



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias
Extractivas

**“PROPUESTA DE SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS
DE ORO A PARTIR DE Au SÓLIDO, HAuCl₄ Y
DESECHOS ELECTRÓNICOS POR VÍA QUÍMICA.**

T E S I S

PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
INGENIERO QUÍMICO INDUSTRIAL

PRESENTAN:

KENIA AMAIRANY HERNÁNDEZ ZÁRATE

ZAIRA LILIANA SANGUINES VIERA

DIRECTOR DE TESIS

M. EN C. JESÚS ISRAEL GUZMÁN CASTAÑEDA



CIUDAD DE MÉXICO

SEPTIEMBRE 2017

SEP

SECRETARÍA DE
EDUCACIÓN PÚBLICA



Instituto Politécnico Nacional
Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas
DEPARTAMENTO DE EVALUACIÓN Y SEGUIMIENTO ACADÉMICO



"Año del Centenario de la Promulgación de la Constitución Política de los Estados Unidos Mexicanos".
"60 Aniversario del CECyT 14 "Luis Enrique Erro".
"60 Aniversario del Patronato de Obras e Instalaciones".
"50 Aniversario de la COFAA-IPN".
"30 Aniversario de la Unidad Profesional Interdisciplinaria de Biotecnología".

T-061-17

Ciudad de México, 19 de junio del 2017.

A las C. Pasantes:

KENIA AMAIRANY HERNÁNDEZ ZÁRATE
ZAIRA LILIANA SANGUINES VIERA

Boleta:

2011320295
2011320582

Carrera:

IQI
IQI

Generación:


2010-2015
2010-2015

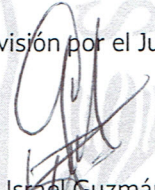
Mediante el presente se hace de su conocimiento que la Subdirección Académica a través de este Departamento autoriza que el **C. M. en C. Jesús Israel Guzmán Castañeda**, sea asesor en el tema que propone usted desarrollar como prueba escrita en la opción **Tesis Colectiva**, con el título y contenido siguiente:

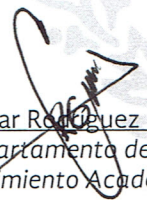
"Propuesta de síntesis de nanopartículas de oro a partir de Au sólido, H₂AuCl₄ y desechos electrónicos por vía química".

Resumen.
Introducción.
Objetivos
Justificación.
I.- Fundamentos.
II.- Técnicas de caracterización.
III.- Desarrollo experimental.
IV.- Resultados.
V.- Análisis y discusión de resultados.
Conclusiones.
Referencias.
Anexos.

Se concede un plazo máximo de un año, a partir de esta fecha, para presentarlo a revisión por el Jurado asignado.


Dra. Julia Liliانا Rodríguez Santillán
Presidenta de la Academia de
Física.


M. en C. Jesús Israel Guzmán Castañeda
Director de Tesis
Ced. Prof. 6314182


Ing. César Rodríguez Guerrero
Jefe del Departamento de Evaluación y
Seguimiento Académico.


Ing. Víctor Manuel Feregrino Hernández
Subdirector Académico

SEP

SECRETARÍA DE
EDUCACIÓN PÚBLICA



Instituto Politécnico Nacional
Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas
DEPARTAMENTO DE EVALUACIÓN Y SEGUIMIENTO ACADÉMICO



"Año del Centenario de la Promulgación de la Constitución Política de los Estados Unidos Mexicanos".
"60 Aniversario del CECyT 14 "Luis Enrique Erro".
"60 Aniversario del Patronato de Obras e Instalaciones".
"50 Aniversario de la COFAA-IPN".
"30 Aniversario de la Unidad Profesional Interdisciplinaria de Biotecnología".

T-061-17

Ciudad de México, 8 de agosto del 2017.

A las C. Pasantes:

KENIA AMAIRANY HERNÁNDEZ ZÁRATE
ZAIRA LILIANA SANGUINES VIERA
PRESENTE

Boleta:	Carrera:	Generación:
2011320295	IQI	2010-2015
2011320582	IQI	2010-2015

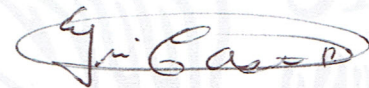
Los suscritos tenemos el agrado de informar a usted, que habiendo procedido a revisar el borrador de la modalidad de titulación correspondiente denominado:

"Propuesta de síntesis de nanopartículas de oro a partir de Au sólido, HAuCl₄ y desechos electrónicos por vía química".

encontramos que el citado Trabajo de **Tesis Colectiva**, reúne los requisitos para autorizar el Examen Profesional y **PROCEDER A SU IMPRESIÓN** según el caso, debiendo tomar en consideración las indicaciones y correcciones que al respecto se le hicieron.


Atentamente
JURADO

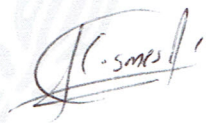

Ing. Karla Jenny Lozano Rojas
Presidenta



M. en B. Yuri Castro Riquelme
Secretario


Dr. Luis-Enrique Camacho Camacho
1er. Vocal


M. en C. Jesús Israel Guzmán Castañeda
2º Vocal


M. en C. Lilita Janet Cosmes López
3er. Vocal

c.c.i.- Expediente
CRG/rcr

AGRADECIMIENTOS

Al Instituto Politécnico Nacional por ser mi alma máter.

A la Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas por ser mi segundo hogar, por brindarme los conocimientos y valores necesarios para convertirme en una gran profesionalista y una mejor persona.

Al área de ciencias de los materiales de la Escuela Superior de Física y Matemáticas, por todo el apoyo y las facilidades otorgadas durante este proyecto.

Con admiración, amor y respeto

Kenia Amairany Hernández Zárate

AGRADECIMIENTOS

Quisiera dar mi más sincero reconocimiento a la ESIQIE, por brindarme 5 años de mi vida, llenos de conocimientos, experiencias, alegrías, enojos, diversión, frustración, triunfos y decepciones, pero, sobre todo, por no dejarme perder el gusto de seguir estudiando esta carrera tan maravillosa “Ing. Químico Industrial”.

Asimismo quisiera reconocer a la vocacional 8 “Narciso Bassols García” porque gracias a ella descubrí que ser “Técnico en plásticos” era la mejor opción para mí, logrando así enriquecerme de conocimiento y encaminarme a decidir mi profesión.

A ESFM especialmente al área de ciencias de los materiales, por todo el apoyo y facilidades otorgadas durante la realización de este proyecto.

Con amor, admiración y respeto Zaira Liliana Sanguines Viera

DEDICATORIA

“Cualesquiera que hayan sido nuestros logros, alguien nos ayudó siempre a alcanzarlos”

Althea Gibson

A Dios, por su infinita gracia y misericordia, por darme la fortaleza para enfrentar el día a día y llenar mi vida de bendiciones.

A mis padres, por ser ese modelo a seguir, por enseñarme a luchar por mis sueños, por darme las herramientas necesarias para enfrentarme a la vida, por siempre estar a mi lado brindándome su calor, cariño y apoyo incondicional.

A mi hermano, por acompañarme en las lágrimas más amargas y en las mejores sonrisas, por su cariño y apoyo, por protegerme y ser mi compañero de vida.

A mi abuelita, por estar siempre ahí, por su amor incondicional, por ser mi ángel en la tierra, por tener la palabra y el abrazo en el momento exacto, por creer en mí y nunca dejarme caer.

A mi abuelito, por quererme tanto, creer en mí e impulsarme a volar.

A mis amigos, pero en especial a Angélica, Zaira, Daniela, Miriam y Oscar por apostar por mí, por ser mi familia en una ciudad extraña, por estar ahí en el momento preciso, por sostenerme cuando se me dificultaba caminar, por los buenos y malos momentos, por todo su cariño, apoyo y comprensión.

A todos mis seres queridos, a los que están y a los que ya no, su amor me ha impulsado a seguir.

A mi asesor, el Dr. Israel, por darme la oportunidad de pertenecer a este proyecto. A la M. en C. Karla Jenny por todo su apoyo, por siempre guiarme e impulsarme a crecer. Al Dr. Enrique Camacho, al M en B. Yuri Castro y a la Dra. Liliana Cosmes por todo el apoyo brindado.

¡Lo hemos logrado, Gracias!

Kenia Amairany Hernández Zárate

DEDICATORIA

***"Piensa en lo lejos que has llegado, no en lo que te falta por recorrer.
Quizá no estás donde quieras estar, pero tampoco estás donde estabas antes"***

Rick Warren

Primeramente, doy gracias a Dios por darme la fortaleza para afrontar las pruebas que ha puesto en cada etapa de mi vida y por haber puesto en mi camino aquellas personas que han sido mi soporte y compañía a lo largo de este recorrido.

A mis padres por ser el pilar fundamental en todo lo que soy, por todos sus esfuerzos y sacrificios, por sus noches de desvelo, por sus oraciones, por su cariño, por su apoyo incondicional para seguir adelante y lograr mis metas. ¡Los Amo!

A mis hermanos, por compartirme su conocimiento y brindarme risas y distracciones en momentos de estrés.

A mis amigos, quienes me han demostrado por años el valor de nuestra amistad porque tanto en los buenos como en los malos momentos he podido contar con ellos, dispuestos a ayudarme e intentar encontrar soluciones a problemas que parecían imposibles, por alegrarme siempre mis días y dejarme muy buenas experiencias y recuerdos a su lado.

A Luis Alberto S. R., por ser una parte muy importante de mi vida, por apoyarme en las buenas y en las malas, pero sobre todo por su paciencia y amor incondicional.

A Kenia Amairany Hernández Zárate, por aportar sus toques de creatividad a esta Tesis, por ser mi compañera, mi amiga, mi confidente. Gracias por las risas y por caminar junto conmigo en este proyecto.

Quisiera dedicar este trabajo a las personas que ya no se encuentran conmigo, porque a pesar de todo, yo sé que nunca me han abandonado y si estuvieran en este mundo estarían muy orgullosos de mí. ¡Siempre estarán en mi corazón!

Por último, me gustaría agradecer a mis directores de Tesis al Dr. Jesús Guzmán Castañeda y a la M. en C. Karla Jenny Lozano Rojas, así como al Dr. Luis Enrique Camacho Camacho, al M. en B. Yuri Castro Riquelme y a la Dra. Liliana J. Cosmes por toda su ayuda y su dedicación durante este tiempo, sin la cual no hubiera sido posible sacar esta Tesis adelante.

Con amor, admiración y respeto Zaira Liliana Sanguines Viera

ÍNDICE GENERAL

Glosario de abreviaturas y nomenclatura.....	I
Resumen.....	II
Introducción.....	IV
Objetivos.....	VII
Objetivo General.....	VII
Objetivos Particulares.....	VII
Justificación.....	VIII
Hipótesis.....	IX
Alcances y Limitaciones.....	X
Alcance.....	X
Limitaciones.....	X
CAPÍTULO I. FUNDAMENTOS.....	1
1. Nanociencia y Nanotecnología.....	1
1.1 Nanomaterial.....	4
1.1.1 Clasificación.....	4
1.1.2 Características y propiedades.....	7
1.2 Nanopartícula.....	9
1.2.1 Nanopartículas metálicas.....	9
1.2.1.1 Clasificación.....	14
1.2.1.2 Métodos de síntesis para la obtención de nanopartículas metálicas.....	14
1.3 Nanopartículas de oro.....	18
1.3.1 Propiedades fisicoquímicas del oro.....	18
1.3.2 Propiedades y características fisicoquímicas de las AuNPs.....	20
1.3.3 Métodos de obtención de AuNPs.....	22
1.3.3.1 Mecanismo de formación de AuNPs.....	26
1.3.4 Aplicaciones de las AuNPs.....	29
1.4 Desechos Electrónicos.....	30
1.4.1 Definición.....	30
1.4.2 Producción en México.....	30
1.4.3 Sustentabilidad.....	31

