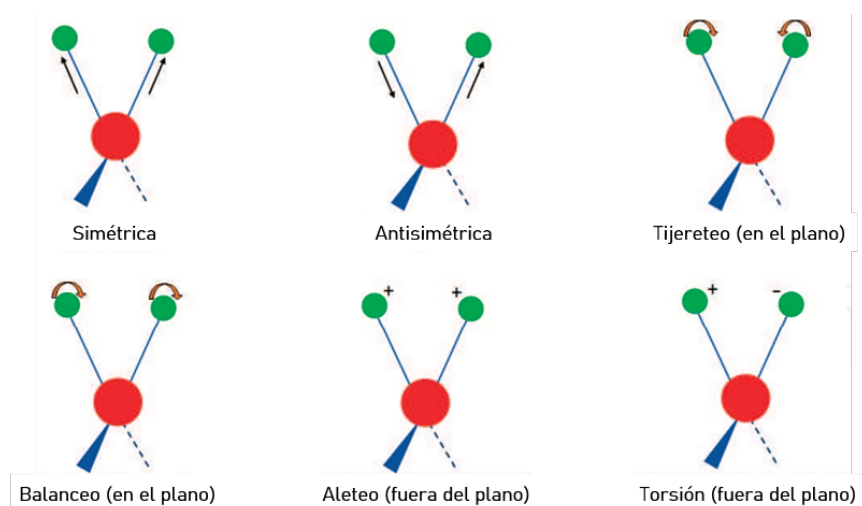
Una de las formas más comunes de clasificar las técnicas de caracterización es por la naturaleza de la información obtenida, tal que puede ser cualitativa o cuantitativa. Las técnicas cualitativas dan información no cuantificable sobre las características y propiedades del material, aunque también pueden mostrar una parte visual. Por otro lado, las técnicas cuantitativas proporcionan información medible de las propiedades que presenta el material, como la concentración de especies químicas, longitud de enlace, variación respecto a la temperatura, etc. (Alay-e-Abbas et al., 2020).

### **1.6.1 Espectroscopía de Absorción Infrarroja**

Es una técnica que emplea la radiación infrarroja para identificar grupos funcionales y enlaces moleculares de diversos materiales que tengan total o parcialmente una composición orgánica, dando como resultado la medición de la radiación infrarroja absorbida por el material en función del número de onda (Pavia et al., 2014). Esta radiación electromagnética es invisible para el ojo humano y se encuentra distribuida en las regiones de infrarrojo cercano (con longitud de onda de 0.7 a 2.5  $\mu\text{m}$ ), infrarrojo medio (2.5-25  $\mu\text{m}$ ) e infrarrojo lejano (25-300  $\mu\text{m}$ ). Por su parte, el número de onda es igual a  $\nu/c$ , donde  $\nu$  es la frecuencia y  $c$  la velocidad de la luz, por lo que la radiación infrarroja se encuentra en la región de frecuencias de  $7.5 \times 10^{12}$  a  $1.2 \times 10^{14}$  Hz, la cual, se traduce directamente en el espectro como número de onda de 250 a 4000  $\text{cm}^{-1}$  (Alay-e-Abbas, Mahmood, Ali, Arshad, Amin y Hasan, 2020).

La interacción con la señal infrarroja comienza con la absorción de esta radiación en la muestra, lo que provoca transiciones en los niveles energéticos de vibración molecular en forma de oscilaciones en los enlaces atómicos. Esto hace vibrar a la molécula y se presenta un cambio en el momento dipolar (Alay-e-Abbas, Mahmood, Ali, Arshad, Amin y Hasan, 2020). De acuerdo con la Figura 6, las vibraciones que pueden presentarse son de estiramiento y flexión; la primera es una alteración en la longitud de los enlaces entre átomos y la segunda es en el cambio de inclinación en dos enlaces atómicos (El-Azazy, 2018). Las vibraciones de estiramiento pueden ser simétricas, en las que los átomos se acercan y alejan a la vez a un átomo de referencia, y antisimétricas, donde un átomo unido a otro se acerca a un átomo de referencia mientras el otro se aleja. Por otro lado, las vibraciones de flexión son movimientos de balanceo, tijera, aleteo y torsión en los que dos átomos tienen movimientos

sincronizados en sentido horario o antihorario, dos átomos simultáneamente se alejan y acercan entre sí, dos átomos se mueven fuera del plano de adelante hacia atrás al mismo tiempo y dos átomos se mueven hacia adelante y atrás fuera del plano alternando sus movimientos, respectivamente.



**Figura 6.** Vibraciones moleculares que pueden presentar las moléculas (El-Azazy, 2018).

### 1.6.2 Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear

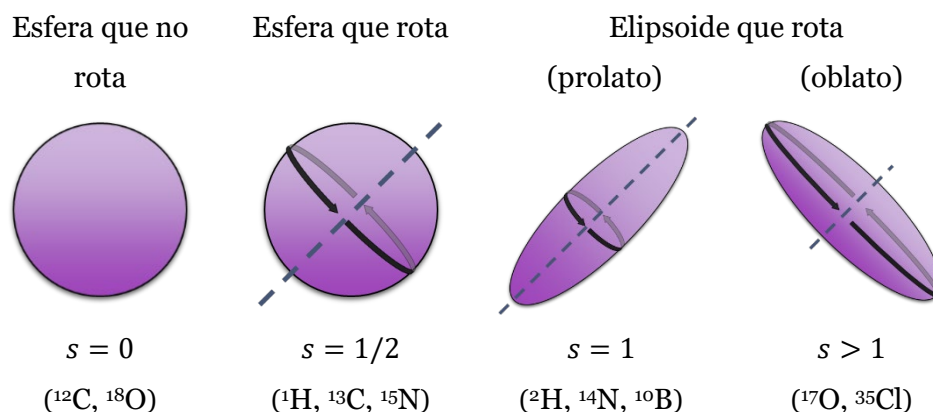
En esta espectroscopía se utiliza ondas de radio de baja energía y se somete a la muestra a un campo magnético intenso y homogéneo. El principio físico parte de la interacción con el núcleo de los átomos de la muestra, ya que este presenta un fenómeno cuántico denominado espín nuclear ( $s$ ) que surge por un momento angular de los protones y neutrones (nucleones). Este momento angular tiene valores fijos, por lo que el espín nuclear depende de la combinación de los momentos angulares de los protones y los neutrones, dando como resultado una diferenciación de los tipos de núcleos (Figura 7). Es posible determinar si un núcleo presentará espín nuclear en función de los valores de masa atómica ( $A$ ) y carga ( $Z$ ), tal y como se muestra a continuación:

- **A y Z son pares:** No se presenta espín nuclear, es invisible a la RMN ( $^{16}\text{O}_8$ ,  $^4\text{H}_2$ ).
- **A es impar y Z es par o impar:** El espín nuclear es fraccionario tomando valores como  $1/2$ ,  $3/2$ ,  $5/2$ ,  $7/2$  y  $9/2$ , presenta RMN ( $^1\text{H}_1$ ,  $^{11}\text{B}_5$ ,  $^{15}\text{N}_7$ ).
- **A es par y Z impar:** El espín nuclear toma un valor entero, no presenta RMN ( $^2\text{H}_1$ ,  $^{10}\text{B}_5$ ,  $^{14}\text{N}_7$ ).

Sin embargo, una forma más aceptable de clasificar si un núcleo presentará RMN es con la suma ( $s$ ) de los protones y neutrones. Esta forma se describe de la siguiente manera (Alay-e-Abbas, Mahmood, Ali, Arshad, Amin y Hasan, 2020):

- $s = 0$ : Es un núcleo que tiene un valor par de ambos nucleones y la suma de ellos da un valor par, no presenta RMN.
- $s = 1$ : Es un núcleo donde ambos nucleones son impares y la suma de ellos da un valor par, no presenta RMN.
- $s = 1/2, 3/2, 5/2, \text{etc}$ : Es un núcleo que tiene un valor de protones par y un valor de neutrones impar, la suma de ellos da un valor impar y presenta RMN.

Cuando a los núcleos cuyo espín es múltiplo de dos se les aplica un campo magnético y se incide un pulso de radiación de radiofrecuencia, se presenta el fenómeno de RMN. Al retirar dicho pulso se obtiene la emisión de un fotón de radiofrecuencia por el regreso de los espines nucleares a su estado basal (Tavares, 2017). En la Tabla 3 se observan algunos isótopos comunes cuyos núcleos presentan espín nuclear diferente.



**Figura 7.** Tipos de núcleos.

**Tabla 3.** Isótopos con núcleos que presentan espín nuclear.

Isótopo	Número de protones	Número de neutrones	Valor de $s$	Abundancia (%)
$^1\text{H}$	1	0	1/2	99.985
$^{15}\text{N}$	7	8	1/2	0.366
$^{13}\text{C}$	6	7	1/2	1.10
$^{17}\text{O}$	8	9	5/2	0.038
$^{11}\text{B}$	5	6	3/2	80.1

### 1.6.3 Análisis termogravimétrico

Esta técnica analiza el cambio de masa de una muestra sometida a la temperatura en función del tiempo, permitiendo conocer la estabilidad y/o descomposición del material. Este análisis puede realizarse con diferentes rampas de calentamiento, a una temperatura constante o variable, en presencia de gases inertes o reactivos y condiciones de presión. En el termograma obtenido pueden verse curvas integrales (TG) o diferenciales (DTG). Los datos pueden ser analizados cuantitativamente, sin embargo, la identificación cualitativa es relativamente más compleja (Alay-e-Abbas, Mahmood, Ali, Arshad, Amin y Hasan, 2020).

### 1.6.4 Espectroscopía Ultravioleta – Visible

La región de la radiación electromagnética que utiliza es la ultravioleta y visible en el rango de 10-400 y 400-800 nm, respectivamente. La absorción de radiación UV-Vis por parte de una especie química (analito) se hace en los niveles electrónicos, así que se obtiene información de transiciones electrónicas de electrones  $\sigma$ ,  $\pi$  y  $n$  en compuestos orgánicos, de electrones  $d$  y  $f$  en átomos metálicos, de transferencia de carga entre especies donadoras yceptoras, de electrones de la banda de valencia de un semiconductor y de la oscilación de electrones de la superficie de nanopartículas de Au, Ag y Cu. Es posible realizar un análisis cuantitativo a partir de la cantidad de luz absorbida, ya que suele ser proporcional a la concentración del analito. Las transiciones electrónicas de electrones  $\sigma$ ,  $\pi$  y  $n$  se asocian a moléculas orgánicas, estas poseen enlaces simples (electrones  $\sigma$ ), enlaces dobles o triples (electrones  $\pi$ ) o enlaces con heteroátomos, los cuales tienen electrones libres (electrones  $n$ ) y se describen a continuación (Akash y Rehman, 2020):

- **Transiciones  $\sigma - \sigma^*$ :** Requieren energía de la región UV en el rango de 120 - 200 nm y suelen necesitar condiciones de alto vacío.
- **Transiciones  $\pi - \pi^*$ :** Requieren menor energía, ya que la región en la que aparecen es de 160 - 190 nm.
- **Transiciones  $n - \sigma^*$  y  $n - \pi^*$ :** Son asociadas a haluros, éteres, alcoholes, entre otros y se presentan en el rango de 150 - 250 nm. Es más común ver la transición de  $n - \pi^*$  por las condiciones específicas que requieren los electrones  $\sigma$ , sin embargo, la probabilidad de que ocurra esta transición es baja y puede pasar desapercibida en el espectro por no ser una banda intensa.

### **1.6.5 Microscopía Electrónica de Transmisión**

Uno de los intereses que más atrae la atención sobre nuevos materiales es la visualización a escala atómica, las técnicas de caracterización como microscopía electrónica de barrido (MEB) y microscopía electrónica de transmisión (MET) lo permiten. La MET posee mayor resolución que la MEB, ya que su poder de resolución es de 0.1 a 0.2 nm al utilizar voltajes de 200 a 400 kV. Puede obtenerse información morfológica y de difracción de la misma zona de una muestra simultáneamente, por lo que la selección de la zona debe ser lo más representativa posible. Las partes fundamentales que componen un MET son el cañón de electrones, el sistema de lentes y detectores. En Los cañones de emisión termoiónica se genera un haz de electrones enfocado y coherente mediante el calentamiento de un filamento de tungsteno o hexaboruro de lantano (LaB<sub>6</sub>). El haz de electrones también puede generarse por emisión de campo. Una de las principales funciones de las lentes es la de enfocar el haz hacia la muestra (Alay-e-Abbas, Mahmood, Ali, Arshad, Amin y Hasan, 2020).

Como resultado de la interacción entre el haz de electrones y la muestra, se presenta el fenómeno de transmisión. Esta interacción provoca procesos elásticos en los que el haz primario no pierde energía y procesos inelásticos en donde el haz primario cede energía al material. La imagen obtenida por estos procesos es proyectada en una pantalla verde fluorescente que comúnmente es de semiconductor (Nasrollahzadeh et al., 2019). Los mecanismos de contraste que tiene son por intensidad de absorción, de amplitud y de fase, aunque también puede ser de campo claro u oscuro; la utilidad de estos últimos dos mecanismos se encuentra en el estudio de dispersiones de partículas (Faraldos y Goberna, 2002).

## **Capítulo 2. Desarrollo experimental**

La metodología experimental se dividió en dos etapas, la primera consistió en la síntesis del polielectrolito ácido poli(3-AFB) mediante una reacción de polimerización vía radicales libres y su caracterización por las técnicas de RMN, IR, TGA y UV-Vis para determinar la estructura molecular, el comportamiento térmico y las transiciones electrónicas. La segunda etapa fue la síntesis verde de AuNPs y AgNPs con el polielectrolito ácido poli(3-AFB) a temperatura ambiente con agua como solvente y sin la adición de otro agente estabilizante o reductor de iones metálicos, así como la identificación y evolución de la banda de RPS de las nanopartículas empleando espectroscopía UV-Vis y la determinación de la morfología y tamaño de las nanopartículas mediante MET.

## 2.1 Reactivos y disolventes

La lista de reactivos y disolventes que fueron utilizados en la síntesis del polielectrolito ácido poli(3-AFB) y la formación de nanopartículas de Ag y Au se muestra a continuación:

- **Ácido 3-acrilamidofenilborónico**

Fórmula condensada:  $C_9H_{10}BNO_3$ , PM: 190.99 g/mol, Marca: Sigma Aldrich, Pureza: 99.9 %

- **2,2'-azobisisobutironitrilo**

Fórmula condensada:  $C_8H_{12}N_4$ , PM: 164.21 g/mol,  $\rho$ : 1.1 g/cm<sup>3</sup>, Marca: Sigma Aldrich, pureza: 99.9 %

- **Hidróxido de sodio**

Fórmula condensada: NaOH, PM: 40 g/mol,  $\rho$ : 2.13 g/cm<sup>3</sup>, Marca Sigma Aldrich, Pureza: 99.9 %

- **Dimetilsulfóxido**

Fórmula condensada:  $C_2H_6OS$ , PM: 78.13 g/mol,  $\rho$ : 1.1 g/cm<sup>3</sup>, Marca Sigma Aldrich, Pureza: 99.9 %

- **Nitrato de plata**

Fórmula condensada:  $AgNO_3$ , PM: 169.87 g/mol,  $\rho$ : 4.35 g/cm<sup>3</sup>, Marca Sigma Aldrich, Pureza: 99.9 %

- **Ácido tetracloroáurico trihidratado**

Fórmula condensada:  $HAuCl_4 \cdot 3H_2O$ , PM: 393.83 g/mol,  $\rho$ : 3.9 g/cm<sup>3</sup>, Marca Sigma Aldrich, Pureza: 99.9 %

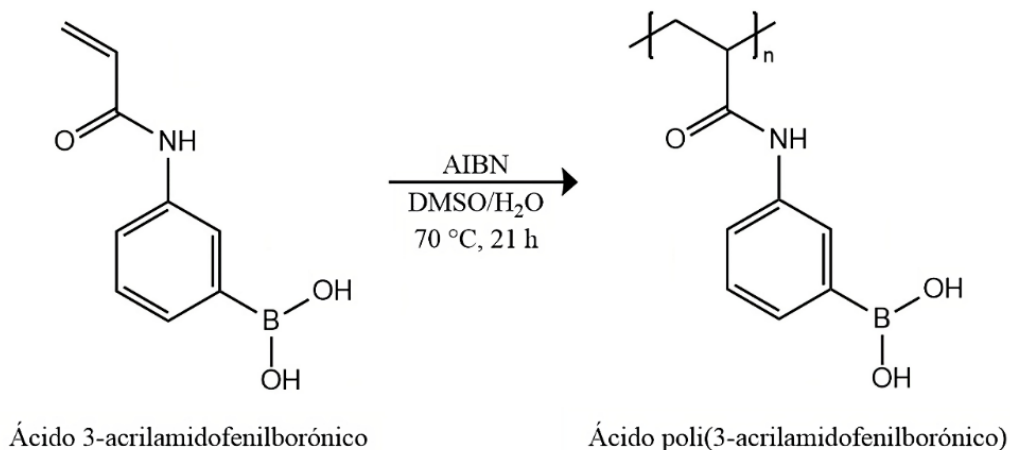
- **Agua desionizada**

18 M $\Omega$

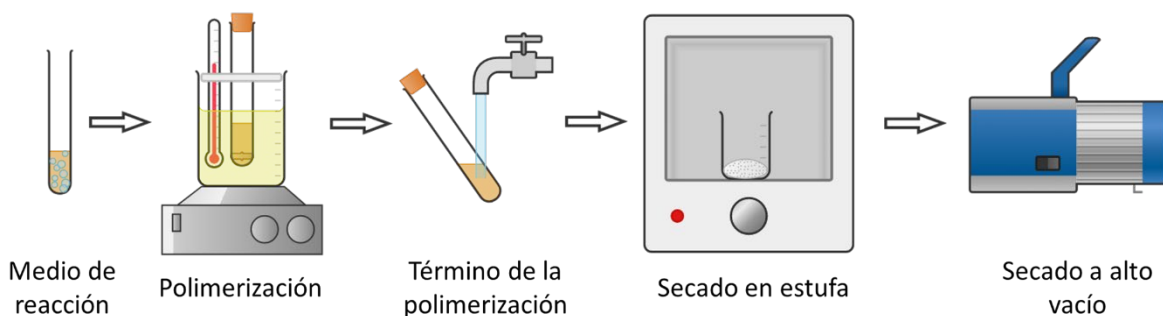
## 2.2 Síntesis del polielectrolito ácido poli(3-acrilamidofenilborónico)

La obtención de polielectrolito ácido poli(3-acrilamidofenilborónico) se realizó por medio de una reacción de polimerización vía radicales libres del monómero ácido 3-acrilamidofenilborónico, mediante la técnica de polimerización en solución. Las Figuras 8 y 9 muestran la reacción general y el arreglo experimental de la síntesis del polielectrolito.





**Figura 8.** Esquema de síntesis del polielectrolito ácido poli(3-AFB), realizado en ChemDraw.



**Figura 9.** Diseño experimental de la síntesis del ácido poli(3-AFB).

En un tubo de ensayo, provisto de un agitador magnético, se colocó 1 mL de la mezcla DMSO/Agua (95/5 v/v), posteriormente se adicionaron 5 mg (3.044 mmol) de AIBN. Una vez que el AIBN se disolvió, se adicionó lentamente 250 mg (1.308 mmol) de monómero ácido 3-acrilamidofenilborónico con agitación constante y la mezcla homogénea se burbujeó con argón por 25 minutos. Finalmente, el tubo de ensayo se selló y colocó en un baño de glicerina con agitación y temperatura constante de 70 °C. La reacción se mantuvo con estas condiciones por 21 horas. Al término de este tiempo de reacción el tubo de ensayo se enfrió súbitamente para terminar la reacción de polimerización. Para aislar el polímero, la mezcla de reacción se colocó en 30 mL de acetona y posteriormente se realizaron 7 lavados al sólido con 15 mL de acetona. Por decantación se eliminó la acetona y el polímero sólido de color gris se secó en una estufa a vacío por 3 días a temperatura de 60 °C. El rendimiento de la reacción de polimerización fue de 87 % y el producto fue soluble en disolventes polares como dimetilsulfóxido, etanol y metanol, e insoluble en disolventes no polares. Por otro lado, en un fusiómetro se observó un comportamiento de degradación a 320 °C. La caracterización del monómero se realizó mediante RMN <sup>1</sup>H e IR. **RMN <sup>1</sup>H- ácido 3-AFB** (DMSO-d<sub>6</sub>, 400

MHz)  $\delta$  (ppm): 10.07 (s, 1H, H8), 8.03 (s, 2H, H9), 7.90 (s, 1H, H7), 7.83 (d, 1H, H6,  $J=8.1$  Hz), 7.51 (d, 1H, H5,  $J=7.3$  Hz), 7.29 (t, 1H, H4,  $J=7.7$  Hz), 6.46 (dd, 1H, H3,  $J=17.0, 10.1$  Hz), 6.25 (dd, 1H, H2,  $J_{trans}=17.0, 2.1$  Hz), 5.74 (dd, 1H, H1,  $J_{cis}=10.1, 2.1$  Hz). **IR ácido 3-AFB** ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3286 ( $\nu\text{N-H}$ ), 1665 ( $\text{C=O}_{\text{amida}}$ ), 1634 ( $\nu\text{C=C}$ ), 1609 ( $\text{C=C}_{\text{aromático}}$ ), 1556 ( $\delta\text{N-H}_{\text{amida}}$ ), 1346 ( $\nu\text{N-H}_{\text{amida}}$ ), 905 ( $\delta\text{C-H}$ ). **RMN  $^1\text{H}$  ácido poli(3-AFB)** ( $\text{D}_2\text{O}$ , 400 MHz)  $\delta$  (ppm): 7.48 – 6.68 (m, 4H aromáticos), 2.55 – 0.84 (m, 3H alifáticos). **IR ácido 3-AFB** ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3413 ( $\nu\text{O-H}$ ), 2925 ( $\nu\text{C-H}_2$ ), 1664 ( $\nu\text{C=O}_{\text{amida}}$ ), 1556 ( $\delta\text{C=O}_{\text{amida}}$ ), 1335 ( $\nu\text{C-N}_{\text{aromático}}$ ) y 898 ( $\delta\text{C-H}_2$ ).

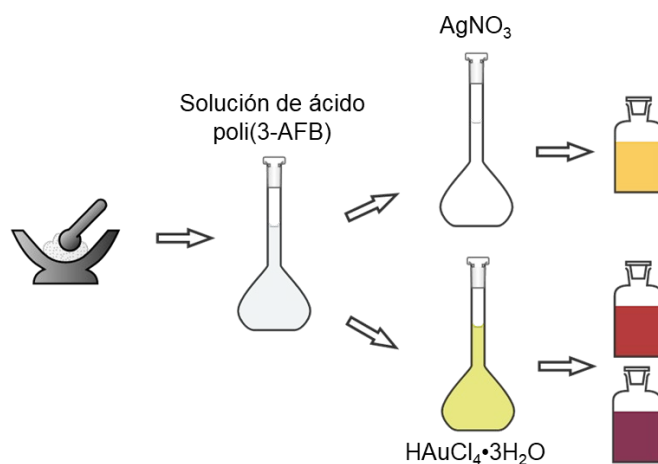
### 2.3 Síntesis de AgNPs y AuNPs

La síntesis verde de nanopartículas se realizó por el método coloidal utilizando el polielectrolito ácido poli(3-AFB) como agente estabilizante y agente reductor. La síntesis se llevó a cabo en agua a temperatura ambiente. Un experimento típico consistió en lo siguiente (Figura 10): se preparó una solución acuosa del polielectrolito a una determinada concentración en ppm y soluciones acuosas de las sales de  $\text{AgNO}_3$  y  $\text{HAuCl}_4$  a una concentración de  $1 \times 10^{-3}$  M. En el caso de las soluciones con alta concentración del polielectrolito, se adicionó una solución de NaOH 0.1 M para solubilizar el polímero. A continuación, en viales de vidrio se mezclaron diferentes cantidades de solución de polielectrolito y de solución de sales metálicas con agitación inicial por 5 s, en seguida los viales se cubrieron de la luz y se dejaron en reposo. La formación, crecimiento y estabilización de las nanopartículas de Ag y Au se monitoreó in situ mediante espectroscopía UV-Vis. Las condiciones de reacción de los experimentos realizados se muestran en la Tabla 4.

**Tabla 4.** Condiciones de reacción de los experimentos de síntesis de AuNPs y AgNPs.

Clave del experimento	Concentración de la solución del ácido poli(3-AFB) en ppm	pH de la solución del ácido poli(3-AFB)	Relación $V_P:V_M$	pH de la solución de NPs	Formación de NPs
500-AuNPs	500	14	1:1	14	Sí
500-AgNPs	500	14	1:1	13	No
300-AuNPs	300	8	1:1	7	No
300-AgBPs	300	8	1:1	6	No
280-AuNPs	280	8	2:1	6	Sí

280-AgNPs	280	8	2:1	7	No
260-AuNPs	260	9.5	2:1	6.5	Sí
260-AgNPs	260	9.5	2:1	6	Sí
260-AgNPs	260	8	2:1	7	Sí
200-AuNPs	200	7	2:1	6	No
200-AgNPs	200	7	2:1	7	No
100-AuNPs	100	7	2:1	6	No
100-AgNPs	100	7	2:1	7	Sí



**Figura 10.** Diseño experimental de la síntesis de nanopartículas de Ag y Au utilizando el ácido poli(3-AFB).

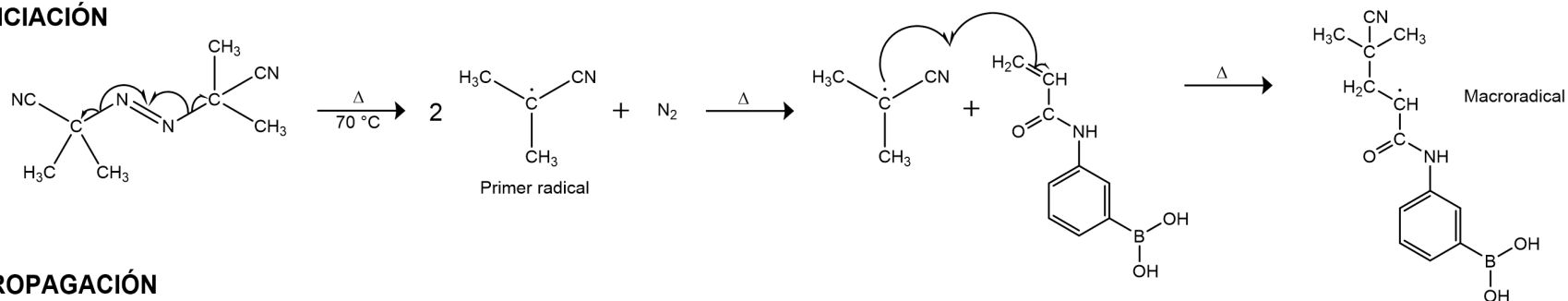
### Capítulo 3. Resultados y discusión

En esta sección se discuten los resultados relacionados con la síntesis del polielectrolito, el mecanismo de reacción de polimerización y la caracterización del ácido 3-AFB del ácido poli(3-AFB) mediante RMN, IR, TGA y UV-Vis. Así mismo, se discuten los resultados de la formación de AgNPs y AuNPs utilizando el ácido poli(3-AFB), sus caracterizaciones mediante UV-Vis y MET, además del mecanismo de interacción del polielectrolito con las NPs.

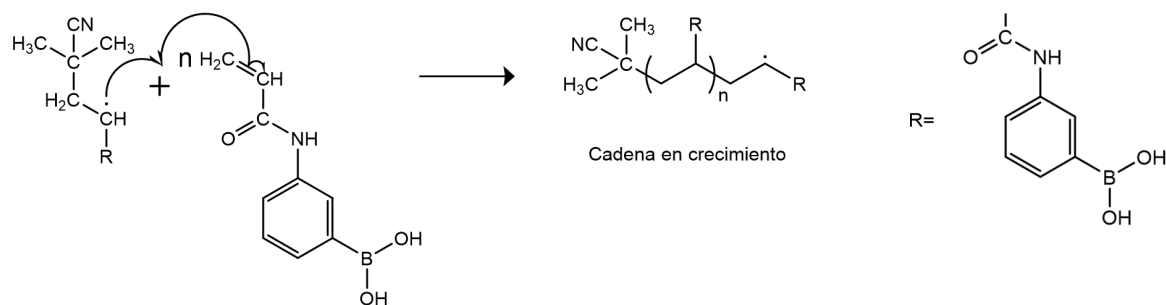
#### 3.1 Mecanismo de reacción vía radicales libres del ácido 3-AFB

Durante la reacción de síntesis se eligió la mezcla DMSO/H<sub>2</sub>O ya que el monómero es soluble en la mezcla de disolventes. A continuación, se detalla el mecanismo de polimerización del monómero ácido 3-AFB, cuyo esquema se muestra en la Figura 11.