CAPÍTULO II. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.....	32
2.1 Espectrofotometría Ultravioleta-Visible (UV-Vis).....	32
2.1.1 Introducción.....	32
2.1.2 Fundamentos teóricos y descripción de la técnica.....	33
2.1.2.1 Aspectos cuantitativos de las mediciones de absorción.....	36
2.1.3 Instrumentación.....	37
2.2 Espectroscopia de Absorción Atómica (AAS).....	38
2.2.1 Espectroscopia de Absorción Atómica en flama.....	38
2.2.1.1 Descripción de la técnica de AAS en flama.....	39
2.2.1.2 Instrumentación para AAS en flama.....	39
2.2.1.3 Análisis cuantitativo en AAS por el método de curva de calibración.....	44
2.3 Microscopía electrónica de Barrido (SEM).....	46
2.3.1 Introducción.....	46
2.3.2 Descripción de la técnica.....	48
2.3.3 Instrumentación.....	49
2.4 Espectrometría de Dispersión de Energía de Rayos X (EDXS).....	54
2.4.1 Introducción.....	54
2.4.2 Fundamentos teóricos y descripción de la técnica.....	54
2.4.3 Análisis cualitativo de EDXS.....	58
CAPÍTULO III. DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	59
3.1 Preparación de soluciones y analitos.....	60
3.1.1 Síntesis del reactivo precursor a partir de oro comercial.....	60
3.1.2 Síntesis de AuNPs.....	61
3.1.2.1 AuNPs a partir de oro comercial.....	61
3.1.2.2 AuNPs a partir del HAuCl ₄ Sigma Aldrich.....	62
3.1.3 Desechos electrónicos como alternativa de materia prima para AuNPs.....	63
3.1.3.1 Análisis de desechos electrónicos por AAS.....	63
3.1.3.1.1 Método de cuantificación por Curva de Calibración.....	64
3.1.3.2 Síntesis del reactivo precursor de AuNPs a partir de desechos electrónicos.....	66
3.1.3.3 Síntesis de AuNPs a partir de desechos electrónicos.....	67
3.2 Caracterización.....	68
3.2.1 EDXS.....	68
3.2.2 UV-Vis.....	68
3.2.3 SEM.....	69
3.2.3.1 Preparación de los sustratos.....	69

3.2.3.2 Depósito de las soluciones de AuNPs y análisis por SEM.....	69
3.2.4 AAS.....	70
CAPÍTULO IV. RESULTADOS.....	72
4.1 EDXS.....	72
4.2 UV-VIS.....	73
4.2.1 Soluciones precursoras.....	73
4.2.2 Soluciones de AuNPs.....	75
4.3 SEM.....	80
4.4 AAS.....	85
4.4.1 Determinación y cuantificación de oro y cobre en desechos electrónicos.....	85
4.4.2 Análisis de los cristales obtenidos para la síntesis de AuNPs a partir de desechos electrónicos.....	88
4.4.3 Determinación de plata en las soluciones sintetizadas a partir de desechos electrónicos.....	90
CAPÍTULO V: ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....	92
5.1 EDXS.....	92
5.2 UV-Vis y SEM.....	92
5.2.1 Soluciones precursoras.....	92
5.2.2 Soluciones de NPs.....	95
5.2.2.1 AuNPs a partir de oro comercial y del H ₂ AuCl ₄ comercial.....	95
5.2.2.2 Soluciones de nanopartículas a partir de desechos electrónicos.....	97
5.3 AAS.....	98
5.3.1 Determinación y cuantificación de oro y cobre en desechos electrónicos.	98
5.3.2 Análisis de los cristales obtenidos como reactivo precursor para la síntesis de AuNPs a partir de desechos electrónicos.....	98
5.3.3 Determinación de plata en las soluciones sintetizadas a partir de desechos electrónicos.....	99
CAPÍTULO VI. CONCLUSIONES	100
Recomendaciones.....	102
ANEXOS.....	104
Anexo 1: Parámetros para la cuantificación de metales por la técnica de AAS.....	104
Anexo 2: Longitudes de onda y energías de rayos X de las series K,L y M.....	105
Anexo 3: Espectro UV-Vis experimental del AgNO ₃	106
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	107

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1	Richard P. Feynman reconocido como el padre de la nanotecnología, 1959.....	3
Figura 1.2	Norio Taniguchi, introduce por primera vez el término Nanotecnología, 1974.....	3
Figura 1.3	Clasificación de nanomateriales: a) 0-D, nanopartículas de Au, b) 1-D, nanoalambres de SnO ₂ , c) 2-D, películas poliméricas y d) 3-D, estructura obtenida por autoensamblaje de nanopartículas de Au.....	6
Figura 1.4	Clasificación de materiales nanoestructurados de acuerdo al número de lados que cae en el rango nanométrico.....	7
Figura 1.5	La nanoquímica como punto intermedio entre la química del estado sólido y la química molecular.....	10
Figura 1.6	Modificación de los estados electrónicos desde un átomo metálico aislado hasta el metal sólido (bulk) pasando por las nanopartículas.....	10
Figura 1.7	Número de átomos de superficie respecto al número total de átomos, para AuNPs con estructura FCC y distancia interatómica de 0.288nm.....	11
Figura 1.8	Ilustración esquemática de la resonancia del plasmón de superficie.....	12
Figura 1.9	Esquema de una Nanopartícula en una situación de equilibrio (a) y de no equilibrio (b) al aplicar un campo electromagnético externo, responsable de la producción de la banda de resonancia de superficie plasmónica.....	13
Figura 1.10	Principales áreas de aplicación de las nanopartículas metálicas..	15
Figura 1.11	Métodos de preparación de nanopartículas metálicas.....	16
Figura 1.12	Representación de los tipos de estabilización de nanopartículas metálicas.....	18
Figura 1.13	Tamaño y coloración de las AuNPs.....	22
Figura 1.14	Fases de la formación de nanopartículas metálicas protegidas..	23
Figura 1.15	Proceso de reducción del oro iónico que tiene lugar cuando se añade el agente reductor.....	25
Figura 1.16	Ilustración esquemática del proceso de síntesis de nanopartículas metálicas.....	25
Figura 1.17	Mecanismo de reacción para la formación de AuNPs por el método Turkevich–Frens.....	28
Figura 2.1	Región Ultravioleta Visible.....	33
Figura 2.2	Diagrama esquemático de los componentes más importantes en la técnica de UV-Vis.....	33
Figura 2.3	Esquema del paso de la radiación a través de una celda espectrofotométrica: Atenuación de un haz de radiación paralela antes y después de pasar a través de un medio que tiene un espesor “b” y una concentración “c” de una especie absorbente.....	34

Figura 2.4	Atenuación de un haz de radiación. La flecha más grande en el rayo incidente quiere decir que hay una energía radiante superior que se transmite por la solución.....	35
Figura 2.5	Diagrama esquemático de un espectrofotómetro de haz doble.....	38
Figura 2.6	Diagrama esquemático de un espectrofotómetro de absorción atómica en flama.	40
Figura 2.7	Componentes de una lámpara de cátodo hueco.....	40
Figura 2.8	Sistema nebulizador atomizador de un espectrómetro de absorción atómica.....	41
Figura 2.9	Procesos que ocurren durante la atomización.....	42
Figura 2.10	Regiones en una flama.....	43
Figura 2.11	Representación gráfica de una curva de calibración.....	45
Figura 2.12	Interacción de un haz de electrones con la muestra.....	46
Figura 2.13	Espectro de energía de los electrones emitidos por una muestra.....	47
Figura 2.14	Esquema del funcionamiento de SEM.....	48
Figura 2.15	Esquema básico del microscopio electrónico de barrido.....	49
Figura 2.16	Microscopio electrónico de barrido (SEM).....	53
Figura 2.17	Descripción de las transiciones electrónicas durante el proceso de formación de Rayos-X.....	55
Figura 2.18	Esquema del detector de estado sólido para el análisis de EDXS.....	57
Figura 2.19	Instrumentación básica de la técnica EDXS.....	57
Figura 3.1	Esquema de síntesis de HAuCl_4 a partir de oro comercial.....	61
Figura 3.2	Esquema de síntesis de AuNPs a partir de oro comercial.....	62
Figura 3.3	Síntesis de AuNPs a partir de HAuCl_4 comercial.....	63
Figura 3.4	Preparación de soluciones a partir de desechos electrónicos para su análisis por AAS.....	64
Figura 3.5	Preparación de las muestras de desechos electrónicos para su análisis por AAS.....	65
Figura 3.6	Síntesis del reactivo precursor de AuNPs a partir de desechos electrónicos.....	66
Figura 3.7	Síntesis de AuNPs a partir de desechos electrónicos.....	67
Figura 3.8	Espectrofotómetro UV-Vis Lambda 25, Perkin Elmer.....	68
Figura 3.9	Sustratos utilizados para el depósito de AuNPs para su análisis por SEM.....	69
Figura 3.10	Depósito de la solución de AuNPs en el sustrato.....	69
Figura 3.11	Microscopio Electrónico de Barrido FEI, modelo SIRION.....	70
Figura 3.12	Preparación de la muestra de cristales obtenidos de desechos electrónicos para la cuantificación de Cu y Au por AAS.....	71
Figura 3.13	Espectrofotómetro de Absorción Perkin Elmer, modelo AAnalyst200.....	71
Figura 4.1	Espectro de Dispersión de Energía de Rayos X de la lámina de oro comercial.....	72

Figura 4.2	Coloración de las soluciones precursoras de AuNPs sintetizadas.....	73
Figura 4.3	Espectros UV-Vis de las soluciones precursoras de AuNPs; “a” solución sintetizada a partir de oro comercial; “b” a partir de H _{AuCl} ₄ comercial y “c” a partir de desechos electrónicos.....	74
Figura 4.4	Coloración de las soluciones de AuNPs a partir de oro comercial; a) citrato trisódico a temperatura ambiente, b) citrato trisódico caliente.....	75
Figura 4.5	Coloración de las soluciones de AuNPs a partir de H _{AuCl} ₄ comercial; a) citrato trisódico a temperatura ambiente, b) citrato trisódico caliente.....	75
Figura 4.6	Coloración de las soluciones de AuNPs a partir de desechos electrónicos; a) citrato trisódico a temperatura ambiente, b) citrato trisódico caliente.....	76
Figura 4.7	Espectro UV-Vis de AuNPs sintetizadas a partir de oro comercial; a) con citrato trisódico a temperatura ambiente; b) citrato trisódico caliente.....	77
Figura 4.8	Espectro UV-Vis de AuNPs sintetizadas a partir de H _{AuCl} ₄ comercial a) con citrato trisódico a temperatura ambiente; b) citrato trisódico caliente.....	78
Figura 4.9	Espectro UV-Vis de las soluciones obtenidas a partir de desechos electrónicos; a) con citrato trisódico a temperatura ambiente; b) citrato trisódico caliente.....	79
Figura 4.10	Micrografía por SEM e histograma de la distribución de tamaños de las AuNPs a partir de oro comercial con citrato trisódico a temperatura ambiente.....	80
Figura 4.11	Micrografía por SEM e histograma de la distribución de tamaños de las AuNPs a partir de oro comercial con citrato trisódico caliente.....	81
Figura 4.12	Micrografía por SEM e histograma de la distribución de tamaños de las AuNPs a partir de H _{AuCl} ₄ comercial con citrato trisódico a temperatura ambiente.....	82
Figura 4.13	Micrografía por SEM e histograma de la distribución de tamaños de las AuNPs a partir de H _{AuCl} ₄ comercial con citrato caliente.....	83
Figura 4.14	Micrografía por SEM de la solución de AuNPs sintetizada a partir de desechos electrónicos con citrato trisódico a temperatura ambiente.....	84
Figura 4.15	Micrografía por SEM de la solución de AuNPs sintetizada a partir de desechos electrónicos con citrato trisódico caliente.....	84
Figura 4.16	Curva de calibración para la cuantificación de Cu en el recubrimiento de los pines del microprocesador de computadora.....	87

Figura 4.17	Curva de calibración para la cuantificación de Au en el recubrimiento de los pines del microprocesador de computadora.....	87
Figura 4.18	Cuantificación de Cu de los cristales obtenidos para la síntesis de AuNPs a partir de desechos electrónicos.....	89
Figura 4.19	Cuantificación de Au de los cristales obtenidos para la síntesis de AuNPs a partir de desechos electrónicos.....	90
Figura 5.1	Espectro teórico de H ₂ AuCl ₄ marca Fluka.....	93