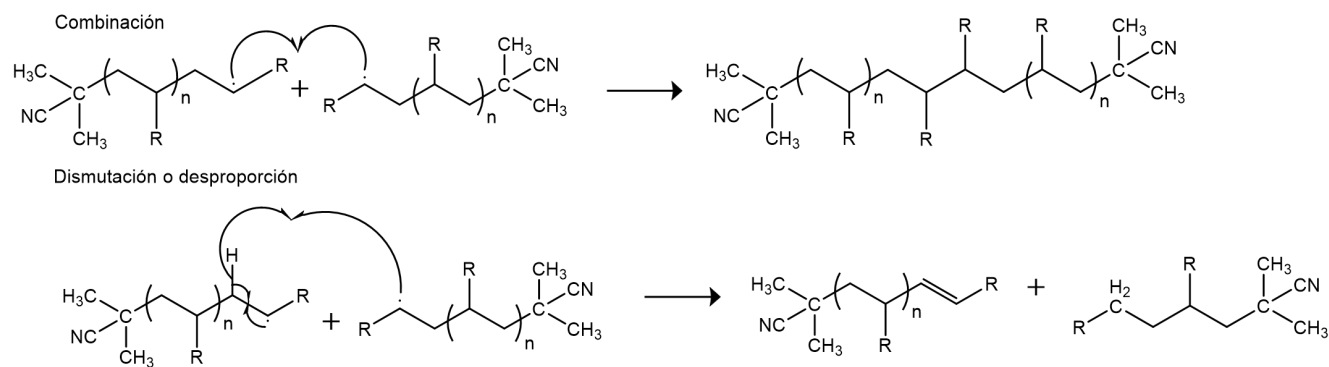
### INICIACIÓN



### PROPAGACIÓN



### TERMINACIÓN



**Figura 11.** Mecanismo vía radicales libres de la polimerización del ácido 3-AFB.

En la etapa de iniciación hay dos rupturas homolíticas en el AIBN entre el enlace C-N provocadas por la temperatura generando dos primeros radicales. En el momento en el que una molécula de monómero reacciona con un primer radical, el doble enlace C=C del grupo vinílico sufre una ruptura homolítica formando un nuevo enlace covalente entre el monómero y el primer radical, esta especie química recibe el nombre de macroradical. La etapa de propagación consiste nuevamente en la ruptura homolítica del grupo vinílico de otra molécula de monómero provocado por un radical, esto ocurre con n moléculas de monómero para formar cadenas en crecimiento y ocurren a gran velocidad por la inestabilidad de los radicales. Estas cadenas en crecimiento pueden terminar por combinación o desproporción. Mediante combinación, dos cadenas en crecimiento unen sus respectivos radicales para formar un enlace y una sola cadena polimérica. La terminación por desproporción es un caso con menor probabilidad, ya que cuando dos cadenas en crecimiento se encuentran, el electrón desapareado de la cadena 1 elige unirse a otro electrón en vez del electrón desapareado de la cadena 2. Generalmente, el electrón desapareado de la cadena 1 provoca una ruptura homolítica en el enlace C-H, que suele ser de algún carbono vecino al carbono de este electrón, y se forma un doble enlace. El electrón desapareado del átomo de hidrógeno se une al radical de la cadena 2 y ambas cadenas se estabilizan.

### 3.2 Espectros de RMN <sup>1</sup>H del ácido 3-AFB y el ácido poli(3-AFB)

La principal evidencia de que se obtuvo el polielectrolito ácido poli(3-AFB) mediante la reacción de polimerización por radicales libres, se consiguió al comparar los espectros de RMN <sup>1</sup>H del monómero y el polímero.

El ácido 3-AFB y la unidad constitucional repetitiva (UCR) del ácido poli(3-AFB) presentan 10 átomos de hidrogeno. La UCR es definida por la IUPAC como la unidad constitucional más pequeña cuya repetición constituye una macromolécula regular, una molécula de oligómero regular, un bloque regular o una cadena regular. En la tabla 5 se resume la información obtenida del espectro del monómero de la Figura 12.

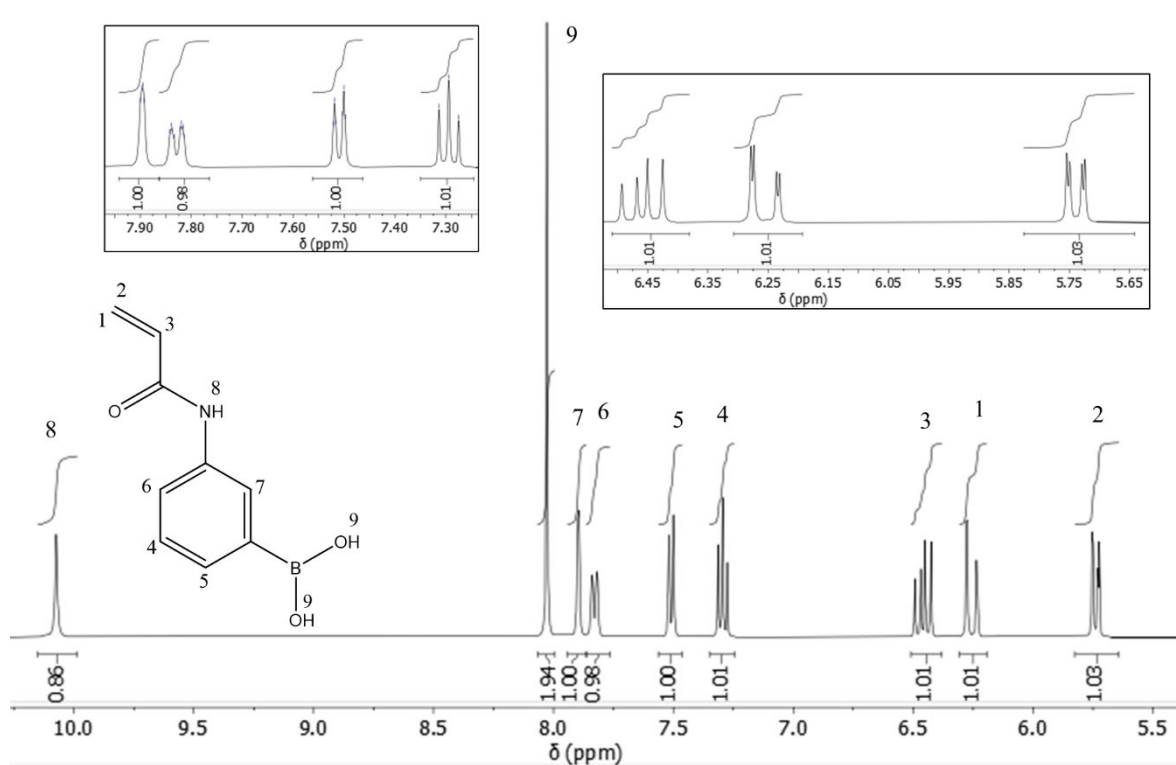
**Tabla 5.** Señales del espectro de RMN <sup>1</sup>H del ácido 3-AFB.

Protón	H1	H2	H3	H4	H5	H6	H7	H8	H9
Integral	1	1	1	1	1	1	1	1	2
Desplazamiento (ppm)	5.74	6.26	6.46	7.29	7.51	7.83	7.89	10.07	8.03

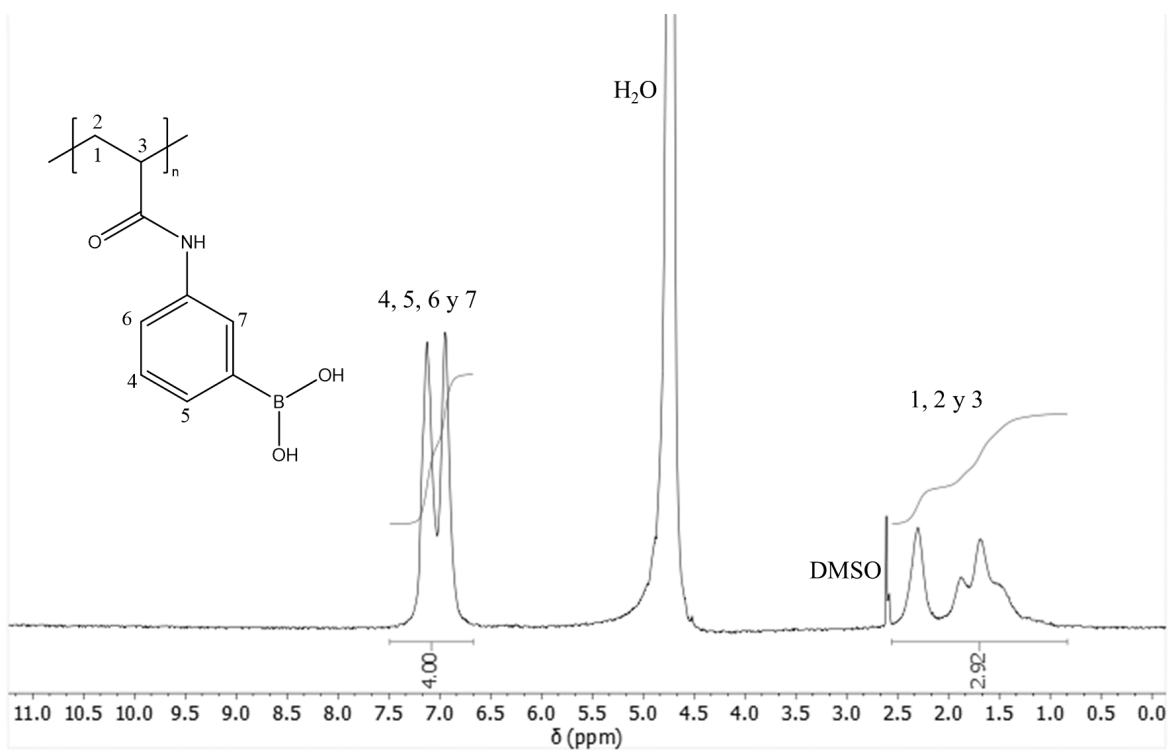
Desdoblamiento	Doble	Doble	Doble	Triple	Doble	Doble	Simple	Simple	Simple
	de dobles	de dobles	de dobles						

En el espectro del monómero (Figura 12) se observan 9 señales indicando la presencia de 9 tipos de protones en la estructura molecular. Las primeras tres señales en la región de 5.6 a 6.6 ppm son dobles de dobles y cada una integra para un protón. Estas señales se asignaron a los protones vinílicos, la primera señal fue asignada al protón en posición *cis* y la segunda al protón en posición *trans*. Las cuatro señales siguientes integran en total para cuatro protones en la región de 7.2 a 8 ppm y corresponden a los protones del anillo aromático. La señal en 8.03 ppm integra para dos protones que fueron asignados a los protones del ácido borónico (Alver et al., 2015). La señal en 10.07 ppm se asignó al protón del grupo amida.

La estructura del ácido poli(3-AFB) se determinó de acuerdo con el espectro de RMN  $^1\text{H}$  de la Figura 13. En el espectro se distinguen dos grupos de señales anchas, que integran en total para 7 protones. El primer grupo de señales que integran para 3 protones corresponde a los protones alifáticos de la cadena polimérica, mientras que el segundo grupo de señales, que integran para 4 protones, se asignaron a los protones aromáticos. Las reacciones de polimerización que sigue el mecanismo de polimerización en cadena se caracterizan por llevar a cabo la ruptura homolítica del doble enlace, transformando al alqueno en alcano, pero conservando el mismo número de átomos del monómero en la unidad monomérica del polímero. Es evidente que la integración total de protones en el espectro de la Figura 13, que corresponde al ácido poli(3-AFB), conserva el mismo número de protones que el monómero, a excepción del protón de la amida, y solo se observan protones de alcano en la región de 0.5 a 3 ppm. Por otro lado, debido a que los protones del ácido borónico son fácilmente intercambiables por deuterio (Alver et al., 2015), la señal de estos protones no se distingue en el espectro.



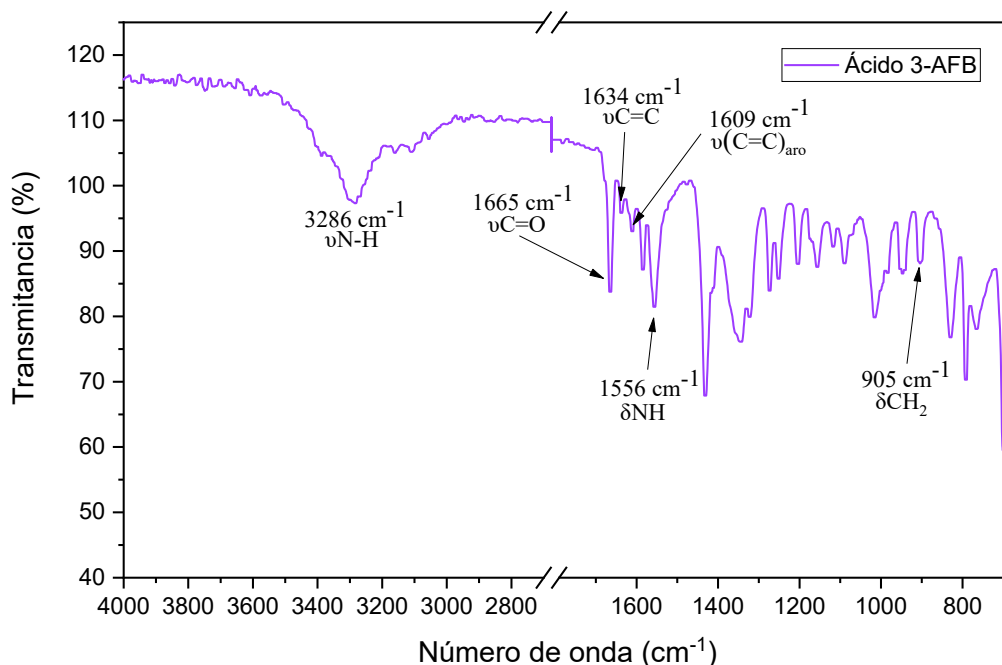
**Figura 12.** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  del ácido 3-AFB disuelto en  $\text{DMSO-d}_6$ .



**Figura 13.** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  del ácido poli(3-AFB) disuelto en  $\text{D}_2\text{O}$ .

### 3.3 Espectro de absorción IR del ácido 3-AFB y ácido poli(3-AFB)

Por medio de espectroscopía de absorción IR se corroboró la obtención del ácido poli(3-AFB). Se usó el método de reflectancia totalmente atenuada (ATR) para obtener el espectro del monómero, mientras que el espectro del polielectrolito se obtuvo mediante el método de transmitancia, los espectros se muestran en las Figuras 14 y 15, respectivamente. El espectro del ácido 3-AFB muestra una banda de absorción localizada en  $905\text{ cm}^{-1}$  que se debe al modo de vibración de torsión -C-H del grupo vinílico. La banda en  $1556\text{ cm}^{-1}$  corresponde al modo de vibración de deformación de torsión del grupo -N-H. Por otro lado, el modo de vibración del carbonilo del grupo amida fue asociado a la banda de absorción ubicada en  $1665\text{ cm}^{-1}$ . En la región de dobles enlaces, se sugiere que la banda en  $1634\text{ cm}^{-1}$  se debe al modo de elongación del doble enlace de los átomos de carbono del grupo vinílico, mientras que la banda en  $1609\text{ cm}^{-1}$  se asignó a la vibración de elongación C=C del anillo aromático. Finalmente, la banda en  $3286\text{ cm}^{-1}$  fue asociada al modo de vibración de elongación N-H del grupo amida.