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.1	Áreas y sectores vinculados a la Nanotecnología.....	4
Tabla 1.2	Propiedades fisicoquímicas del oro.....	19
Tabla 1.3	Métodos de síntesis de nanopartículas de oro.....	24
Tabla 1.4	Variación del diámetro de las AuNPs en función del volumen de citrato trisódico adicionado.....	26
Tabla 3.1	Propiedades fisicoquímicas del ácido tetracloroáurico y citrato trisódico.....	59
Tabla 4.1	Pesos de los pines registrados al inicio y al final de la disolución en agua regia por 24 horas.....	85
Tabla 4.2	Absorbancias obtenidas por AAS y cuantificación por curva de calibración de Cu y Au en desechos electrónicos.....	86
Tabla 4.3	Absorbancias obtenidas por AAS y cuantificación de Cu y Au del reactivo precursor de AuNPs a partir de desechos electrónicos.....	89
Tabla 4.4	Absorbancias obtenidas por AAS para la detección de Ag de los cristales obtenidos y las soluciones de NPs a partir de desechos electrónicos.....	91

ABREVIATURAS

Abreviatura	Significado
NP	Nanopartícula
NPs	Nanopartículas
AuNPs	Nanopartículas de Oro
AgNPs	Nanopartículas de plata
nm	Nanómetro
mL	Mililitro
M	Molar
mM	Milimolar
UV-Vis	Espectrofotometría Ultravioleta-visible
SEM	Microscopía Electrónica de Barrido
AAS	Espectroscopía de Absorción Atómica.
EDXS	Espectrometría de Dispersión de Energía de Rayos X
Tht	Tetrahidrotiofeno
RPS	Resonancia de plasmones de superficie.
A	Absorbancia
T	Transmitancia
Pa	Pascal
g	Gramo
mg	Miligramo
L	Litro
keV	kilo electronvolt
µm	Micrómetro
u.a	Unidades arbitrarias
C	Concentración
C_L	Concentración leída
C_R	Concentración real
kV	kilo volt

NOMENCLATURA

Fórmula	Compuesto
HNO₃	Ácido nítrico
HCl	Ácido clorhídrico
HAuCl₄	Ácido Tetracloroáurico
Au	Oro
Ne	Neón
Ar	Argón
Cu	Cobre
Ag	Plata
AgNO₃	Nitrato de plata
CuCl₂	Cloruro de cobre

RESUMEN

En recientes publicaciones a nivel internacional, se ha demostrado una amplia gama de aplicaciones que tienen las nanopartículas de oro (AuNPs) en áreas como la medicina, química, ciencias de los materiales, entre otras. Las AuNPs de un tamaño promedio de 60 nm son excelentes catalizadores para la industria química, presentando a su vez una reducción de costos en comparación con otros catalizadores comunes como, por ejemplo, los formados a partir de platino. Por otra parte, en el área de la medicina, las AuNPs de 20 a 30 nm han demostrado grandes bondades para el tratamiento localizado de ciertas enfermedades, siendo una de las más importantes, el cáncer, debido a sus propiedades ópticas y de dispersión que permiten distinguir entre células cancerosas y sanas. La aplicabilidad de estas nanopartículas aún se encuentra en vías de estudio, sin embargo, se tienen buenas expectativas de ellas.

Este trabajo de investigación propone la síntesis de dichas nanopartículas a partir de precursores distintos a un reactivo comercial, para lograr un proceso económico y amigable con el medio ambiente.

Para ello, se sintetizó el reactivo precursor de AuNPs partiendo de una lámina de oro comercial y como alternativa secundaria de metales, desechos electrónicos. Dichas materias primas se disolvieron en agua regia en una relación 1:3, realizando una serie de digestiones hasta la obtención de cristales, a partir de los cuales, se prepararon las soluciones precursoras propuestas para la síntesis de AuNPs.

La síntesis de AuNPs se realizó mediante una reducción utilizando citrato trisódico 17 mM como agente reductor; su obtención se manifestó con un cambio de coloración de amarillo tenue a rojizo. La experimentación se realizó por duplicado modificando la temperatura del agente reductor con la finalidad de evaluar la influencia de la temperatura del reductor en la formación de las nanopartículas.

Los resultados a partir de oro comercial y del reactivo comercial fueron semejantes entre sí, observándose mediante su análisis por espectrofotometría *UV-Vis* y microscopía electrónica de barrido (*SEM*), la presencia de AuNPs con un diámetro promedio aproximadamente de 17 nm.

En las soluciones obtenidas a partir de desechos electrónicos no se detectaron AuNPs, sin embargo, mediante *SEM*, se observaron partículas irregulares de aproximadamente 0.5 μm , posiblemente de plata de acuerdo a la caracterización por *AAS*.

Finalmente, se puede concluir que la vía de síntesis para la obtención de AuNPs a partir de oro comercial fue satisfactoria, puesto que tanto la solución precursora como las soluciones de nanopartículas generaron resultados comparables a los obtenidos a partir del reactivo de referencia, en cuanto a coloración de las soluciones, tamaños y formas. Para el caso de desechos electrónicos, los resultados obtenidos no fueron del todo satisfactorios, sin embargo, se dejan las bases y la posibilidad abierta para lograr dicho objetivo.

INTRODUCCIÓN

En los últimos años, la Nanociencia y la Nanotecnología han ampliado sus fronteras para involucrarse en una gran variedad de áreas y sectores, por ejemplo, Automotriz, Textil, Electrónica, Medicina, Catálisis, entre otros [Guzmán, 2009]; siendo estos dos últimos, los más enfocados en la investigación para incluir éste tipo de tecnología en sus procedimientos, ya que recientemente se ha demostrado las ventajas que esto representa. Un ejemplo claro de la utilidad y versatilidad de la aplicación de materiales a escala nanométrica, es sin lugar a dudas el uso de nanopartículas de oro (AuNPs), que si bien, el oro es un elemento muy especial que ha estado presente en la historia del hombre desde hace más de 7000 años, no ha sido hasta las tres últimas décadas que se ha demostrado que este metal a escala nanométrica exhibe excelentes propiedades físicas, químicas y biológicas, despertado así gran interés y provocando la aparición de nuevas aplicaciones para este metal [Cordón, 2012].

Se han descrito diferentes metodologías para sintetizar nanopartículas, el método utilizado influye en la forma y tamaño de las mismas. En la síntesis de nanopartículas metálicas, se ha dispuesto mucho énfasis en el control de su tamaño, forma, composición, cristalinidad y estructura, puesto que las propiedades intrínsecas de las nanoestructuras metálicas dependen de estas variables.

Las nanopartículas metálicas se pueden preparar por métodos tanto físicos como químicos cada uno con sus ventajas e inconvenientes. Desde el punto de vista de la producción en masa de las nanopartículas metálicas, los procedimientos químicos son más efectivos que los físicos. Además, los métodos químicos son más adecuados para obtener nanopartículas uniformes y pequeñas y esto se logra controlando la agregación de los átomos en el proceso de síntesis. [Friederici, 2013].

Se han reportado diversos métodos químicos para la síntesis de AuNPs; entre los métodos más comunes de síntesis se encuentra la reducción de derivados de oro (III). El método más usado es la reducción con citrato de sodio en medio

acuoso introducido por J. Turkevich en 1951 y perfeccionado por G. Frens en la década de los setenta; es universalmente conocido por el apellido de estos dos científicos, el cual permite obtener nanopartículas de aproximadamente 20 nm [Miranda, 2014]. El proceso de síntesis propuesto por Turkevich está gobernado por un mecanismo termodinámico; esto quiere decir que la alta energía del sistema (en este caso, consecuencia de la temperatura del solvente), el exceso de agente reductor y el extenso tiempo de reacción determinan la formación de AuNPs esféricas, la forma geométrica más estable termodinámicamente [Tancredi, 2011]. Basado en este proceso de síntesis, en 1973 Frens reportó un método para obtener AuNPs de entre 16 y 147 nm, en donde el diámetro promedio del producto de la síntesis depende de la relación de HAuCl_4 y el agente reductor en el medio de reacción, demostrando también que el diámetro de las AuNPs aumenta en medida que se añade menor cantidad de agente reductor (citrato de sodio). En este mismo estudio se detalla que la síntesis de AuNPs mayores a 100 nm utilizando este procedimiento requiere de tiempos de reacción más extensos. Otras referencias indican que con el método de Turkevich-Frens se pueden obtener nanopartículas en un intervalo de 9 a 120 nm con una distribución definida [Miranda, 2014], [Tancredi, 2011].

Otros métodos, un poco menos comunes, utilizan complejos de oro con Tetrahidrotiofeno (tht) y oleilamina, utilizando a su vez, ácido Oleico y Oleilamina como agentes estabilizantes, generando de esta forma AuNPs de entre 3 y 20 nm [Villanueva, 2012]. Diferentes poly(amidoaminas) han sido empleadas para la síntesis de nanopartículas, por ejemplo, se han sintetizado nanopartículas de oro de 1-3 nm [Zanella, 2012]. También se encuentran métodos que usan surfactantes para la síntesis directa de AuNPs con péptidos, que, dependiendo de los reactivos usados, se logran sintetizar AuNPs de entre 8-20 nm, además de métodos asistidos por microondas y por ablación láser [Miranda, 2014]. Por otra parte, se encuentra la síntesis sonoquímica, la cual presenta algunas ventajas como son: la rápida velocidad de reacción y la capacidad para formar nanopartículas de tamaño pequeño. Sin embargo, las nanopartículas obtenidas por este método presentan una amplia distribución de tamaño [Rodríguez, 2007], en general, utilizan

alcoholes y/o tensoactivos para facilitar la reducción del tetracloroaurato (AuCl_4^-), donde estas moléculas orgánicas actúan como generadores de radicales. Algunas veces se añade un polímero adicional como estabilizador. Cabe señalar que la literatura en sonosíntesis de AuNPs es limitada, encontrándose mayor información con respecto a su obtención por otros métodos [González, 2014].

Como se mencionó anteriormente, el método más común es el de Turkevich-Frens, por lo que este trabajo de investigación se basa en ese mismo principio, incorporando a su vez, nuevas vías de síntesis para el reactivo precursor de oro, ya que, aunque aún se encuentra en estudio la aplicabilidad de las AuNPs se consideran con mucho potencial, por lo que generar un método más económico y/o amigable con el ambiente, favorecería el impulso del uso de estos nanomateriales.

OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL

Generar propuestas de síntesis de la solución precursora, utilizando como materia prima una lámina de oro comercial y alternativamente desechos electrónicos para la obtención de AuNPs de tamaño promedio menor a 50 nm por vía química.

Obtención y caracterización de las nanopartículas de oro sintetizadas a partir de las soluciones precursoras preparadas y su comparación con las obtenidas a partir de HAuCl₄ comercial.

OBJETIVOS PARTICULARES

- Preparar las soluciones precursoras para la obtención de AuNPs a partir de oro comercial y desechos electrónicos.
- Síntesis de las AuNPs a partir de las soluciones precursoras preparadas y del reactivo comercial HAuCl₄ (Sigma Aldrich) usando citrato trisódico como agente reductor.
- Caracterizar las AuNPs obtenidas mediante Espectrofotometría UV-VIS y Microscopía Electrónica de Barrido y su respectiva correlación.
- Comparación de las AuNPs obtenidas a partir del reactivo comercial y el sintetizado.
- Cuantificación y determinación del límite de detección del oro contenido en los desechos electrónicos mediante Espectroscopía de Absorción Atómica.
- Determinar la viabilidad de la síntesis de las AuNPs a partir de desechos electrónicos.

JUSTIFICACIÓN

El estudio de la química del oro ha estado en continuo crecimiento en las últimas décadas, dando lugar a un gran número de compuestos de coordinación y organometálicos con una gran diversidad estructural, despertando gran interés debido a las interesantes propiedades estructurales, electrónicas, magnéticas, ópticas y catalíticas de estos materiales.

Pese a que la aplicabilidad de las AuNPs aún se encuentra en vías de estudio, estos nanomateriales prometen poseer las características físico-químicas que les permiten incursionar en una amplia gama de aplicaciones promoviendo e impulsando, de forma general, procesos más económicos, rápidos, selectivos y efectivos en comparación a los métodos convencionales.

Como es bien sabido, las propiedades físico-químicas de las AuNPs dependen de su tamaño y morfología, las cuales a su vez están determinadas por el método de síntesis empleado. Actualmente, la síntesis de AuNPs se limita a una reacción de óxido-reducción entre el HAuCl_4 , (siendo el mejor proveedor de dicho reactivo, la marca Sigma Aldrich) y el citrato trisódico como agente reductor. Sin embargo, la disponibilidad y el costo del reactivo constituyen un inconveniente importante para la síntesis de AuNPs y con ello también se influye en la disponibilidad de estos nanomateriales para su estudio y determinación de todas las aplicaciones en las que, dadas sus bondades, representarían un gran impulso para la obtención de mejores resultados en los diversos procesos implicados. Por ello, encontrar nuevas materias primas para sintetizar el reactivo precursor de AuNPs y así generar métodos de síntesis más económicos y amigables con el ambiente supondría el auge de la aplicabilidad de estos nanomateriales en diversas áreas.