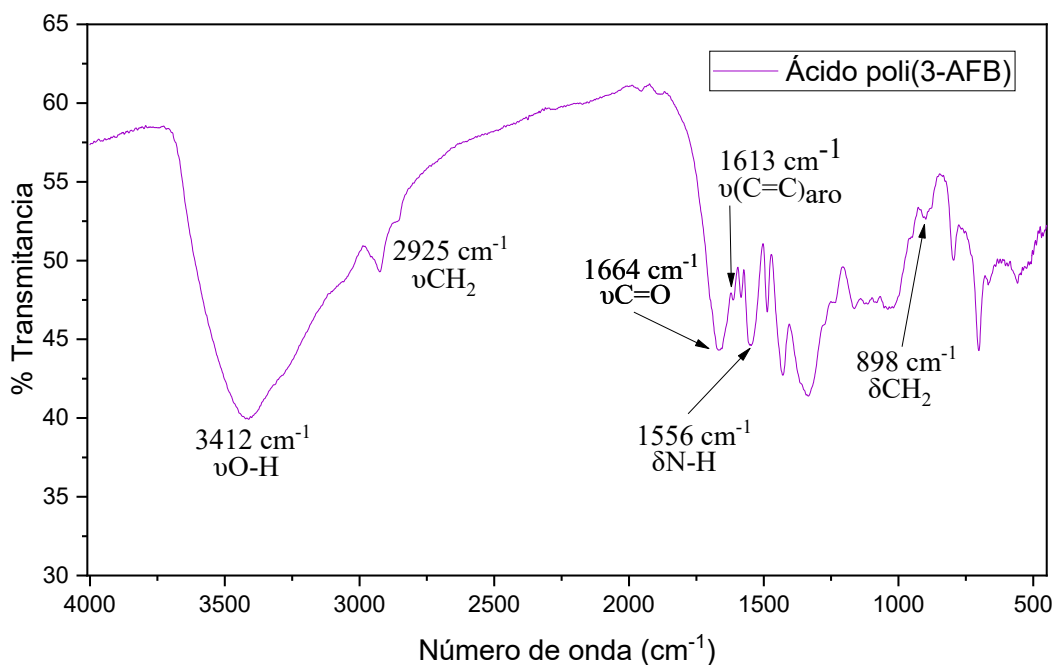


**Figura 14.** Espectro de absorción IR del monómero obtenido mediante el método de ATR.

En la Figura 15 se muestra el espectro de IR del ácido poli(3-AFB). La banda de absorción en  $3412\text{ cm}^{-1}$  se asocia a la elongación del -OH del ácido borónico. En cuanto a los grupos funcionales de la cadena alifática, la banda de absorción en  $2925\text{ cm}^{-1}$  es debida al metileno. Las bandas asociadas al grupo amida se asignaron en  $1556\text{ cm}^{-1}$  para el enlace N-H de deformación y en  $1664\text{ cm}^{-1}$  debida al modo de elongación del carbonilo. En la zona de



huellas digitales, la banda en  $898\text{ cm}^{-1}$  es un modo de deformación C-H fuera del plano de torsión de metileno terminal en el alqueno.

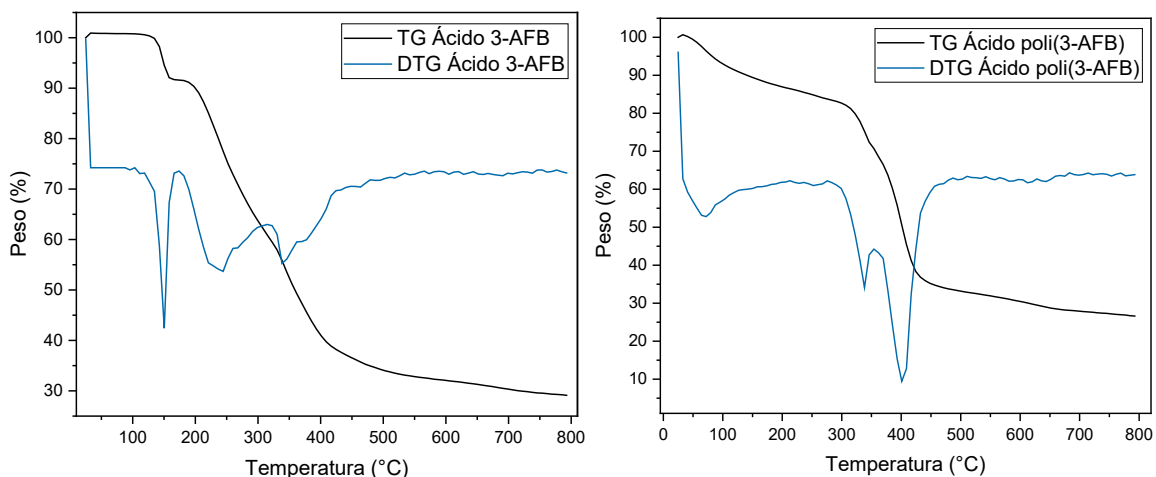


**Figura 15.** Espectro de absorción IR del ácido poli(3-AFB) obtenido mediante el método de incidencia normal.

### 3.4 Análisis termogravimétrico del ácido 3-AFB y ácido poli(3-AFB)

Para observar el comportamiento térmico del polielectrolito respecto al monómero, se realizó el análisis en TGA cuyos termogramas se presentan en la Figura 16. La curva TG grafica el cambio de la masa en función de la temperatura y la curva DTG representa la derivada de la curva TG con picos hacia arriba, los cuales, se asignan a ganancia de masa. El termograma del monómero mostró tres eventos principales. En el primer evento la curva representa un escalón bien definido que se asocia a la pérdida de agua que representa el 9.14 % del peso inicial. El segundo evento toma lugar a  $173.83\text{ °C}$  y el tercero en  $307\text{ °C}$ , dichos eventos están traslapados y en conjunto representan una pérdida en peso de casi el 54 % que puede asociarse a la ruptura de algunos enlaces en el monómero a excepción del anillo aromático. De  $432\text{ °C}$  hasta  $800\text{ °C}$  hay una pérdida mínima de 8.37 % y el resto de masa fue de 29.11 %. Por otro lado, el termograma del ácido poli(3-AFB) mostró tres eventos principales. En el primer evento, la curva se presenta a los  $32\text{ °C}$  y representa la pérdida de disolventes que equivalen al 16.2 % del peso de la muestra, indicando la oclusión de éstos en el polielectrolito. El segundo y tercer eventos tienen temperaturas iniciales en  $275.66\text{ y}$

346.14 °C, respectivamente, y se sugieren como rompimiento de las cadenas alifáticas que forman parte del polímero. Estas pérdidas de masa representan casi el 50 % de la pérdida total de masa. El carbón residual es del 26.6 %. De acuerdo con estos resultados, el polielectrolito presenta una mayor estabilidad térmica en comparación al monómero. De manera que sin tomar en cuenta la presencia de disolvente, se puede considerar que la estructura química del monómero se mantiene estable hasta los 197 °C, mientras que el polímero muestra una estabilidad térmica hasta los 307 °C.

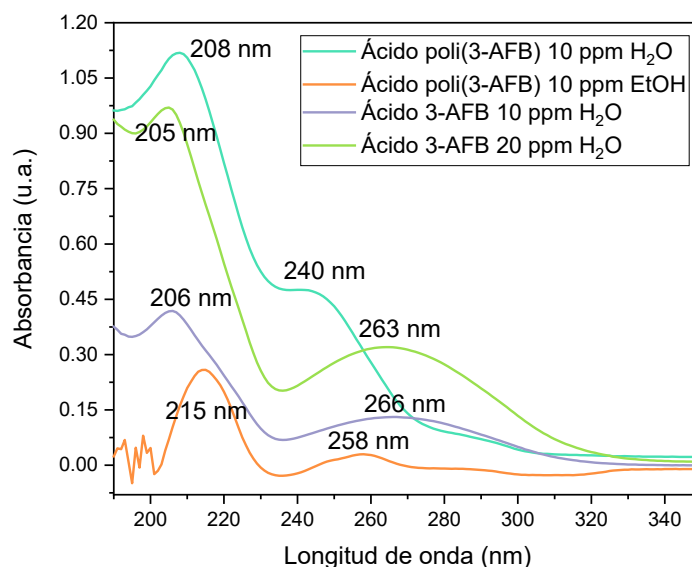


**Figura 16.** TG y DTG del ácido 3-AFB y el ácido poli(3-AFB).

### 3.5 Espectro UV-Vis del ácido 3-AFB y ácido poli(3-AFB)

En la Figura 17 se muestran los espectros UV-Vis del ácido 3-AFB y el ácido poli(3-AFB), los cuales presentan bandas de absorción debidas a transiciones electrónicas de electrones  $\pi$  y n. El espectro del ácido poli(3-AFB) con una concentración de 10 ppm en una solución de agua desionizada muestra dos bandas de absorción localizadas en 208 y 240 nm, cuya intensidad es grande y moderada, respectivamente. Ambas bandas se asocian a la transición electrónica de electrones  $\pi - \pi^*$  en el anillo aromático, siendo la banda de absorción primaria en 208 nm y la banda secundaria en 240 nm (Zhang et al., 2012). Mientras que, en el espectro del ácido poli(3-AFB) en solución de etanol con concentración de 10 ppm también se presentan las dos bandas de absorción debidas a las transiciones electrónicas  $\pi - \pi^*$ , con la diferencia de que estas bandas son menos intensas y se ubican en 215 y 258 nm, es decir, presentan un notable desplazamiento a mayor longitud de onda, dicho comportamiento se asocia a los efectos hipocrómico y batocrómico, respectivamente. Este

último efecto es ocasionado porque la polaridad del etanol (5.2) es menor que la del agua (9.0).



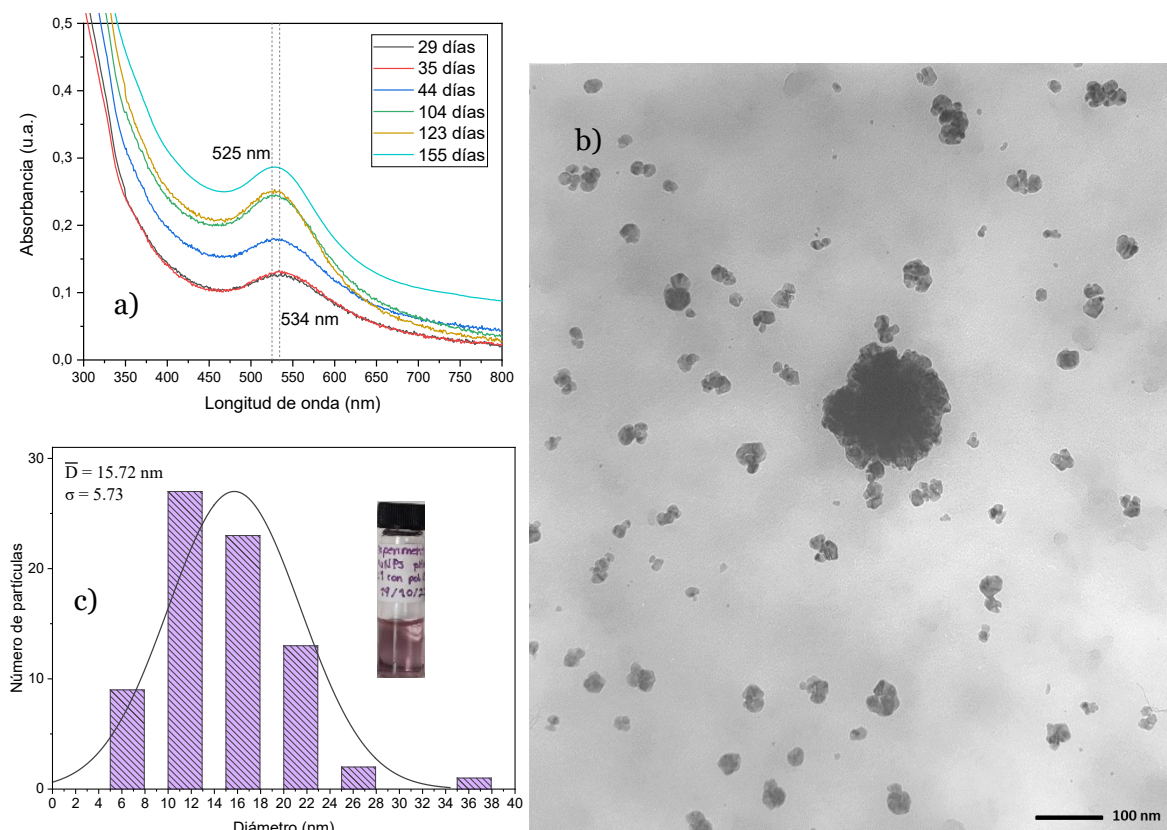
**Figura 17.** Espectro UV-Vis del ácido 3-AFB y ácido poli(3-AFB) en solución.

Respecto al espectro de la solución del monómero a 10 ppm, se observan nuevamente dos bandas en 206 y 266 nm, con una forma angosta y ancha, respectivamente. Comparado con espectro del polímero, se aprecia que no hay cambios significativos en la banda debida a la transición  $\pi - \pi^*$  en el anillo aromático, no obstante, la banda en 266 nm es ancha y se encuentra desplazada a mayor longitud de onda en comparación con la segunda banda observada en el polímero. Una posible explicación de tal corrimiento es que en el monómero puede existir la conjugación del carbonilo  $\alpha,\beta$ -insaturado. Con el aumento en la concentración de la solución del monómero se observa un cambio en la intensidad respecto al espectro de la solución con una concentración de 10 ppm, el cual, es un efecto hipercrómico relacionado con la ley de Beer por el aumento de la concentración de las especies. Igualmente se observa un ligero desplazamiento en ambas bandas explicado porque en la solución a 10 ppm, los grupos ácido borónico y carbonilo se encuentran más separados por la dilución, existiendo una menor interacción entre ellos.

### 3.6 Síntesis de AuNPs utilizando el ácido poli(3-AFB)

Como se comentó en la sección 2.4 del capítulo Desarrollo experimental, para la síntesis de nanopartículas de Au y Ag en presencia del ácido poli(3-AFB) se variaron 3 parámetros de reacción, de la siguiente forma: se usaron soluciones acuosas del ácido poli(3-AFB) con

concentración entre 100 y 500 ppm; la relación entre volumen de la solución del ácido poli(3-AFB) y volumen de la solución de  $\text{AgNO}_3$  (o  $\text{HAuCl}_4$ ) fue de 1:1 o 2:1 y finalmente el pH de la solución de reacción fue fijado entre los valores de 6 y 14. De acuerdo con los resultados de espectroscopia ultravioleta-visible, microscopia electrónica de transmisión y las características físicas de las soluciones, los experimentos donde se obtuvo la formación de AuNPs y AgNPs fueron los etiquetados como 500-AuNPs, 280-AuNPs, 260-AuNPs, 260-AgNPs y 100-AgNPs. Es importante resaltar que, cuando se utilizó una concentración del polielectrolito de 260 ppm, pH de 6-6.5 y una relación 2:1, que corresponde a los experimentos 260-AuNPs y 260-AgNPs, se obtuvieron tanto nanopartículas de Au como de Ag. Los resultados de los experimentos que condujeron a la formación de nanopartículas se presentan y discuten a continuación.



**Figura 18.** a) Evolución del espectro UV-Vis de AuNPs sintetizadas con una solución acuosa del ácido poli(3-AFB) a una concentración de 500 ppm, b) micrografía de MET de campo claro a 80 000X de las AuNPs a los 37 días de reacción y c) histograma de distribución de tamaños de nanopartícula y fotografía de la solución coloidal de AuNPs.