HIPÓTESIS

Siguiendo el procedimiento del método Turkevich-Frens se encontrará una vía más económica y amigable con el ambiente que permita la obtención de nanopartículas con un tamaño promedio menor a los 50 nm. Se proponen dos fuentes de precursor para sintetizar nanopartículas del tamaño requerido (<50 nm).

ALCANCES Y LIMITACIONES

ALCANCE

El presente trabajo experimental evalúa la viabilidad de la síntesis de nanopartículas de oro de un tamaño promedio menor a 50 nm, mediante la preparación de la solución precursora a partir de oro comercial con una composición alta del metal de interés, verificado por medio de un análisis de *EDXS*. Paralelamente se efectúa la síntesis de las nanopartículas de oro a partir del reactivo comercial procedente de la compañía Sigma Aldrich, utilizando, en ambos casos, citrato trisódico como agente reductor para la formación de las AuNPs. El trabajo desarrolla estudios experimentales para la determinación de los parámetros óptimos de síntesis, centrándose únicamente en la obtención de AuNPs sin considerar los efectos de morfología ni estabilización, así como también, se determinan los parámetros para su caracterización; por otra parte, este estudio también evalúa la posibilidad de la obtención de las AuNPs utilizando desechos electrónicos. Los diferentes experimentos se realizan en las instalaciones de ESIQIE, en colaboración con ESFM.

LIMITACIONES

- El trabajo experimental queda limitado a la obtención de las AuNPs utilizando como materias primas para las diferentes vías de síntesis oro comercial, HAuCl_4 en solución al 30% (Sigma Aldrich) y desechos electrónicos obtenidos de microprocesadores de computadoras, así como la preparación de citrato trisódico 17 mM como agente reductor para todas las vías de síntesis.
- La impureza de los desechos electrónicos, así como la cantidad de los mismos, representan las principales limitantes para la síntesis de la solución precursora de AuNPs por esta vía de síntesis.

- La cuantificación del oro contenido en los desechos electrónicos mediante Espectroscopía de Absorción Atómica está limitada a la sensibilidad instrumental.
- La caracterización de las muestras de AuNPs preparadas se limita a las técnicas analíticas de Espectrofotometría *UV-Vis*, *AAS* y *SEM*, de acuerdo a las condiciones establecidas en el apartado 3.2.

CAPÍTULO I

FUNDAMENTOS

Es asombrosa la posibilidad que nos da la Nanotecnología de observar y controlar algo tan diminuto como los átomos. La manipulación de éstos nos conduce a un grado máximo del proceso de construcción de materiales.

Dentro de este capítulo, se detallan los antecedentes históricos de la Nanociencia y la Nanotecnología, asimismo, la descripción de los métodos de obtención de nanoestructuras metálicas. Además, se describen las propiedades fisicoquímicas del oro y sus características cuando se presenta en forma de NPs, así como los métodos de obtención más comunes de AuNPs. Abordando también la investigación a la recuperación de Au contenido en los desechos electrónicos empleados en esta tesis.

1. Nanociencia y Nanotecnología.

Nanociencia y Nanotecnología, ciencia básica y ciencia aplicada respectivamente [Mendoza, 2007], tienen su fundamento en el estudio de los fenómenos ocurridos en la región ubicada entre el dominio de las moléculas y átomos (regido por la mecánica cuántica) y el mundo macroscópico (en el que las propiedades globales de los materiales resultan del comportamiento colectivo de billones de átomos y para el que pueden estudiarse propiedades “promedio”), conocida como nanoescala [Viudez, 2011], cuyo rango abarca de 1 a 100 nm y su estudio constituye un nuevo dominio científico que ha surgido para el diseño, fabricación y aplicación de nanoestructuras o nanomateriales, logrando el entendimiento fundamental de la relación entre las propiedades o fenómenos físicos y químicos y las dimensiones de los materiales [Gutiérrez, 2005].

Revisando la cronología de los hechos, la ciencia de materiales a escala nanométrica, como una rama multidisciplinaria, comienza con el aporte del físico Richard Phillips Feynman (Figura 1.1), reconocido como el padre de la nanotecnología [Rossi, 2013] cuando en 1959 expresó por primera vez la posibilidad de la manipulación mecánica de átomos para realizar la síntesis de compuestos como alternativa a los métodos químicos tradicionales [José, 2013], pronunciando la emblemática frase *“There is plenty of room at the bottom”* (Hay bastante sitio al fondo) e introduciendo también en 1963 el término de Nanociencia dando como resultado el inicio a esta nueva y revolucionaria ciencia; sin embargo, la existencia de estructuras funcionales nanométricas datan desde mucho tiempo atrás, por ejemplo, el oro coloidal es el primer registro que tiene la humanidad de la existencia de un material a esta escala y data del siglo IV ó del siglo V a. C en Egipto y en China [Rico, 2013].

Ahora bien, la Nanociencia es el estudio de los procesos fundamentales que ocurre en las estructuras de un tamaño nanoscópico conocidas como nanoestructuras o nanomateriales [Urbano, 2014]. Esta ciencia tiene como propósito el estudio de las propiedades de la materia a nivel atómico y molecular como son propiedades térmicas, eléctricas, magnéticas, ópticas, químicas, etc. [Guzmán, 2009].

Asimismo, el término “nanotecnología” fue usado por primera vez en 1974 por Norio Taniguchi (Figura 1.2), un investigador de la Universidad de Tokio, quien señalaba así la capacidad de manejar materiales a nivel nanométrico, su definición era, “La nanotecnología consiste principalmente en el procesado, separación, consolidación y deformación de materiales átomo por átomo, molécula por molécula” [Mendoza, 2007]. Hoy en día podemos definir a la nanotecnología como el área de investigación que estudia, diseña y fabrica materiales o sistemas a escalas nanoscópicas y les da alguna aplicación práctica, es decir permite manipular y reconfigurar atómicamente y molecularmente la materia y, por consiguiente, modelar a voluntad sus características y desempeño [Takeuchi, 2009].

En los últimos años, la nanotecnología ha sido impulsada en diversos campos debido a su futuro prometedor. Algunos ejemplos de las aplicaciones están en las defensas de los automóviles, las pinturas y recubrimientos anticorrosivos, así como los que reducen el brillo en los lentes y en el vidrio, los cosméticos y las lociones bloqueadoras del sol, aunque quizá una de las mejores aplicaciones está en el área de la salud, recientes estudios determinan que, mediante el uso de detectores microscópicos, podrán identificarse células cancerosas cuando aún están muy pequeñas y dirigir los tratamientos de manera precisa solo a esas células sin afectar las sanas [Ledesma, 2014]. En la tabla 1.1 se muestran ejemplos de las aplicaciones de la nanotecnología en distintos sectores.

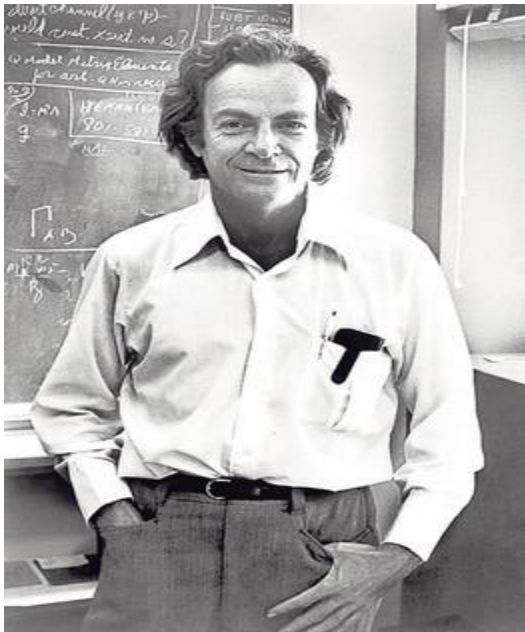


Figura 1.1 Richard P. Feynman reconocido como el padre de la nanotecnología, 1959.



Figura 1.2 Norio Taniguchi, introduce por primera vez el término Nanotecnología, 1974.

Tabla 1.1 Áreas y sectores vinculados a la Nanotecnología [Guzmán, 2009]

ÁREA	PRODUCTOS
Automotriz	Materiales ligeros, pintura anti-rayado, catalizadores, llantas, sensores.
Química	Componentes, adhesivos, fluidos magnéticos, materiales compuestos, plásticos, hules.
Metal mecánica	Protectores y lubricantes de maquinaria, herramientas, equipo industrial y agrícola en general
Electrónica	Pantallas, memorias, diodos láser, fibra óptica, contactos ópticos, filtros, recubiertas conductoras, antiestáticas.
Construcción	Nuevos materiales aislantes, impermeabilizantes, barnices anti-fuego para el tratamiento de madera, pisos, recubrimientos, etc.
Medicina	Sistemas de administración de medicamentos, adhesivos dentales, medios de contraste, sistemas de exámenes y diagnósticos in situ, prótesis, implantes, agentes anti-microbianos.
Textiles	Recubrimientos de telas, ropa inteligente.
Energía	Celdas solares, baterías, pilas.
Cosméticos	Protectores solares, lápices labiales, cremas, pastas de dientes, maquillaje.
Alimentos y bebidas	Empaques, sensores, aditivos, clarifiers.
Domésticos	Diversos productos de limpieza y conservación de vidrio, madera, cerámica, metales.
Deportes	Lentes, goggles, raquetas, palos de golf.

1.1 Nanomaterial.

El término nanomaterial, se refiere a aquellos materiales (cerámicos, metálicos, semiconductores, polímeros o bien combinación de éstos) en los que al menos alguna de sus dimensiones cae en la escala nanométrica, esto es desde 1 nm hasta 100 nm ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m} = 10 \text{ \AA}$) [Almanza, 2011], [Gutiérrez, 2005].

1.1.1 Clasificación.

Los nanomateriales pueden ser clasificados en función del número de dimensiones que caen dentro del rango nanométrico en 0D, 1D y 2D. Así mismo, también se definen los materiales nanoestructurados. [Gutiérrez, 2005], [Valencia, 2013], [Ruiz, 2015]:

- **Nanomateriales 0-D: Tres dimensiones a escala nanométrica.**
Presentan sus tres dimensiones en el rango nanométrico, es por ello que también reciben el nombre (0-D), debido a que ninguna de sus dimensiones se encuentra fuera de la nanoescala, conducen a una clase de sólidos llamados quantum dots (*“puntos cuánticos”*), un ejemplo de esta categoría son las nanopartículas.
- **Nanomateriales 1-D: Dos dimensiones a escala nanométrica.**
Se caracterizan por disponer de dos dimensiones en la nanoescala y únicamente una fuera del rango nanométrico, por ello también suelen ser denominadas como materiales o partículas 1-D, adoptando una forma alargada, la cual, puede medir desde cientos de nanómetros hasta cientos de micrómetros. En esta categoría se encuentran los nanoalambres, nanotubos y nanocintas.
- **Nanomateriales 2-D: Una dimensión a escala nanométrica.**
Son aquellos en los que una única dimensión se encuentra en la nanoescala, por lo que se trata de un material con forma de película delgada, también llamado material 2-D. Un nanomaterial 2-D se define como aquel que puede ser aislado independientemente de la superficie y que consta de láminas suspendidas manteniendo su espesor en el orden de 1 a 100 nm. Un ejemplo significativo son las láminas o copos de grafeno, debido a sus valiosas propiedades que no están presentes en su forma macroscópica.
- **Materiales nanoestructurados.**
Se trata de materiales que poseen una estructura interna o de superficie en escala nanométrica. Entre los diferentes materiales nanoestructurados se presentan los siguientes:
 - *Agregados o aglomerados de nano-objetos:* los nano-objetos se pueden presentar de forma individual, es decir en su forma de partícula primaria,

o en forma de agregados o aglomerados cuyo tamaño es sensiblemente superior a los 100 nm.