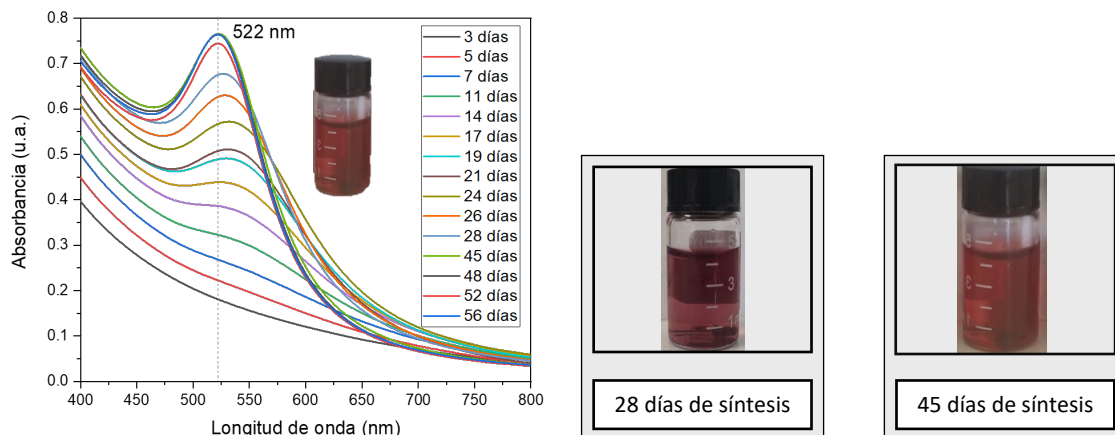
Con el primer experimento, etiquetado como 500-AuNPs, la solución de polímero fue a 500 ppm y el pH de 14. Sin embargo, después de mezclar el polímero con la solución de  $\text{HAuCl}_4$  en una relación 1:1 ( $V_P:V_M$ ), la solución resultante presentó un pH de 12.5. Dicha

solución fue monitoreada por espectroscopia UV-Vis a diferente tiempo de reacción y los espectros obtenidos se muestran en la Figura 18a. Se aprecia que el espectro correspondiente a los 29 días de reacción presentó una banda de absorción en 534 nm, la cual es debida a la resonancia de plasmón superficial (RPS) de AuNPs. Lo anterior demuestra que el polielectrolito ácido poli(3-AFB) logró actuar como agente reductor de los iones de Au y propició la formación de AuNPs. Como se puede apreciar en los espectros UV-Vis, con el transcurso del tiempo de reacción, la intensidad de la banda de RPS aumento progresivamente, al mismo tiempo que sufrió un desplazamiento hacia menor longitud de onda. El aumento de la intensidad es ocasionado por el constante incremento en el número de AuNPs, mientras que, el desplazamiento de la banda indica una disminución en el tamaño promedio de las AuNPs. La banda de RPS alcanzó la intensidad máxima a los 155 días de reacción, ubicándose a 525 nm. Por otro lado, la imagen de microscopia electrónica de transmisión (MET) de la Figura 18b, corresponde a la muestra a los 37 días de reacción, la imagen revela que las AuNPs poseen morfología cuasiesférica con un diámetro promedio de 15.72 nm, y el histograma de distribución de tamaño (Figura 18c) indica que hay preferencia por los tamaños menores a 20 nm. Esta distribución de tamaños se obtuvo con la medición de 80 NPs de la micrografía.

Por otro lado, el experimento 280-AuNPs se realizó con una solución de polielectrolito a 280 ppm con un pH de 8, mientras que la solución preparada con la relación  $V_P:V_M$  de 2:1 presentó un pH de 6. La evolución del espectro UV-Vis de esta solución de AuNPs se muestra en la Figura 19 y fue analizada de la siguiente manera. Durante los 3 primeros días, la solución presentó un color amarillo traslúcido, lo cual se asocia a la presencia de iones  $Au^{3+}$ , por lo que no se aprecia ninguna banda de absorción en la región de 500 a 550 nm. Sin embargo, a los 7 días la solución formó precipitado de color café a la par que se hizo incolora. Dicho precipitado siguió manteniéndose, pero el color de la solución cambió a un morado grisáceo, indicando las etapas de nucleación y crecimiento, además, el cambio de color fue acompañado de la presencia de una banda de absorción en el espectro UV-Vis cuyo máximo se ubica en 545 nm, aproximadamente. Lo anterior está asociado al fenómeno de RPS de nanopartículas de Au. Conforme pasaron los días, la solución adquirió un tono más rojizo ubicando la banda de RPS en 522 nm y debido a que la banda es relativamente angosta se considera que la distribución de tamaños de partícula es estrecha. El cambio de color de morado a rojo, así como el desplazamiento de la banda de RPS desde 545 a 522 nm indica que las primeras AuNPs formadas eran mayores a 50 nm y eventualmente se formaron AuNPs de menor tamaño en mayor cantidad. En términos de

estabilidad, el polielectrolito actúa como mejor agente estabilizante con el paso de los días, ya que es capaz de ejercer un efecto estérico y electrostático en una gran cantidad de nanopartículas menores a 50 nm, manteniendo la solución estable durante varias semanas. El tamaño promedio de estas AuNPs con morfología esférica utilizando la ecuación 6 (Khlebtsov, 2008) es de 20.56 nm.

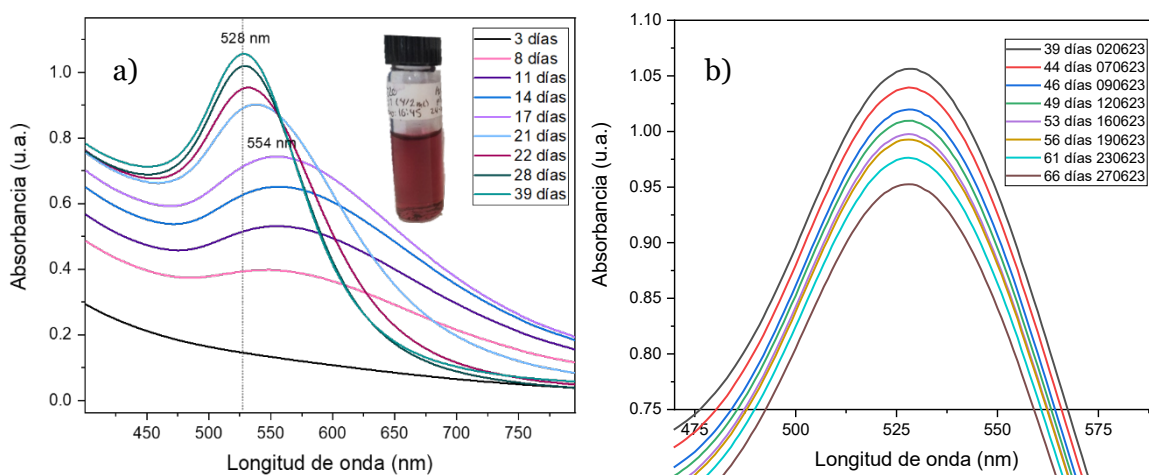
$$d \left\{ \begin{array}{ll} 3 + 7.5 \times 10^{-5} X^4, & X < 23 \\ [\sqrt{X - 17} - 1] / 0.06, & X \geq 23 \end{array} \right\}, \quad X = \lambda_{max} - 500 \quad \text{Ecuación 5}$$



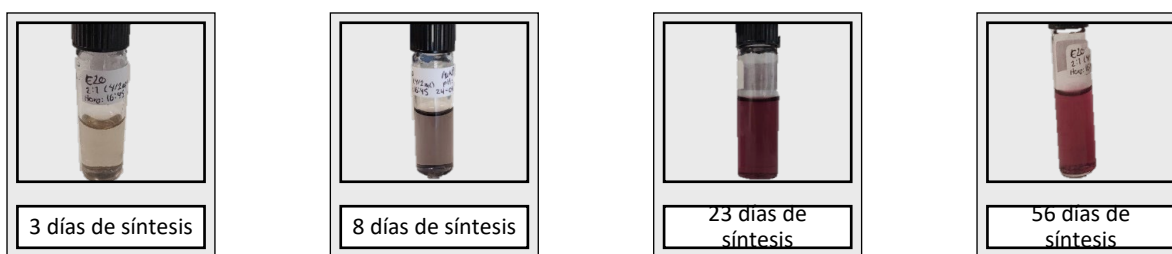
**Figura 19.** Espectros UV-Vis de AuNPs sintetizadas con una solución acuosa del ácido poli(3-AFB) a una concentración de 280 ppm y fotografías de la solución a diferentes tiempos de reacción.

En la Figura 20 se muestra la evolución del espectro UV-Vis de la solución de AuNPs etiquetada como 260-AuNPs, así como la apariencia de la solución a lo largo de los días en la Figura 21. En el día 8 se observó una banda ancha en 547 nm que lentamente fue recorriéndose a menor longitud de onda, indicando que el tamaño promedio de las nanopartículas formadas disminuía. A partir del día 17, la banda siguió presentando el corrimiento a menor longitud de onda y se hizo más angosta, mostrando que hay una estrecha distribución de tamaños. Además, la forma simétrica de la banda a los 39 días sugiere que las AuNPs tienen una morfología esférica, cuyo valor de banda de RPS se ubica en 528 nm y utilizando la ecuación 6, el diámetro promedio se estimó en 38.61 nm. Finalmente, la banda de RPS alcanzó su intensidad máxima a dichos días de síntesis, teniendo un efecto hipocrómico en 526 nm y sin alteración de la forma de la banda. Esto indica que el polielectrolito no estabiliza la mayoría de las nanopartículas formadas, sin embargo, aquellas que logró estabilizar no han aumentado de tamaño porque la banda no se ha ensanchado. Así mismo, se puede considerar que no hay cambios en la morfología. En el proceso de desestabilización, las AuNPs comenzaron a aglomerarse entre sí formando precipitado en la solución. Debido a que el tamaño de las AuNPs aumentó y la gravedad

comenzó a afectarles, la banda de RPS disminuyó su intensidad, pero la banda no presentó cambios en su forma.

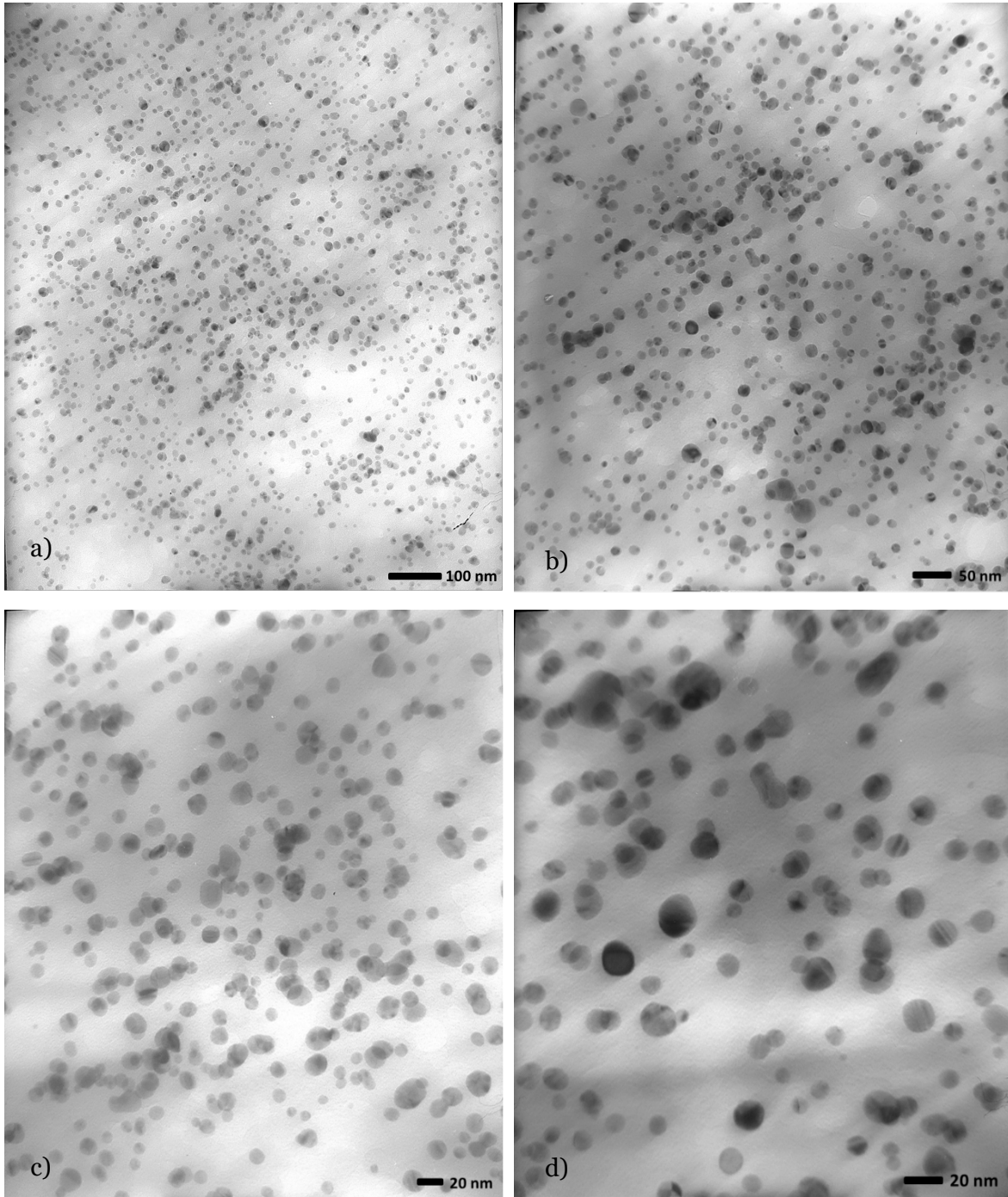


**Figura 20.** Espectro UV-Vis de AuNPs preparadas con una solución de ácido poli(3-AFB) con una concentración de 260 ppm de a) evolución de la formación de AuNPs durante 39 días y b) evolución de la desestabilización de la solución.



**Figura 21.** Evolución de la coloración de la solución del experimento 260-AuNPs.

Las micrografías de MET de la Figura 22 muestran que la distribución de las AuNPs es uniforme y el tamaño de las nanopartículas tiende a ser homogéneo. Conforme se realizan aumentos, es posible observar que la morfología de estas AuNPs es cuasiesférica y el diámetro promedio de acuerdo con el histograma de distribución de tamaños de la Figura 23 se determinó en 10.96 nm, con una distribución normal. Esta distribución de tamaños se obtuvo con la medición de 132 AuNPs de la micrografía de la Figura 22c, sin embargo, el resultado difiere con el obtenido de la ecuación 6.

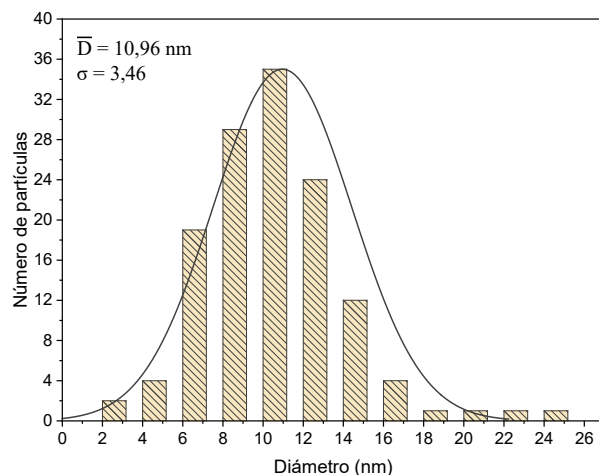


**Figura 22.** Micrografías de MET de campo claro de la muestra 260-AuNPs adquiridas con diferentes ampliaciones a a) 80 000x, b) 120 000x, c) 200 000x y d) 300 000x.

Como se ha visto en estos experimentos, a diferentes valores de pH se pueden obtener AuNPs de diferentes tamaños, por ende, soluciones coloidales con diferente coloración. Con respecto a este resultado, se ha reportado que en el caso de AuNPs sintetizadas con L-asparagina como agente reductor, las características de tamaño, color y morfología se atribuyen al pH y no a la concentración de dicho agente; las soluciones



coloidales se tornaron de color rojizo en pH ácido (6) y color morado en pH básico (9) (Báez-Cruz et al., 2021). En el caso de compuestos que poseen grupos OH y fungen como agentes reductores, los valores de pH muy ácidos (2) pueden propiciar tamaños de AuNPs mayores a 200 nm, ya que el grupo hidroxilo puede ser protonado, habiendo menor cantidad de estos grupos para interactuar con los iones de  $\text{Au}^{3+}$  (Annur et al., 2018). Existe también la posibilidad de que valores de pH mayores a 5 propicien monodispersidad de las AuNPs (Yazdani et al., 2021).



**Figura 23.** Histograma de distribución de tamaños de nanopartícula.

En el experimento 500-AuNPs, el pH de la solución de AuNPs se encuentra en el extremo alcalino por la adición de NaOH, el cual, facilita la disociación del grupo ácido borónico, permitiendo que el polielectrolito se solubilice en agua desionizada. En la solución del polielectrolito, los átomos de oxígeno presentan una carga parcial negativa, por lo que interactúan con las AuNPs haciendo una estabilización electrostática. La relación entre el pH y la concentración del polielectrolito es proporcional, ya que se necesita un mayor pH conforme aumenta la concentración para que la disociación del ácido borónico se haga en la mayoría de las UCR de la cadena polimérica. Ajustándose a los parámetros de la química verde, una concentración de 260 ppm es la óptima para la obtención de AuNPs, sin embargo, el polielectrolito es un reductor débil de iones metálicos. Esta característica propicia que haya un control de tamaño, pero que el tiempo en el que ocurren las etapas de formación de nanopartículas sea lento.

Las concentraciones de solución de polielectrolito empleadas en estos experimentos variaron de 500 a 100 ppm y el tiempo de síntesis generalmente es de 30 días. En este sentido, se ha observado que la concentración de soluciones de polielectrolito suele variar

en la síntesis de AuNPs, como el caso de una solución de 500 ppm de ácido poli(4-acrililaminobenzoico) utilizada para la obtención de AuNPs esféricas (diámetro de 20 nm) y elongadas, obtenidas con una relación 1:1 y cuya banda de RPS fue ubicada en 522 nm a las 500 horas de síntesis (Ramírez-Ayala et al., 2022). En otro trabajo, se utilizaron diferentes soluciones de polielectrolitos obtenidos de la modificación química del poli(*p*-acrililoxibenzaldehído), cuya concentración se estandarizó en 1500 ppm para la síntesis de AuNPs a una relación 2:1 ( $V_P:V_M$ ); con el poli(*p*-acrililoxibenzaldehído) tiosemicarbazona se obtuvieron AuNPs con un diámetro promedio de 9 nm y morfología cuasiesférica, la banda de RPS se ubicó en 528 nm (Caldera Villalobos et al., 2019). Un trabajo más reciente empleó una concentración de 500 ppm de una solución de ácido poli(*p*-acrililaminofenilarsónico) en la que se obtuvieron AuNPs poliédricas con tamaños de 12 a 24 nm, la banda de RPS se ubicó en 530 nm a las 312 h de reacción (García-Serrano et al., 2023). De acuerdo con lo anterior, es claro que la presencia de polielectrolitos es muy importante para los procesos de reducción de iones de oro y la formación y estabilización de las AuNPs, sin embargo, es posible que la concentración del polielectrolito dependa de otros factores, como el peso molecular, tipo de grupo iónico y la facilidad de disociación de los grupos funcionales del polielectrolito.

Como puede observarse, el experimento 260-AuNPs a una relación 2:1 ( $V_P:V_M$ ) fue el ideal para la síntesis de AuNPs ya que se utiliza una cantidad menor de polielectrolito a la reportada en otros trabajos y necesitó menor cantidad de NaOH para ser solubilizado. La morfología no suele verse afectada con el cambio de concentración, pH o relación de  $V_P:V_M$ , por lo que el polielectrolito es capaz de actuar como agente reductor de los iones  $Au^{3+}$  y agente estabilizador de las AuNPs cuasiesféricas, siendo capaz de estabilizarlas electroestéricamente, manteniendo tamaños menores a 50 nm

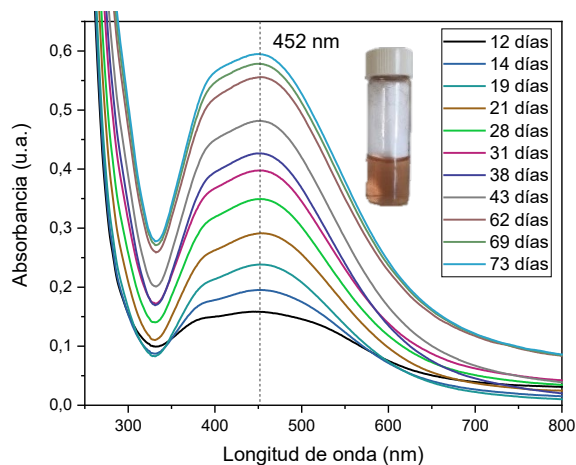
### **3.7 Síntesis de AgNPs utilizando el ácido poli(3-AFB)**

El experimento etiquetado como 260-AgNPs se realizó a dos valores de pH y con la relación 2:1 ( $V_P:V_M$ ). La evolución de los espectros UV-Vis de las soluciones con pH final de 8 y 6 se muestra en las Figuras 24 y 25, respectivamente. En el caso de la solución a pH de 8, los espectros de la Figura 24 revelan la formación de una banda bastante ancha debida a la RPS de AgNPs cuyo máximo de absorción se ubica en 452 nm desde los 12 días de síntesis, indicando un rango amplio de tamaños en las primeras AgNPs formadas. Al presentarse una

banda, se espera que la morfología sea esférica y, de acuerdo con la ecuación 5 (Amirjani et al., 2020) el tamaño promedio de nanopartícula sería de 86.56 nm.

$$d = 0.78 \lambda_{LSPR} - 266$$

Ecuación 6

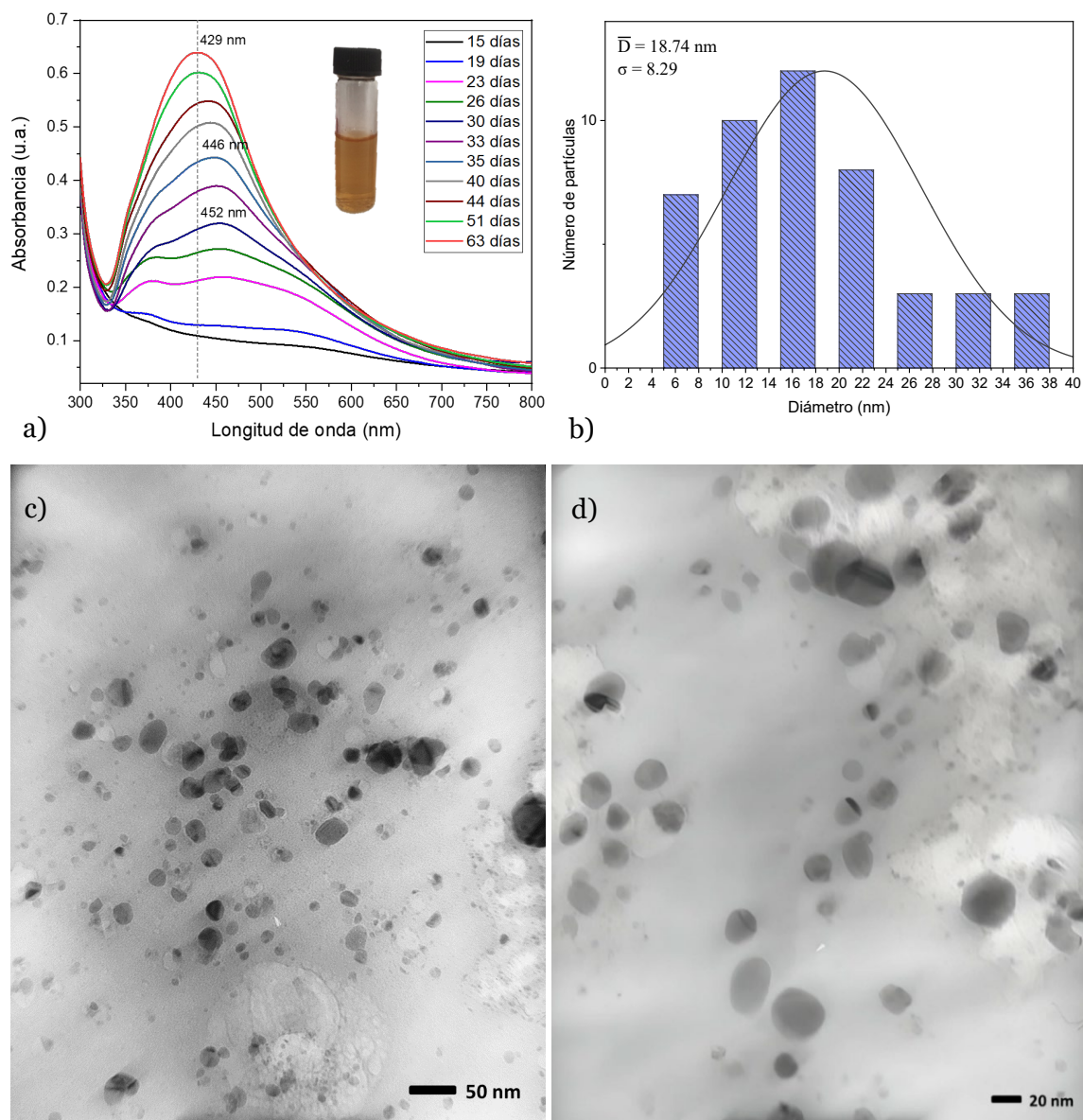


**Figura 24.** Espectros UV-Vis de AgNPs preparadas en una solución con 260 ppm de ácido poli(3-AFB) y pH de 8.

La coloración de la solución comenzó a presentarse a los 12 días de reacción de un tono amarillo traslucido que se intensificó ligeramente en los días siguientes. La fotografía de la solución que se muestra en el espectro es a los 45 días de síntesis. Es importante mencionar que a los 34 días se observó la formación de precipitado, en forma de partículas finas, con el aumento de intensidad de la banda de RPS, indicando que el polielectrolito no logró estabilizar todas las nanopartículas formadas. Los iones de plata aún participaban en el proceso de reducción y, por ende, continuaban en la etapa de nucleación propiciando la formación de AgNPs. La cantidad de polielectrolito no fue suficiente para llevar a cabo la estabilización electroestérica de las nanopartículas, pero aún siguió funcionando como agente reductor de los iones.

Por el lado del experimento 260-AgNPs con pH de 6, los espectros UV-Vis obtenidos diferentes tiempos de reacción se muestran en la Figura 25. En el espectro correspondiente a los 23 días se observó una banda de absorción bastante ancha con 3 máximos no bien definidos, la cual podría deberse a la presencia de nanopartículas con tamaños promedio predominantes, uno de AgNPs muy pequeñas y otro de AgNPs grandes, además la anchura de la banda a mayor longitud de onda indicaría la presencia de algunas AgNPs con morfología no esférica. Sin embargo, a los 26 días los máximos de las bandas comenzaron a unificarse y a los 30 días se ubicó la banda de RPS en 452 nm, con una forma asimétrica. La banda de RPS comenzó a desplazarse a menor longitud de onda mientras se hacía

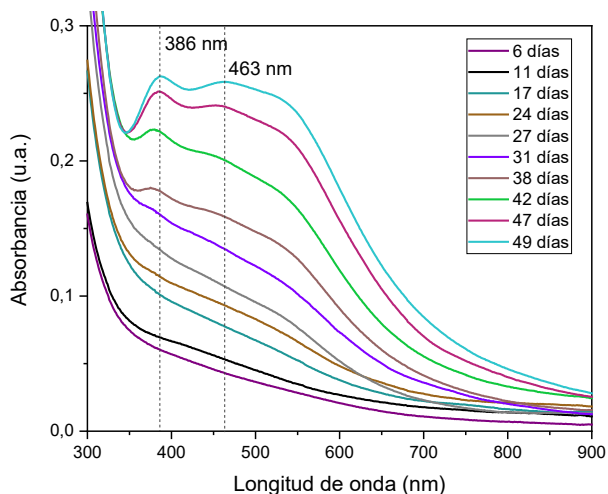
ligeramente más angosta, ubicándose a 446 nm a los 35 días. Finalmente, la banda alcanzó una intensidad máxima en 429 nm a los 63 días, cuyo desplazamiento a menor longitud de onda indica que el tamaño promedio de las AgNPs es menor al predominante en los primeros días. El diámetro estimado es de 68.62 nm, según la ecuación 5 y la tendencia a una banda simétrica indica que la morfología es esférica y la distribución de tamaños es uniforme. Por otro lado, en la micrografía de MET se comprueba la morfología cuasiesférica de las AuNPs y el histograma obtenido con la medición de 75 nanopartículas demuestra que el diámetro promedio es de 18.74 nm.



**Figura 25.** a) Espectros UV-Vis de AgNPs sintetizadas en una solución acuosa con 260 ppm de ácido poli(3-AFB) y pH de 6, b) histograma distribución de tamaños de nanopartícula y micrografía de MET de campo claro a 120 000x c) y 200 000x d).