- *Nanocomposites*: estos materiales están compuestos en su totalidad o parcialmente por nano-objetos que le confieren propiedades mejoradas o específicas de la dimensión nanométrica. Los nano-objetos son incorporados en una matriz o sobre una superficie con el fin de aportar funcionalidades novedosas como modificar determinadas propiedades mecánicas, magnéticas, térmicas, etc. Como ejemplo se aplican polímeros dopados con nanotubos de carbono en el sector de equipamientos deportivos con el fin de mejorar la resistencia mecánica y reducir el peso de dichos equipamientos.
- *Materiales nanoporosos*: estos materiales poseen poros de tamaño nanométrico. Por ejemplo, los aerogeles de sílice son materiales que presentan excelentes propiedades de aislamiento térmico.

Las figuras 1.3 y 1.4 ejemplifican la clasificación de los materiales nanoestructurados previamente mencionada.

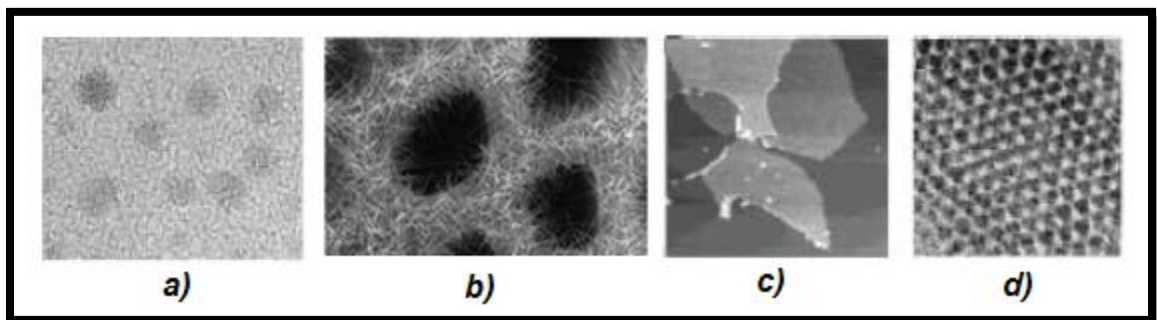


Figura 1.3 Clasificación de nanomateriales: a) 0-D, nanopartículas de Au, b) 1-D, nanoalambres de SnO_2 , c) 2-D, películas poliméricas y d) 3-D, estructura obtenida por autoensamblaje de nanopartículas de Au [Gutiérrez, 2005].

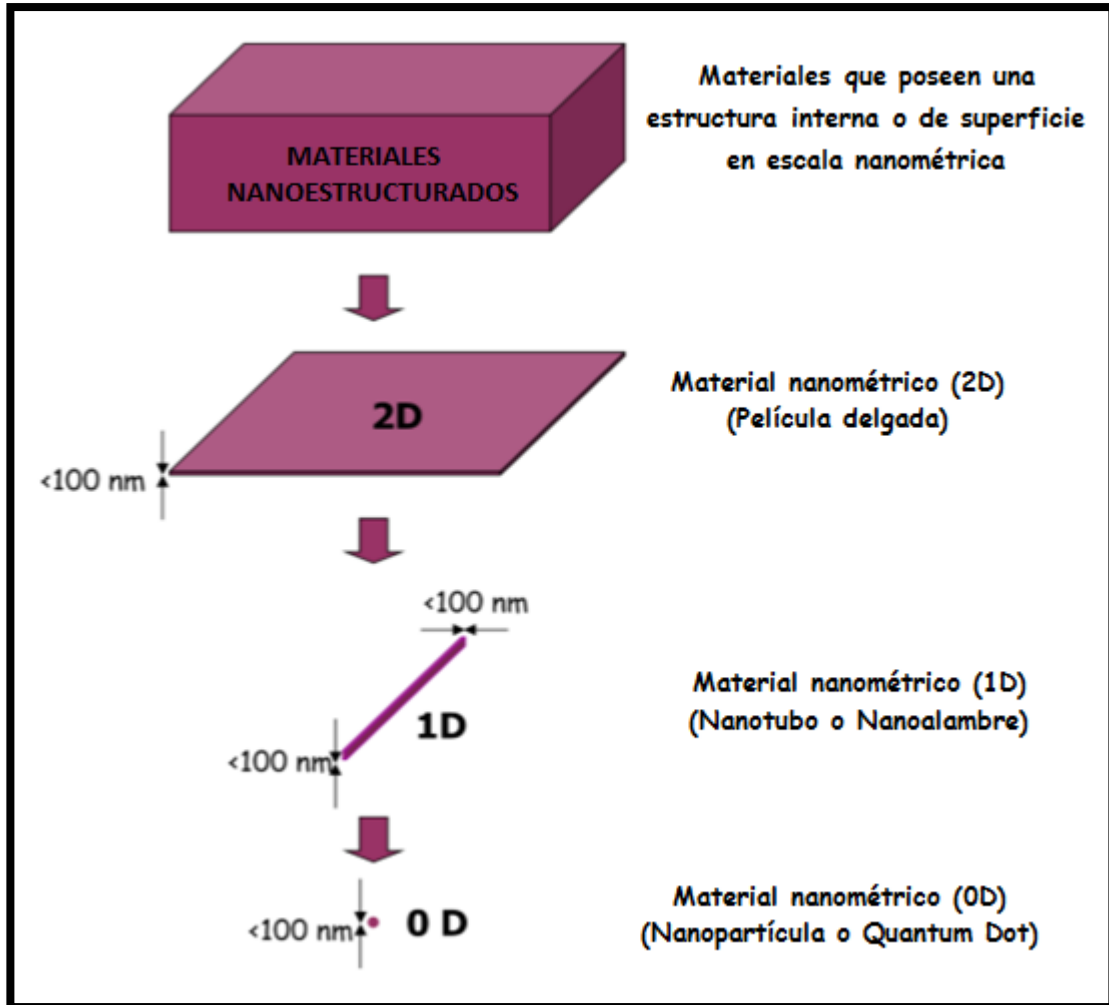


Figura 1.4 Clasificación de materiales nanoestructurados de acuerdo al número de lados que cae en el rango nanométrico.

A medida que la dimensión de las partículas se reduce, sobre todo en el intervalo de 1 a 10 nm los efectos de tamaño y de superficie son cada vez más notables [Gutiérrez, 2005].

1.1.2 Características y propiedades.

Los materiales en la escala de los nanómetros pueden presentar características muy diferentes a los materiales en bulto, o mejor conocidos como “bulk”; es decir, las propiedades de las nanoestructuras se comportan de manera distinta que los elementos a mayor escala, presentando diferencias fisicoquímicas y eléctricas [Rico, 2013]. Por ejemplo, las propiedades ópticas dependen del

tamaño y de la forma de la partícula, así el Au másico es de color amarillento con luz reflejada; sin embargo, láminas muy finas de Au son de color azul, incluso este color cambia a naranja, pasando a través de diversos tonos de morado y rojo cuando el tamaño se reduce por debajo de 3 nm. El medio en el cual las nanopartículas se encuentran dispersas (su propio índice de refracción, o la distancia media entre nanopartículas metálicas vecinas) también influye sobre las propiedades ópticas [Domínguez, 2011].

Muchas de las propiedades de los materiales dependen de cómo se comporten los electrones que se mueven en su interior o de cómo estén ordenados los átomos en la materia. En un material nanométrico, el movimiento de los electrones está muy limitado por las dimensiones del propio material. Además, la proporción de átomos en la superficie con respecto al interior es mucho más alta que en materiales de tamaño mayor. Por consiguiente, si se reducen las dimensiones de un material, se modifican sus propiedades y en consecuencia se pueden diseñar materiales con propiedades específicas [Castillo, 2012].

Entre los efectos de tamaño más importantes se ha determinado el confinamiento de los electrones, y esto en nanopartículas metálicas y semiconductoras, tienen interesantes implicaciones, como es la manifestación de efectos cuánticos en el material y que pueden percibirse a través de sus propiedades magnéticas y/o conducción electrónica, así como de algunas propiedades termodinámicas, como la capacidad calorífica. Es por esto que a éste tipo de partículas se les ha conocido también como puntos cuánticos [Gutiérrez, 2005].

Debido a los efectos de superficie, las partículas con dimensiones nanométricas presentan un incremento de áreas superficiales por unidad de volumen y se incrementa así su energía libre superficial afectando propiedades fisicoquímicas como la temperatura de fusión y la reactividad química. Otro efecto de superficie es la modificación de la absorción óptica y éste se encuentra en función de su composición, tamaño, protectores de superficie entre otros [De la Venta, 2009].

1.2 Nanopartícula.

Las nanopartículas se pueden definir como partículas de cualquier material que tengan todas sus dimensiones dentro de la escala previamente mencionada. Estos materiales presentan propiedades que los distinguen de los materiales a macroescala debido a los efectos del tamaño y de la superficie como, por ejemplo, mayor número de átomos superficiales, la gran energía superficial, el confinamiento espacial y el reducido número de imperfecciones [Viudez, 2011], además que se pueden preparar como sistemas estables, homogéneos y bien caracterizados en forma y tamaño [Miranda, 2014]. Tal y como se puede observar en la figura 1.5 se podría decir que constituyen un puente entre la Química molecular y la Química del estado sólido [Friederici, 2013].

1.2.1 Nanopartículas metálicas.

Las nanopartículas metálicas presentan propiedades físicas y químicas específicas que difieren a las del metal sólido (bulk) del cual se forman. En la figura 1.6 se muestra cómo evolucionan los estados electrónicos desde el átomo metálico hasta el metal sólido pasando por las nanopartículas metálicas. Se puede observar que a nivel nanométrico los estados electrónicos son discretos; por lo tanto, las propiedades físicas de las nanopartículas que dependen de los electrones, como son las ópticas, magnéticas o de conducción, se ven alteradas. Las propiedades físicas muestran una fuerte dependencia con el tamaño, la geometría, la distancia entre las partículas y con la naturaleza de la capa orgánica estabilizadora [Friederici, 2013].

Una de las características más destacables de éste tipo de nanoestructuras, es la gran fracción de átomos que están presentes en su superficie. La figura 1.7 muestra la fracción de átomos de superficie respecto a los átomos de todo el volumen en función del tamaño de la partícula, para NPs con estructura cúbica centrada en las caras (FCC, "*Face Centered Cubic*") y una distancia interatómica de 2.88 Å [De la Venta, 2009]. Cuando el tamaño de las partículas disminuye, hay un incremento enorme en la fracción de átomos superficiales, por lo tanto, en

partículas de pocos nm los efectos de superficie adquieren mucha importancia [Friederici, 2013].

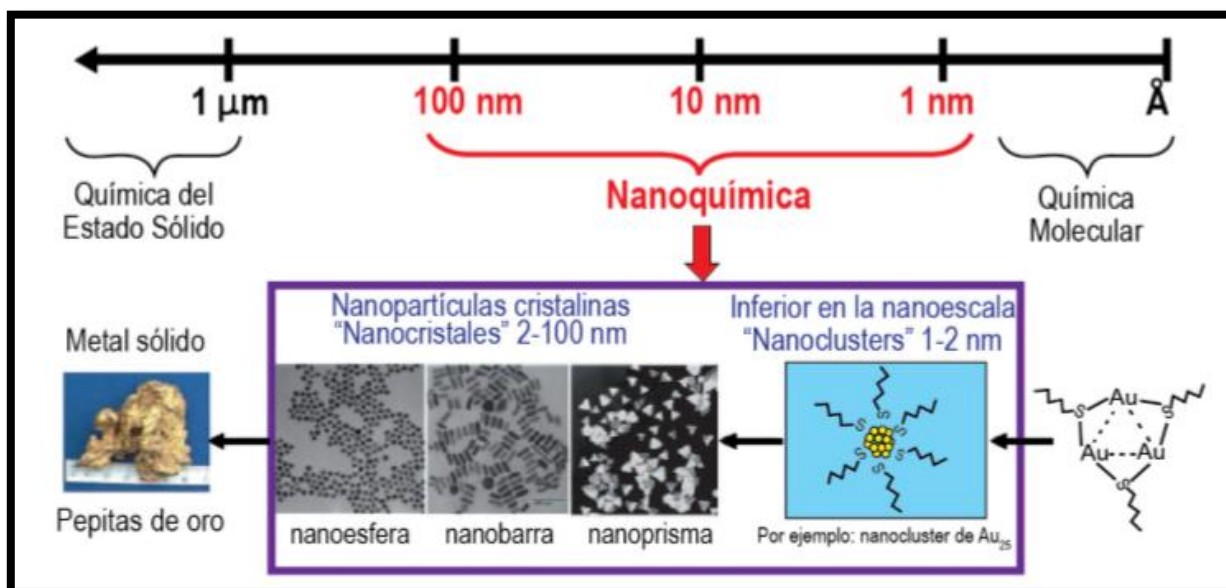


Figura 1.5 La nanoquímica como punto intermedio entre la química del estado sólido y la química molecular [Friederici, 2013].

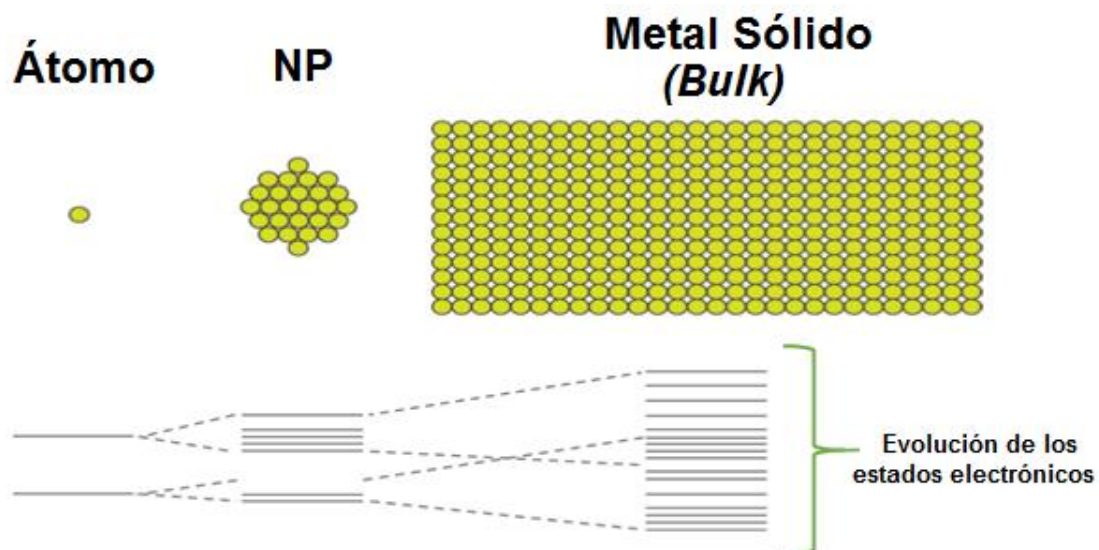


Figura 1.6 Modificación de los estados electrónicos desde un átomo metálico aislado hasta el metal sólido (bulk) pasando por las nanopartículas [Friederici, 2013].

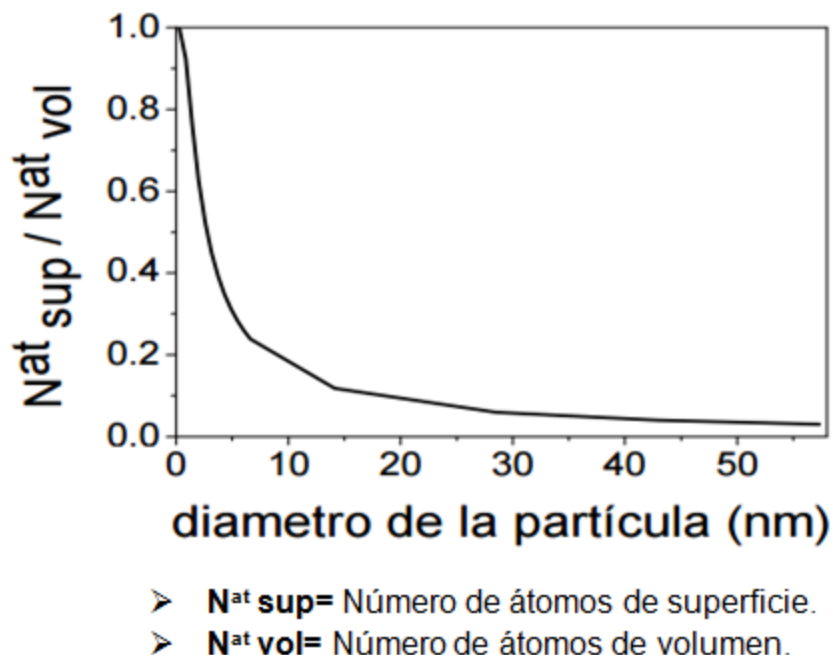


Figura 1.7 Número de átomos de superficie respecto al número total de átomos, para AuNPs con estructura FCC y distancia interatómica de 0.288nm [De la Venta, 2009].

Estos átomos localizados en la superficie tienen diferentes características que los de volumen, al tener menor número de coordinación, es decir, una cantidad mínima de átomos unidos directamente a él y estar expuestos al medio. Además, las propiedades de los átomos de superficie se pueden modificar y ajustar mediante enlaces con otras especies moleculares que pueden alterar la estructura electrónica del material y, por tanto, todas las propiedades físicas que dependen de estos estados electrónicos. En consecuencia, cuando los átomos superficiales representan una fracción no despreciable frente al total del material, las propiedades de este último se pueden ver drásticamente modificadas [De la Venta, 2009].

La principal característica de las nanopartículas metálicas es que contienen un número determinado de electrones libres confinados en un espacio muy pequeño. Esto les da propiedades como la resonancia plasmónica. La resonancia de los plasmones de superficie (SPR, por sus siglas en inglés “*Surface Plasmon*

Resonance”) es la propiedad óptica más destacable de las NPs metálicas (Figura 1.8). Consiste en una oscilación colectiva de los electrones en el interior del material cuando son excitados con luz, como, por ejemplo, en el caso del oro, soluciones de distintos tamaños de nanopartículas presentan colores que van desde el púrpura hasta el marrón [Díaz, 2013].

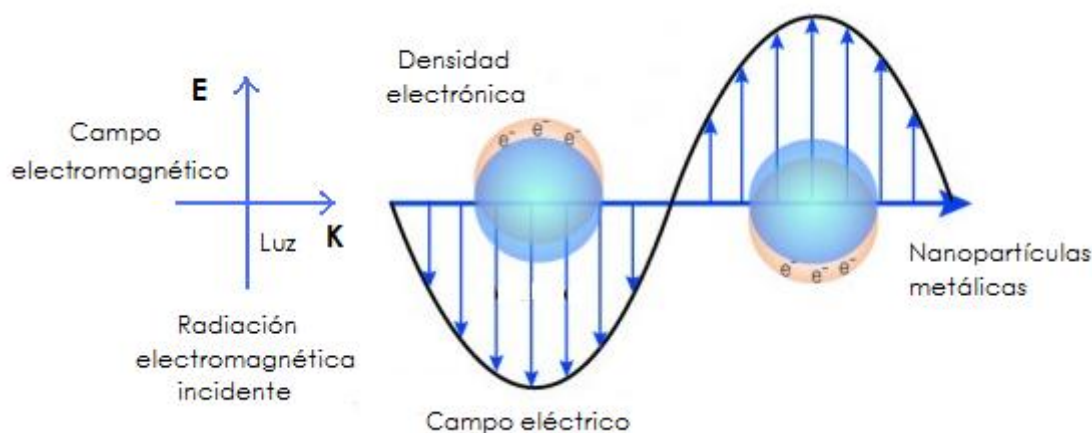


Figura 1.8 Ilustración esquemática de la resonancia del plasmón de superficie [Miranda, 2014].

Cuando una partícula metálica es expuesta a la luz, el campo electromagnético alternante de la luz incidente interactúa con la partícula e induce una oscilación colectiva de los electrones libres del metal (*electrones de la banda de conducción*) con una cierta frecuencia lo que se traduce en la absorción de radiación electromagnética por parte de las nanopartículas en una determinada zona del espectro. Esta oscilación es debida a la diferencia neta de carga que se genera sobre los bordes de las partículas que actúa como una fuerza restauradora [De Lamo Santamaría, 2015]. Este movimiento está amortiguado no sólo por la interacción con los núcleos atómicos, sino también por la superficie de las nanopartículas. En definitiva, el sistema se comporta como un oscilador amortiguado, caracterizado por una frecuencia de resonancia, que para la mayor parte de los metales de transición se encuentra en la región UV-Vis del espectro [Friederici, 2013]. En el caso de partículas de oro relativamente grandes, por encima de 3 nm, la posición de la banda del plasmón se sitúa en torno a 520 nm,

dando a las suspensiones de nanopartículas de oro un color rojo característico. Cuando el rango de tamaños se sitúa entre 1.4-3.2 nm (aproximadamente entre 70 y 800 átomos de oro), la banda sufre un desplazamiento hacia el azul y una abrupta caída en intensidad, que se prolonga hasta el infrarrojo cercano. Cuando el diámetro de la nanopartículas está entre 1.1 y 1.9 nm, la forma escalonada del espectro hace pensar en transiciones discretas a niveles no ocupados de la banda de conducción (efecto cuántico) [Viudez, 2011].

En la figura 1.9 se explica en forma esquemática la producción de la banda de resonancia de superficie plasmónica para el caso de las nanopartículas metálicas.

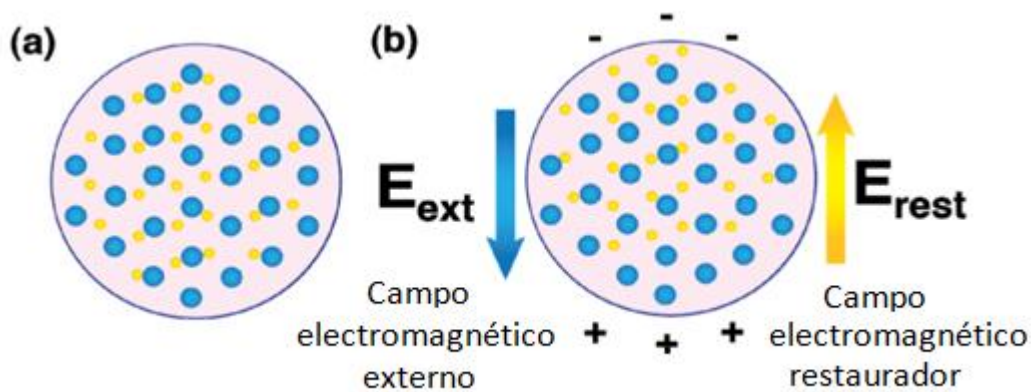


Figura 1.9 Esquema de una Nanopartícula en una situación de equilibrio (a) y de no equilibrio (b) al aplicar un campo electromagnético externo, responsable de la producción de la banda de resonancia de superficie plasmónica [Friederici, 2013].

Además del interés fundamental en el entendimiento de las interacciones físicas a escala nanométrica, la SPR está en la base de muchas aplicaciones tecnológicas. La SPR es muy sensible a cambios en la superficie del metal, en particular a cambios en la función dieléctrica del medio, por lo que se puede usar para la detección de moléculas adsorbidas en la superficie [De la Venta, 2009].

El conocimiento de las propiedades y características de este tipo de materiales ha hecho posible su aplicación en diversas tecnologías como por ejemplo en el área de medicina, la industria textil, catálisis, electrónica e incluso en el cuidado

del medio ambiente por lo que un mejor entendimiento de dichas propiedades permitirá el desarrollo de nuevos métodos de síntesis, así como nuevas y mejores aplicaciones [Gutiérrez, 2005].

Las aplicaciones de las nanopartículas metálicas quedan reflejadas en la figura 1.10. La catálisis es probablemente la aplicación química más importante de éste tipo de materiales, siendo extensivamente estudiada. Las nanopartículas de metales de transición exhiben propiedades catalíticas para muchas reacciones orgánicas con alta actividad y selectividad, utilizándose en solución (catálisis homogénea) o adsorbidas sobre un soporte sólido, como sílica o alúmina (catálisis heterogénea). Su alta eficiencia catalítica se explica en función de su alta reactividad superficie/volumen en comparación con otros sistemas [Friederici, 2013].

1.2.1.1 Clasificación.

Al estar constituidas por núcleos metálicos en la escala nano y por una capa estabilizadora, lo que les permite dispersarse en un solvente apropiado, estas nanopartículas pueden ser clasificadas en función del tipo de solvente en que se dispersan como [Friederici, 2013]:

- **Hidrofílicas:** Son aquellas nanopartículas compatibles con sistemas acuosos.
- **Hidrofóbicas:** Sólo se dispersan en solventes orgánicos.
- **Anfifílicas:** Se pueden dispersar tanto en agua como en solventes orgánicos.