En la formación de AgNPs de este experimento es probable que la reducción de  $\text{Ag}^+$  a  $\text{Ag}^0$  haya tomado lugar en aproximadamente 20 días, debido a que no se presentó una banda definida de RPS. En dichos días pudieron formarse cúmulos de átomos  $\text{Ag}^0$  que posteriormente nuclearon. Entre los días 23 y 26 de síntesis se observó un tono naranja translucido y dos bandas no bien definidas de mayor intensidad en el espectro de absorción UV-Vis. En estos días existió la presencia mayoritaria de dos tipos de núcleos, uno de ellos se atribuye a la banda más cercana a los 350 nm y se caracterizaría por haber adsorbido un pequeño número de átomos de Ag. Por el contrario, las bandas a partir de 400 nm se deben a núcleos que adsorbieron un mayor número de átomos de Ag, dando paso a AgNPs de mayor tamaño. En los días siguientes, la intensidad del color de la solución se intensificó débilmente, sin embargo, la definición de una sola banda de RPS indicaría que los núcleos empezaron a tener una adsorción uniforme, momento en el que se formaron AgNPs de menor tamaño y comenzaron a predominar en la solución ocasionando el aumento de la intensidad en la banda de RPS.

Un comportamiento similar se presentó en el experimento 100-AgNPs con pH de 7 y una relación 2:1 ( $V_P:V_M$ ), como lo muestran los resultados de espectroscopia UV-Vis. En la Figura 26 se muestran los espectros de la solución a diferentes tiempos de reacción entre el  $\text{AgNO}_3$  y el poli(3-AFB). La banda característica de RPS de AgNPs comenzó a verse claramente entre los días 31 y 38 de reacción, dicha banda es bastante ancha e incluso se aprecia que tiene más de un máximo de absorción, lo cual primero puede deberse a la presencia de NPs en un amplio rango de tamaños. Mientras que, lo segundo probablemente sea ocasionado por la presencia de partículas con morfología anisotrópica. Con el paso de los días, el espectro muestra claramente una banda con su máximo de absorción en 386 nm y otro máximo en 463 nm, la banda más cercana a la región UV luce más angosta mientras la otra es muy ancha e incluso puede tratarse de dos bandas traslapadas. La coloración de la solución comenzó con un tono café translucido a los 27 días de síntesis y ligeramente se acercó al amarillo hasta el día 49, alcanzando una absorción máxima de las bandas de RPS a 386 y 463 nm. A diferencia del caso anterior, en este experimento no se formó una sola banda de absorción, sino que se mantuvieron presentes 3 máximos. Desafortunadamente, no fue posible caracterizar las NPs mediante MET, sin embargo, usando la ecuación 5 se concluyó que los dos tipos de tamaños promedio de nanopartícula para ambas bandas de RPS son 35.08 y 95.14 nm.



**Figura 26.** Espectro UV-Vis de AgNPs preparadas con una solución acuosa del ácido poli(3-AFB) a una concentración de 100 ppm y pH de 7.

El papel del pH en la síntesis de AgNPs puede ser un factor determinante en el tamaño de las AgNPs, en algunos trabajos se menciona que son inversamente proporcionales (Anigol et al., 2017). Como referencia, en la síntesis de AgNPs con ácido cítrico se obtienen nanopartículas en el rango de pH de 6 a 11, además, conforme el pH se vuelve alcalino, hay predisposición a la obtención de AgNPs monodispersas y en forma de nanovarillas (Marciniak et al., 2020). En cuanto a características que se observan sin necesidad de equipos de caracterización, la coloración amarilla translúcida parece ser recurrente cuando las AgNPs son sintetizadas a un pH cercano al neutro (Gontijo et al., 2020).

### 3.8 Formación de AuNPs y AgNPs utilizando el ácido poli(3-AFB)

Sin la adición de agentes reductores o estabilizantes, se lograron obtener AgNPs y AuNPs empleando el polielectrolito ácido poli(3-AFB). De acuerdo con la literatura, es posible sugerir el mecanismo mediante el cual el ácido poli(3-AFB) participa en la reducción de los iones metálicos y en la estabilización electro-estérica de las nanopartículas metálicas.

De acuerdo con la Figura 8 de la sección 2.2 del capítulo Desarrollo experimental, el ácido poli(3-AFB) posee el grupo amida secundaria, el cual, se caracteriza por poseer el átomo de N que presenta un par de electrones libres. Una propuesta del grupo funcional amida como agente reductor de iones de  $Ag^+$  se menciona en la síntesis de AgNPs preparadas con un polielectrolito poli(acrilamida-co-dialildimetilamoniocloruro) y una matriz de silicato N1-(3-trimetoxisililpropil)dietilentriamina (Viswanathan y Ramaraj, 2016). Por otro

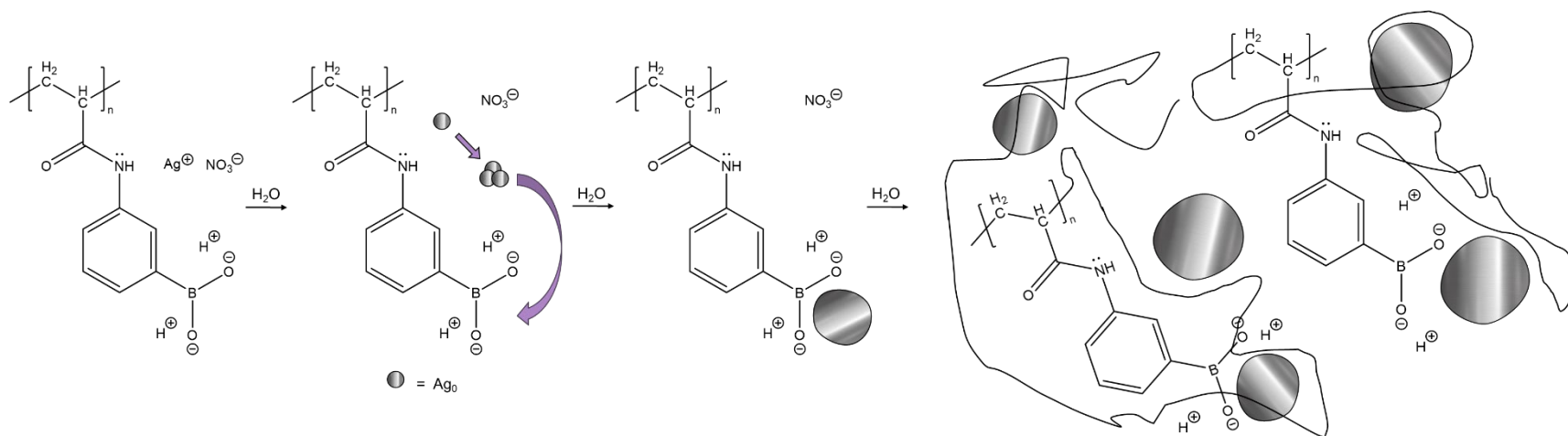
lado, en la síntesis de AuNPs se indica que una amina secundaria tiene mayor capacidad de reducción de los iones  $\text{Au}^{3+}$  que la amina primaria cuando se emplean dímeros y trímeros de polietilenimina ramificada. Incluso, se asegura que un polielectrolito hidrofólicamente modificado puede cumplir el papel de agente reductor y agente estabilizador (Koetz y Kosmella, 2007). Los compuestos empleados como agentes estabilizadores deben cumplir condiciones como solubilidad en diferentes disolventes y buena interacción con el precursor metálico y la superficie metálica. Los polímeros comúnmente usados como agentes estabilizantes son el polietilenglicol (PEG) y la polivinilpirrolidona. Otros tipos de polímeros empleados cumplen la característica de tener una cadena hidrofóbica para interactuar con el metal y grupos hidrofílicos para interactuar con el medio acuoso, por ejemplo, el ácido poli(estirensulfónico) y el ácido poli(2-acrilamido-2-metil-1-propanosulfónico). Mientras que, en nuestro caso, el ácido poli(3-AFB) presenta una cadena alifática y un anillo aromático que son hidrofóbicos, en cambio el grupo amida y el grupo ácido borónico son hidrofílicos.

En las Figuras 27 y 28 se propone un esquema de la formación de AuNPs y AgNPs sintetizadas con el ácido poli(3-AFB) y se describen a continuación. Con la disolución del ácido poli(3-AFB) en agua, sus grupos ácido borónico presentan carga eléctrica por la disociación que sufre, de manera que a lo largo de las cadenas poliméricas el polielectrolito mantiene una carga negativa. Estas cadenas se expanden y el nitrógeno del grupo amida es el encargado de donar electrones para la reducción de los iones de  $\text{Au}^{3+}$  y  $\text{Ag}^+$ . Una vez que se obtiene el átomo metálico, este se une con más átomos metálicos pasando por las etapas de formación de cúmulos, nucleación y crecimiento hasta que es estabilizado eléctricamente por los grupos ácidos del ácido borónico. Conforme varias UCR del polielectrolito interactúan con los iones metálicos y las nanopartículas, estas partes del polielectrolito cambian de una estructura expandida a una compacta, es por ello que envuelven las nanopartículas formadas ejerciendo una estabilización estérica.

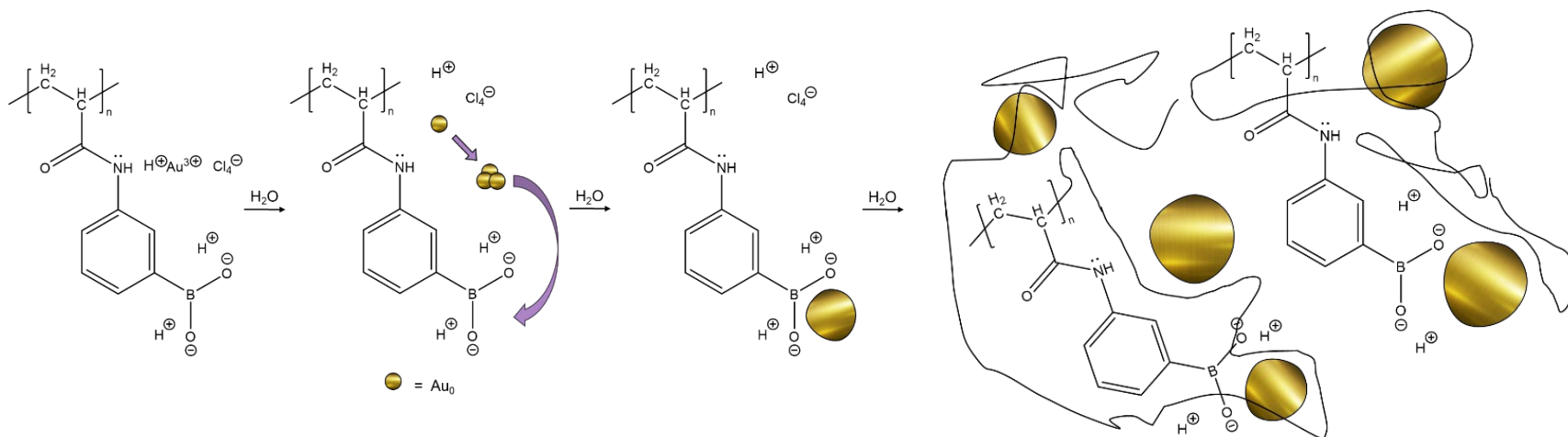
Al comparar la formación de las AuNPs y AgNPs sintetizadas con la misma solución de polielectrolito a 260 ppm, el proceso de reducción de iones metálicos fue más rápido con los iones  $\text{Au}^{3+}$ , a pesar de que necesitaba mayor cantidad de electrones para llegar al estado metálico. La síntesis de AuNPs también presentó una coloración intensa desde los primeros días de síntesis, mientras que las AgNPs presentaron color a partir de 20 días y de un tono translucido. El proceso de formación de nanopartículas fue más largo en la síntesis de AgNPs ya que le tomó más días alcanzar un valor máximo de RPS, es probable que el ácido poli(3-AFB) presente una mayor afinidad por los iones de  $\text{Au}^{3+}$  debido a su carácter ácido. El hecho

de que una mayor concentración de solución de polielectrolito (500 ppm) haya funcionado para la síntesis de AuNPs y que no se hayan obtenido con una baja concentración (100 ppm) refuerza la idea que en este trabajo fue mayor el efecto de la sobresaturación que el del pH de la solución de ácido poli(3-AFB). Por la parte de las AgNPs, la solución con menor concentración es un indicio de que a condiciones llevadas a un extremo de la química verde (pH de 7) se pueden obtener nanopartículas utilizando el polielectrolito. Los experimentos con una concentración de 500 ppm de polielectrolito probablemente no funcionaron en la síntesis de AgNPs porque los iones de  $\text{Ag}^+$  no fueron equiparables a la cantidad de polielectrolito, lo que llevaría al sistema a no alcanzar un nivel de sobresaturación adecuado.





**Figura 27.** Esquema de la formación de AgNPs.



**Figura 28.** Esquema de la formación de AuNPs.

## Conclusiones

- Se obtuvo el polielectrolito ácido poli(3-AFB) mediante una polimerización vía radicales libres del monómero ácido 3-AFB. La estructura molecular del ácido poli(3-AFB) fue confirmada mediante espectroscopía de RMN  $^1\text{H}$  y espectroscopía de absorción IR, donde en ambas técnicas no se encontraron señales de materia prima, es decir, presencia de monómero. Complementando la caracterización del ácido 3-AFB y el ácido poli(3-AFB), mediante espectroscopía UV-Vis se determinaron transiciones electrónicas y efectos del disolvente, así como la determinación del comportamiento frente a la temperatura mediante análisis termogravimétrico.
- Mediante un procedimiento de síntesis verde de AuNPs y AgNPs, el polielectrolito fue capaz de actuar como agente reductor de iones metálicos y también como agente estabilizador de las nanopartículas con diferentes condiciones de reacción. El experimento en el que se utilizó una solución de polielectrolito con una concentración de 260 ppm resultó ser óptimo para la obtención de AuNPs y AgNPs. Las nanopartículas de estos metales nobles presentaron una morfología cuasiesférica y tamaño controlado que se puede atribuir a la lenta evolución de la síntesis coloidal. La obtención de AgNPs y AuNPs toma entre 39 y 63 días utilizando el ácido poli(3-AFB), por lo que este es un agente reductor débil.