1.2.1.2 Métodos de síntesis para la obtención de nanopartículas metálicas.

Se han descrito diferentes metodologías para sintetizar nanopartículas, el método utilizado influye en la forma y tamaño de las mismas. En la síntesis de nanopartículas metálicas, se ha dispuesto mucho énfasis en el control de su tamaño, forma, composición, cristalinidad y estructura, puesto que las propiedades intrínsecas de las nanoestructuras metálicas dependen de estas variables [Sáenz, 2011].

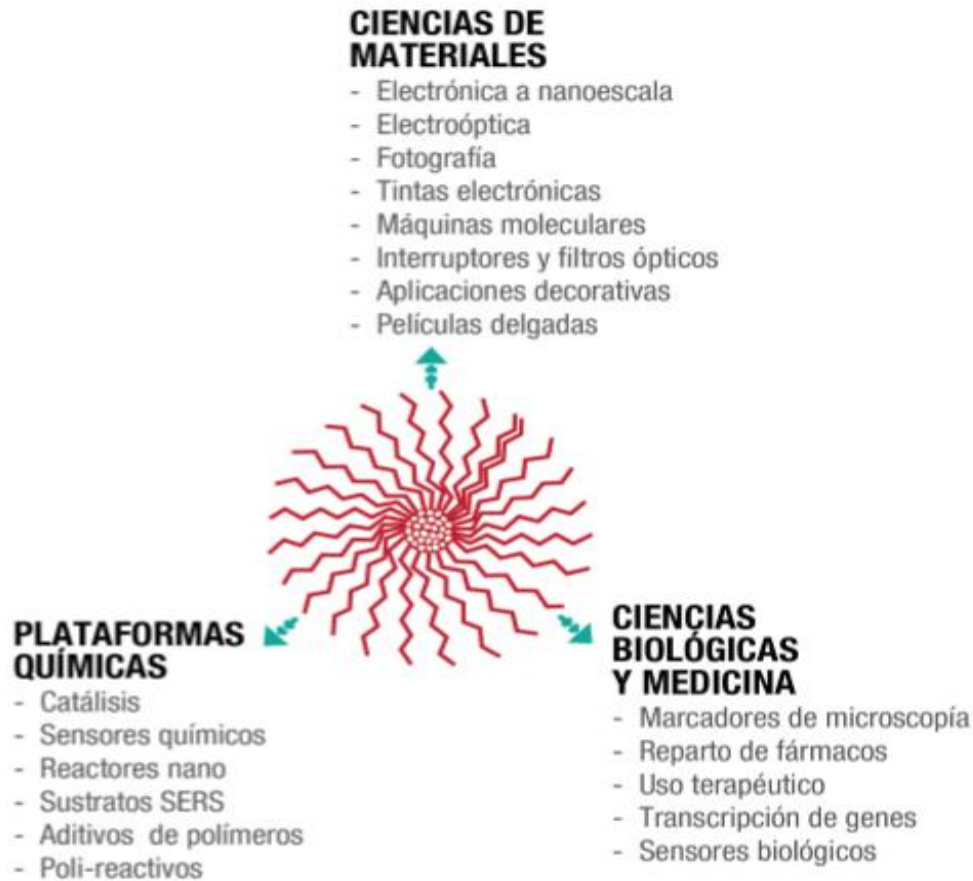


Figura 1.10 Principales áreas de aplicación de las nanopartículas metálicas [Friederici, 2013]

En la fabricación de nanopartículas, un tamaño pequeño no es el único requisito, sino que, para una aplicación práctica, las condiciones del proceso necesitan controlarse de manera que se obtengan nanopartículas con las características siguientes [Viudez, 2011]:

- ✓ Tamaño idéntico de todas las partículas (es decir, obtener muestras monodispersas).
- ✓ Forma o morfología idéntica.
- ✓ Composición química, tanto del núcleo como de la superficie modificada.
- ✓ Estructura cristalina.

- ✓ Ausencia de fenómenos de agregación de forma que, si ocurre la aglomeración, las nanopartículas puedan redispersarse con facilidad.

En relación con este último punto, todas las síntesis de nanopartículas suponen el uso de un agente estabilizante que se asocia con la superficie suministrando carga de estabilidad que permite mantenerlas suspendidas, previniendo su agregación [Viudez, 2011].

Las nanopartículas metálicas se pueden preparar por métodos tanto físicos como químicos, tal como se muestra en la figura 1.11, cada uno con sus ventajas e inconvenientes [Friederici, 2013].

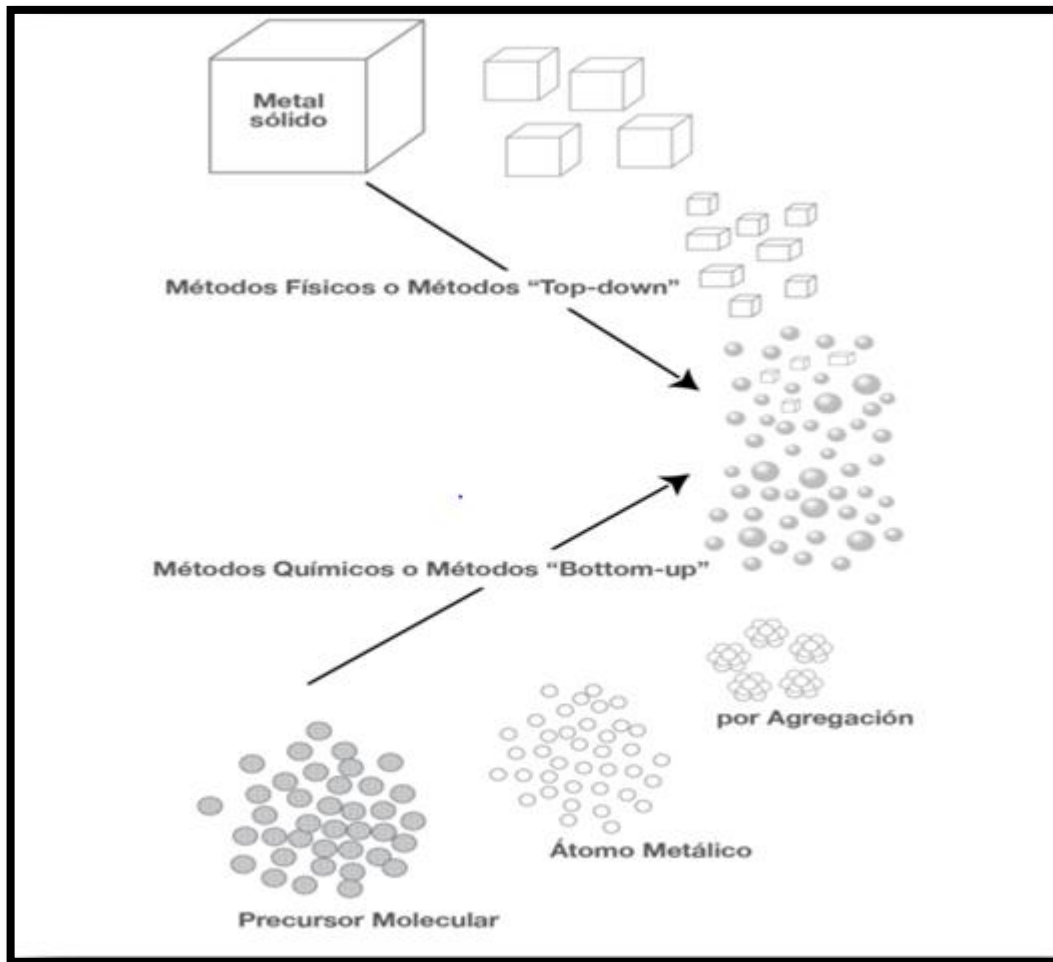


Figura 1.11 Métodos de preparación de nanopartículas metálicas [Friederici, 2013].

Los métodos físicos (top-down) consisten en la subdivisión de los metales sólidos (bulk) para la obtención de las nanopartículas. El mayor inconveniente que presentan es la imperfección de la estructura en la superficie. Además, la distribución de tamaño de partícula es muy amplia y las partículas obtenidas son en general mayores a 10 nm y no son reproducibles [Friederici, 2013]. Existen varios métodos que utilizan la aproximación «de arriba hacia abajo», los más representativos son: La evaporación térmica, el depósito químico en fase vapor (CVD, por sus siglas en inglés “*Chemical Vapor Deposition*”), la preparación de clusters gaseosos, la implantación de iones y la molienda de partículas de tamaño macro o micrométrico, por medio de molinos de alta eficiencia [Zanella, 2012].

Los métodos químicos (bottom-up) consisten en la construcción del nanomaterial átomo por átomo, molécula por molécula o clúster por clúster. En esta aproximación sintética en su vertiente más común, se parte de la reducción de iones metálicos a sus correspondientes átomos, seguido por la agregación controlada de los átomos [Friederici, 2013]. Los métodos más comunes de ésta aproximación “abajo hacia arriba” son método coloidal, reducción fotoquímica y radioquímica, irradiación con microondas, utilización de dendrímeros, síntesis solvotermal y el método sol-gel [Zanella, 2012]. De forma general, la síntesis de nanopartículas metálicas en disolución se lleva a cabo mediante el empleo de los siguientes componentes: i) precursor metálico; ii) agente reductor; iii) agente estabilizante [Alvarenga, 2012].

Desde el punto de vista de la producción en masa de las nanopartículas metálicas, los procedimientos químicos son más efectivos que los físicos. Además, los métodos químicos son más adecuados para obtener nanopartículas uniformes y pequeñas y esto se logra controlando la agregación de los átomos en el proceso de síntesis [Friederici, 2013].

Las partículas de tamaño nanométrico tienen una fuerte tendencia a la aglomeración, debido a las interacciones de van der Waals. Es, por lo tanto, importante desarrollar modos sintéticos por los cuales las partículas puedan ser

estabilizadas, esto es, donde las fuerzas repulsivas puedan proporcionar un equilibrio de atracción entre las partículas. Generalmente se utilizan dos tipos de estabilización para prevenir la aglomeración de las nanopartículas, una es la estabilización electrostática, y la otra es la estabilización estérica por absorción de moléculas o también llamada hidrancia estérica (Figura 1.12). La estabilización electrostática, involucra la creación de una doble capa surgiendo de los iones absorbidos en la superficie y asociados alrededor de la partícula. De esta manera, si el potencial eléctrico asociado con la doble capa es suficientemente alto, la repulsión Coulombica entre las partículas puede prevenir su aglomeración. Por otro lado, la estabilización estérica se puede alcanzar por la absorción de moléculas largas tales como polímeros en la superficie de la partícula. En realidad, las dimensiones de las espirales de los polímeros, son usualmente más grandes que el alcance, sobre el cual la fuerza de atracción entre las partículas coloidales es activa [Pescador, 2006].

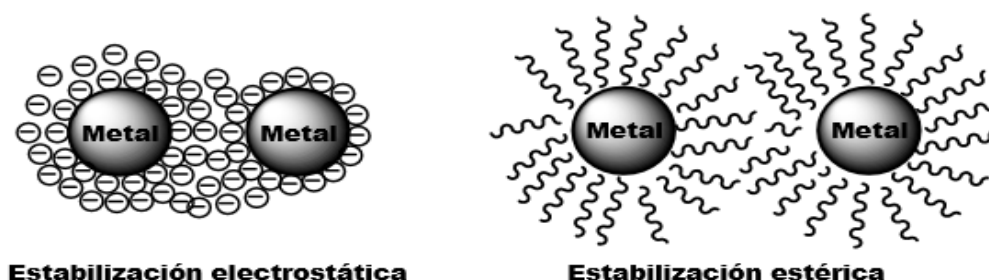


Figura 1.12 Representación de los tipos de estabilización de nanopartículas metálicas [Friederici, 2013].

1.3 Nanopartículas de oro.

1.3.1 Propiedades fisicoquímicas del oro.

El nombre de oro deriva del latín Aurum, por eso su símbolo químico es Au, es el metal precioso por excelencia para la humanidad, fue el primer metal que llamo la atención del hombre, ya que es uno de los pocos que se encuentra en la naturaleza en un estado relativamente puro y resiste la acción del fuego sin ennegrecerse o experimentar ningún tipo de daño [López, 2007].