## Referencias

- Akash, M. S. H. y Rehman, K. (2020). Ultraviolet-Visible (UV-VIS) Spectroscopy. *Essentials of Pharmaceutical Analysis*, 29-56.
- Akintelu, S. A., Oyebamiji, A. K., Olugbeko, S. C. y Latona, D. F. (2021). Green chemistry approach towards the synthesis of copper nanoparticles and its potential applications as therapeutic agents and environmental control. *Current Research in Green and Sustainable Chemistry*, 4, 100176. doi:10.1016/j.crgsc.2021.100176
- Alay-e-Abbas, S. M., Mahmood, K., Ali, A., Arshad, M. I., Amin, N. y Hasan, M. S. (2020). Chapter 5 - Characterization techniques for bionanocomposites. En *Bionanocomposites* (pp. 105-144). Elsevier.
- Ali, J., Ali, N., Wang, L., Waseem, H. y Pan, G. (2019). Revisiting the mechanistic pathways for bacterial mediated synthesis of noble metal nanoparticles. *Journal of Microbiological Methods*, 159, 18-25. doi:10.1016/j.mimet.2019.02.010
- Alkahtani, S., Hasnain, M. S., Nayak, A. K. y Aminabhavi, T. M. (2020). Chapter 7 - Polysaccharide-based polyelectrolyte complex systems for biomedical uses. En *Tailor-Made Polysaccharides in Biomedical Applications* (pp. 151-174). Academic Press.
- Altinsoy, B. D., Karatoprak, G. Ş. y Ocoşoy, I. (2019). Extracellular directed ag NPs formation and investigation of their antimicrobial and cytotoxic properties. *Saudi Pharm J*, 27(1), 9-16. doi:10.1016/j.jsps.2018.07.013
- Alver, Ö., Kaya, M. F. y Dikmen, G. (2015). Structural characterization, solvent effects on nuclear magnetic shielding tensors, experimental and theoretical DFT studies on the vibrational and NMR spectra of 3-(acrylamido)phenylboronic acid. *Journal of Molecular Structure*, 1102, 285-294. doi:10.1016/j.molstruc.2015.08.045
- Amirjani, A., Firouzi, F. y Haghshenas, D. F. (2020). Predicting the size of silver nanoparticles from their optical properties. *15*, 1077-1082.
- Anigol, L. B., Charantimath, J. S. y Gurubasavaraj, P. M. (2017). Effect of concentration and pH on the size of silver nanoparticles synthesized by green chemistry. *Org. Med. Chem. Int. J*, 3(5), 1-5.
- Annur, S., Santosa, S. J. y Aprilita, N. H. (2018). PH dependence of size control in gold nanoparticles synthesized at room temperature. *Oriental Journal of Chemistry*, 34(5), 2305. doi:10.13005/ojc/340510
- Ashby, M. F., Ferreira, P. J. y Schodek, D. L. (2009). Chapter 6 - Nanomaterials: Classes and Fundamentals. *Nanomaterials, Nanotechnologies and Design*, 177-197.
- Báez-Cruz, R., Baptista, L. A., Ntim, S., Manidurai, P., Espinoza, S., Ramanan, C., Cortes-Huerto, R. y Sulpizi, M. (2021). Role of pH in the synthesis and growth of gold nanoparticles using L-asparagine: a combined experimental and simulation study. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 33(25), 254005. doi:10.1088/1361-648X/abf6e3
- Bao, Z. y Lan, C. Q. (2019). Advances in biosynthesis of noble metal nanoparticles mediated by photosynthetic organisms-A review. *Colloids Surf B Biointerfaces*, 184, 110519. doi:10.1016/j.colsurfb.2019.110519
- Barhoum, A., Rehan, M., Rahier, H., Bechelany, M. y Van Assche, G. (2016). Seed-Mediated Hot-Injection Synthesis of Tiny Ag Nanocrystals on Nanoscale Solid Supports and Reaction Mechanism. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 8(16), 10551-10561. doi:10.1021/acsami.5b10405
- Caldera Villalobos, M., Martins Alho, M., García Serrano, J., Álvarez Romero, G. A. y Herrera González, A. M. (2019). Colloidal synthesis of Au nanoparticles using polyelectrolytes with 1,3,4-thiadiazole as reducing agents. *Journal of Applied Polymer Science*, 136(29), 47790. doi:10.1002/app.47790

- Chen, Q. Y., Lu, R. C., Zhu, Y. C. y Wang, Y. H. (2022). Metal recovery and electricity generation from wastewater treatment: the state of the art. *Processes*, 11(1), 88. doi:10.3390/pr11010088
- El-Azazy, M. (2018). Introductory Chapter: Infrared Spectroscopy - A Synopsis of the Fundamentals and Applications. *Infrared Spectroscopy - Principles, Advances, and Applications*, 1-10. doi:10.5772/intechopen.82210
- Faraldos, M. y Goberna, C. (2002). Técnicas de Análisis Y Caracterización de Materiales.
- Fu, X., Cai, J., Zhang, X., Li, W. D., Ge, H. y Hu, Y. (2018). Top-down fabrication of shape-controlled, monodisperse nanoparticles for biomedical applications. *Adv Drug Deliv Rev*, 132, 169-187. doi:10.1016/j.addr.2018.07.006
- García-Serrano, J., Herrera, A. M. y Ocampo-Fernández, M. (2011). Synthesis of Ag Particles Using an Ion-Exchange Polymer with Phosphonic Acid Groups. En *Materials Science Forum*, 691, (pp. 113-118). Trans Tech Publications Ltd. doi:10.4028/www.scientific.net/MSF.691.113
- García-Serrano, J., Pal, U., Herrera, A. M., Salas, P. y Ángeles-Chávez, C. (2008). One-Step "Green" Synthesis and Stabilization of Au and Ag Nanoparticles Using Ionic Polymers. *Chemistry of Materials*, 20(16), 5146-5153. doi:10.1021/cm703201d
- García-Serrano, J., Rodríguez-Cisneros, C. B. y Hernández-Rodríguez, Y. M. (2023). Green synthesis of polymer stabilized polyhedral Au, Au-Ag and Au-Cu nanoparticles and their catalytic activity for the reduction of 2-nitrophenol. *Chemical Papers*, 77(9), 5079-5090. doi:10.1007/s11696-023-02845-w
- Gontijo, L. A. P., Raphael, E., Ferrari, D. P. S., Ferrari, J. L., Lyon, J. P. y Schiavon, M. A. (2020). pH effect on the synthesis of different size silver nanoparticles evaluated by DLS and their size-dependent antimicrobial activity. *Matéria (Rio de Janeiro)*, 25.
- Gustafsson, O., Gustafsson, S., Manukyan, L. y Mihranyan, A. (2018). Significance of Brownian Motion for Nanoparticle and Virus Capture in Nanocellulose-Based Filter Paper. *Membranes*, 8(4), 90. doi:10.3390/membranes8040090
- Herrera González, A. M., Caldera Villalobos, M., García-Serrano, J. y 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*, 19(4), 330-339. doi:10.1080/15685551.2016.1152543
- Hess, M., Jones, R. G., Kahovec, J., Kitayama, T., Kratochvíl, P., Kubisa, P., Mormann, W., Stepto, R. F. T., Tabak, D., Vohlídal, J. y Wilks, E. S. (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
- Huang, X. y El-Sayed, M. A. (2010). Gold nanoparticles: Optical properties and implementations in cancer diagnosis and photothermal therapy. *Journal of Advanced Research*, 1(1), 13-28. doi:10.1016/j.jare.2010.02.002
- Jayeoye, T. J., Eze, F. N., Singh, S., Olatunde, O. O., Benjakul, S. y Rujiralai, T. (2021). Synthesis of gold nanoparticles/polyaniline boronic acid/sodium alginate aqueous nanocomposite based on chemical oxidative polymerization for biological applications. *International Journal of Biological Macromolecules*, 179, 196-205. doi:10.1016/j.ijbiomac.2021.02.199
- Jayeoye, T. J., Nwabor, O. F. y Rujiralai, T. (2020). Synthesis of highly stable and dispersed silver nanoparticles/poly(vinyl alcohol-co-ethylene glycol)/poly(3-aminophenyl boronic acid) nanocomposite: Characterization and antibacterial, hemolytic and cytotoxicity studies. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 89, 288-300. doi:10.1016/j.jiec.2020.05.025
- Jayeoye, T. J. y Rujiralai, T. (2020). Green, in situ fabrication of silver/poly (3-aminophenyl boronic acid)/sodium alginate nanogel and hydrogen peroxide sensing capacity. *Carbohydrate polymers*, 246, 116657. doi:10.1016/j.carbpol.2020.116657

- Jun, Y. S., Zhu, Y., Wang, Y., Ghim, D., Wu, X., Kim, D. y Jung, H. (2022). Classical and Nonclassical Nucleation and Growth Mechanisms for Nanoparticle Formation. *Annual Review of Physical Chemistry*, 73(1), 453-477. doi:10.1146/annurev-physchem-082720-100947
- Khlebtsov, N. G. (2008). Determination of size and concentration of gold nanoparticles from extinction spectra. *Analytical chemistry*, 80(17), 6620-6625.
- Koetz, J. y Kosmella, S. (2007). *Nanoparticles and Polyelectrolytes*. Springer Berlin Heidelberg.
- Kolman, K., Poggi, G., Baglioni, M., Chelazzi, D., Baglioni, P., Persson, M., Holmberg, K., Bordes, R. (2022). pH-Controlled assembly of polyelectrolyte layers on silica nanoparticles in concentrated suspension. *Journal of Colloid and Interface Science*, 615, 265-272. doi:10.1016/j.jcis.2022.01.120
- LaMer, V. K. y Dinegar, R. H. (1950). Theory, Production and Mechanism of Formation of Monodispersed Hydrosols. *Journal of the American Chemical Society*, 72(11), 4847-4854. doi:10.1021/ja01167a001
- Lankalapalli, S. y Kolapalli, V. R. M. (2009). Polyelectrolyte Complexes: A Review of their Applicability in Drug Delivery Technology. *Indian Journal of Pharmaceutical Sciences*, 71(5), 481-487. doi:10.4103/0250-474x.58165
- Laschewsky, A. (2012). Recent trends in the synthesis of polyelectrolytes. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 17(2), 56-63. doi:10.1016/j.cocis.2011.08.001
- Li, Z., You, S., Mao, R., Xiang, Y., Cai, E., Deng, H., Shen, J. y Qi, X. (2022). Architecting polyelectrolyte hydrogels with Cu-assisted polydopamine nanoparticles for photothermal antibacterial therapy. *Materials Today Bio*, 15, 100264. doi:10.1016/j.mtbio.2022.100264
- Lifshitz, I. M. y Slyozov, V. V. (1961). The kinetics of precipitation from supersaturated solid solutions. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 19(1), 35-50. doi:10.1016/0022-3697(61)90054-3
- Marciniak, L., Nowak, M., Trojanowska, A., Tylkowski, B. y Jastrzab, R. (2020). The Effect of pH on the Size of Silver Nanoparticles Obtained in the Reduction Reaction with Citric and Malic Acids. *Materials*, 13(23), 5444. doi:10.3390/ma13235444
- Minelli, C. (2004). Bottom-up approaches for organizing nanoparticles with polymers.). doi:10.5075/epfl-thesis-309
- Nasrollahzadeh, M., Atarod, M., Sajjadi, M., Sajadi, S. M. y Issaabadi, Z. (2019). Chapter 6 - Plant-Mediated Green Synthesis of Nanostructures: Mechanisms, Characterization, and Applications. *Interface Science and Technology*, 28, 199-322.
- Odian, G. (2004). *Principles of polymerization*: John Wiley & Sons.
- Pavia, D. L., Lampman, G. M., Kriz, G. S. y Vyvyan, J. R. (2014). *Introduction to spectroscopy*.
- Phan, H. T. y Haes, A. J. (2019). What Does Nanoparticle Stability Mean?. *The Journal of Physical Chemistry C*, 123(27), 16495-16507. doi:10.1021/acs.jpcc.9b00913
- Philippe, A. P. (2018). Brownian motion. *Undergraduate lecture notes in physics*.
- Piñeiro, Y., Rivas, J. y López-Quintela, M. A. (2014). Chapter 4 - The Emergence of Quantum Confinement in Atomic Quantum Clusters. *Colloidal Foundations of Nanoscience* (pp. 81-105).
- Polte, J. (2015). Fundamental growth principles of colloidal metal nanoparticles – a new perspective. *CrystEngComm*, 17(36), 6809-6830. doi:10.1039/C5CE01014D
- Ramírez-Ayala, M. F., Herrera-González, A. M., Trejo-Carbajal, N., Guerrero, A. L., Vargas-Ramírez, M. y García-Serrano, J. (2022). One-step synthesis and stabilization of Au, Ag and Au-Ag nanoparticles with an ion-exchange polymer contained amide and carboxylic acid functional groups. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 647, 129069. doi:10.1016/j.colsurfa.2022.129069

- Schmid, G. y Fenske, D. (2010). Metal clusters and nanoparticles INTRODUCTION. *Philosophical transactions. Series A, Mathematical, physical, and engineering sciences*, 368(1915), 1207-1210. doi:10.1098/rsta.2009.0281
- Syrek, K., Grudzień, J., Sennik-Kubiec, A., Brudzisz, A. y Sulka, G. D. (2019). Anodic Titanium Oxide Layers Modified with Gold, Silver, and Copper Nanoparticles. *Journal of Nanomaterials*, 2019, 9208734. doi:10.1155/2019/9208734
- Tavares, M. I. B. (2017). Solid State NMR. *Spectroscopic Analyses-Developments and Applications*. IntechOpen.
- Thanh, N. T., Maclean, N. y Mahiddine, S. (2014). Mechanisms of Nucleation and Growth of Nanoparticles in Solution. *Chemical Reviews*, 114(15), 7610-7630. doi:10.1021/cr400544s
- Varghese, S. A., Rangappa, S. M., Siengchin, S. y Parameswaranpillai, J. (2020). Natural polymers and the hydrogels prepared from them. *Hydrogels based on natural polymers*, 17-47.
- Villaverde-Cantizano, G., Laurenti, M., Rubio-Retama, J. y Contreras-Cáceres, R. (2021). Reducing Agents in Colloidal Nanoparticle Synthesis – an Introduction.
- Viswanatha, R. y Sarma, D. D. (2007). Growth of Nanocrystals in Solution. *Nanomaterials Chemistry: recent developments and new directions*, 139-170.
- Viswanathan, P. y Ramaraj, R. (2016). Polyelectrolyte assisted synthesis and enhanced catalysis of silver nanoparticles: Electrocatalytic reduction of hydrogen peroxide and catalytic reduction of 4-nitroaniline. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 424, 128-134.
- Wang, T., Shen, C., Yu, G. y Chen, X. (2021). Metal ions immobilized on polymer ionic liquid as novel efficient and facile recycled catalyst for glycolysis of PET. *Polymer Degradation and Stability*, 194, 109751. doi:https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2021.109751
- Wang, Z., Shang, K., Dong, J., Cheng, Z. y Ai, S. (2012). Electrochemical immunoassay for subgroup J of avian leukosis viruses using a glassy carbon electrode modified with a film of poly (3-thiophene boronic acid), gold nanoparticles, graphene and immobilized antibody. *Microchimica Acta*, 179(3), 227-234. doi:10.1007/s00604-012-0874-6
- Yazdani, S., Daneshkhan, A., Diwate, A., Patel, H., Smith, J., Reul, O., Cheng, R., Izadian, A. y Hajrasouliha, A. R. (2021). Model for Gold Nanoparticle Synthesis: Effect of pH and Reaction Time. *ACS Omega*, 6(26), 16847-16853. doi:10.1021/acsomega.1c01418
- Yu, S., Sun, C. J. y Chow, G. M. (2007). 1 - Chemical Synthesis of Nanostructured Particles and Films. *Nanostructured Materials (Second Edition)* (pp. 3-46). William Andrew Publishing.
- Zhang, X., Guan, Y. y Zhang, Y. (2012). Dynamically bonded layer-by-layer films for self-regulated insulin release. *Journal of Materials Chemistry*, 22(32), 16299-16305.
- Zhou, N. y Shi, H. (2019). Chapter 2 - Metal Nanomaterials. *Nano-Inspired Biosensors for Protein Assay with Clinical Applications* (pp. 39-65).