Entre sus características destaca su elevada densidad, es un metal maleable y dúctil. Es un excelente conductor de calor, así como de electricidad y no le afecta el aire, la humedad ni la mayoría de disolventes [Franco, 2011]. Es químicamente estable y resistente a la oxidación, sin embargo, de sus dos estados de oxidación; +1, +3 el que predomina es +1. Es de un color amarillo brillante porque refleja toda la gama de colores excepto el amarillo que absorbe. El oro puro no se oxida por lo que no se formará ninguna película de óxido sobre él. No es atacado por ácidos fuertes ni siquiera en calentamiento. Sin embargo, es fácilmente soluble en "agua regia" o en mezclas que contengan cloro [López, 2007]. En la tabla 1.2 se resumen algunas de sus propiedades fisicoquímicas.

Tabla 1.2 Propiedades fisicoquímicas del oro [El Oro y el BCV, 2010]

TABLA DE PROPIEDADES DEL ORO	
Propiedades Físicas	Propiedades Químicas
Número Atómico: 79	Peso Atómico: 196.97 gr/mol
Densidad: 19.32 gr/cm ³	Valencia: 1,3
Punto de Fusión: 1.063 °C	Forma Cristalográfica: cúbica central, conteniendo cuatro átomos en vértices.
Punto de Ebullición: 2.970 °C	Configuración Electrónica kernel: Au ⁷⁹ , [Xe] 4f ¹⁴ , 5d ¹⁰ , 6s ¹
Dureza: 2.5-3 (escala de Mohs)	Dieciocho electrones en la penúltima órbita.

Presenta una anomalía muy interesante de periodicidad, respecto a su afinidad electrónica que suele llamarse *aurofilicidad*, el cual describe la tendencia general de los átomos metálicos (incluyendo los de oro) a presentar valencias mayores de lo esperado hacia átomos de Au (I); aparentemente se debe al hecho de que los electrones 5d¹⁰ del oro no actúan como electrones internos "típicos", sino que se mezclan con estados excitados que se encuentran en bajas energías, es decir, se puede considerar la promoción de electrones de la configuración 5d¹⁰ y su participación en el enlace Au (I)-Au (I). Se ha estimado que la energía de interacción entre los dos átomos de Au (I) es aproximadamente de 30 kJmol⁻¹, lo que equivale al orden de magnitud de un enlace de hidrógeno [Miranda, 2014].

1.3.2 Propiedades y características fisicoquímicas de las AuNPs.

Las Nanopartículas de oro (AuNPs), también llamadas coloides de oro [Verma, 2014], exhiben excelentes propiedades físicas, químicas y biológicas, intrínsecas a su tamaño nanométrico y han despertado un gran interés debido a las interesantes propiedades estructurales, electrónicas, magnéticas, ópticas, y catalíticas de estos materiales. Estas propiedades dependen en gran medida de su tamaño y de su forma, los cuales vienen determinados por las condiciones experimentales empleadas en su obtención [Carralero, 2009]. Además, sus diferentes formas y tamaños les permiten ser fácilmente funcionalizadas con una amplia variedad de ligandos como anticuerpos, polímeros, sondas de diagnóstico, fármacos, material genético, etc. [Mateo, 2013].

Las AuNPs son consideradas como coloides de carácter liofóbico, es decir, presentan baja afinidad por el medio dispersante y de acuerdo al tamaño que alcanzan se obtienen principalmente a través de dos metodologías de síntesis agrupadas en dos categorías [Olmedo, 2007]:

- a) Métodos de condensación, en los cuales partículas de tamaños subcoloidales son inducidas a agregarse hasta alcanzar tamaños coloidales.
- b) Métodos de dispersión en los que partículas de tamaños superiores a los coloidales son reducidas de tamaño.

Las suspensiones coloidales corresponden a sistemas físicos compuestos por dos fases, una continua, normalmente fluida y otra dispersa en forma de partículas, las cuales normalmente son de tamaños menores a 100 nm. Las interacciones electrostáticas en estos sistemas juegan un rol muy importante, ya que en general, la carga superficial de las partículas suspendidas en el líquido, forma una doble capa eléctrica alrededor de ellas. La repulsión de las cargas entre partículas vecinas, es lo que finalmente otorga la estabilidad al coloide [Olmedo, 2007].

Uno de los principales cambios del oro a nivel nanométrico es que a esta escala el oro deja de comportarse como diamagnético para presentar un comportamiento de tipo ferromagnético independiente de la temperatura en el intervalo de $-268\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $27\text{ }^{\circ}\text{C}$ y a pesar de lo reducido de su tamaño, por debajo de los 15 nm, las muestras no presentan ningún rastro de superparamagnetismo [De la Venta, 2009].

La peculiaridad de las propiedades ópticas y fototérmicas de las AuNPs proviene de las oscilaciones resonantes de sus electrones libres en presencia de luz (Resonancia localizada de plasmón de superficie), gracias a la cual las nanopartículas pueden radiar o absorber luz que se transforma rápidamente en calor. En efecto, las AuNPs emiten un intenso calor cuando son estimuladas con la frecuencia correcta de luz láser u otra fuente de energía como, por ejemplo, microondas, radiofrecuencia, ultrasonidos, así una colección de pequeñas AuNPs puede calentar localmente un área de mil veces su tamaño, actuando como auténticos “Calefactores nanoscópicos activados por la luz” [Al-Qadi, 2009].

La fluorescencia se ve favorecida para AuNPs de un tamaño entre 0.5 a 3 nm (nanopartículas moleculares), ya que estas presentan propiedades cuánticas del átomo de oro, es decir, los electrones de valencia pueden ser promovidos a niveles energéticos más altos cuando se incide una radiación electromagnética con la energía necesaria para provocar esta promoción ($535 < \lambda < 587\text{ nm}$). El rendimiento cuántico de la fluorescencia aumenta para las nanopartículas moleculares más pequeñas ya que los electrones de valencia tienen más libertad de llevar a cabo transiciones electrónicas, así mismo, también se ve afectado por el número de valencia del átomo metálico [Miranda, 2014].

Como ya se ha mencionado, uno de los aspectos más importantes de las AuNPs es su tamaño ya que este y su forma, delimitan en gran medida las propiedades de éstos nanomateriales. El tamaño de las AuNPs nos proporciona diferentes tonalidades en la coloración de la solución, en la figura 1.13 se puede observar que las partículas más grandes tienen una tonalidad más suave,

mientras que las partículas de menor tamaño cambian su tonalidad [Fernández, 2006].

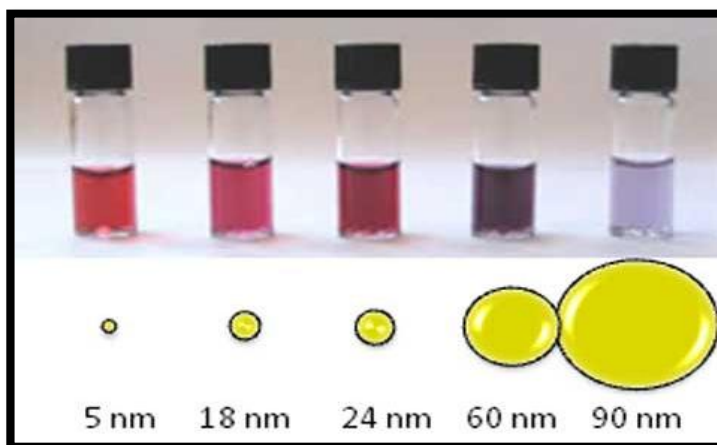


Figura 1.13 Tamaño y coloración de las AuNPs [González, 2016].

Uno de los problemas asociados a las nanopartículas de oro es la elevada tendencia que presentan a flocular en presencia de electrolitos. Por tanto, es necesario tomar las precauciones necesarias en su preparación, con el fin de evitar la formación de agregados o su precipitación [Carralero, 2009].

1.3.3 Métodos de obtención de AuNPs.

Las AuNPs pueden prepararse por métodos tanto “Top-down” (físicos) como “Bottom-up” (químicos). Para procedimientos tipo Top-down, el oro en estado sólido es sistemáticamente subdividido hasta generar las AuNPs con las dimensiones deseadas [Friederici, 2013]. En este caso, la formación de la nanopartícula sigue un patrón, sin embargo, tienen la desventaja de ser poco efectivos para el control del tamaño, forma, estructura y composición [Pescador, 2006].

En contraste, en los procedimientos tipo Bottom-up, interviene una reducción química o biológica de una sal de oro en medio acuoso u orgánico y generalmente utiliza un agente estabilizante o protector el cual se une a la superficie de las nanopartículas aumentando su estabilidad y neutralización las fuerzas electrostáticas [Carralero, 2009]. Se pueden establecer analogías entre estos procesos y las reacciones en cadena, con sus bien conocidas fases de iniciación,

propagación y terminación [Kaifer, 2011] tal y como se ejemplifica en la figura 1.14.

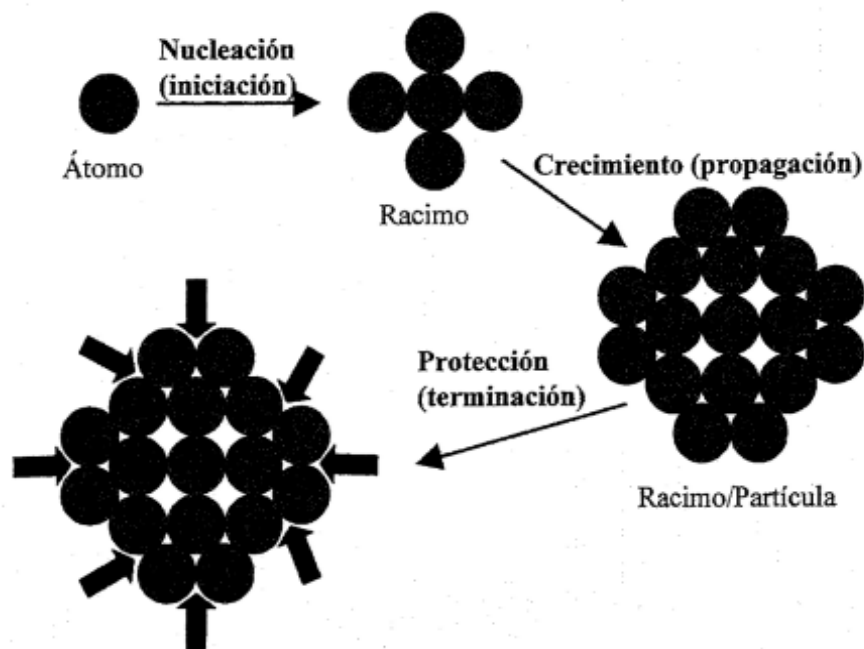


Figura 1.14 Fases de la formación de nanopartículas metálicas protegidas [Kaifer, 2011].

Se han reportado diversos métodos químicos para la síntesis de AuNPs. Entre los métodos más comunes de síntesis se encuentra la reducción de derivados de oro (III), así mismo, se han empleado una gran variedad de agentes estabilizantes siendo el más utilizado, probablemente debido a su sencillez y buenos resultados, el citrato trisódico [Carralero, 2009]. Sin embargo, en cualquier caso, el tamaño de las partículas metálicas resultantes refleja la complejidad de su cinética de formación y depende previsiblemente de factores como la temperatura de reacción, las concentraciones del precursor metálico (complejo o sal), agente reductor y/o estabilizador, e incluso de las velocidades de adición de los diferentes reactivos al medio de reacción [Kaifer, 2011]. Algunos de los métodos más utilizados para la formación de AuNPs se muestran en la tabla 1.3.

Tabla 1.3 Métodos de síntesis de nanopartículas de oro [Miranda, 2014].

Método de síntesis	Precursor/Agente reductor	Mecanismo de formación
Reducción de Au(III)	HAuCl ₄ / Citrato de sodio	Reducción en presencia de un agente estabilizador, que al adsorberse químicamente evita el crecimiento excesivo. Se obtiene una suspensión estable de partículas coloidales.
Métodos con surfactantes para síntesis directa de AuNP-Péptidos	Au(III)/ CTAB, TTTAB, NaBH ₄ , DDBA,	El surfactante forma micelas que estabilizan las AuNP.
Síntesis asistida por microondas	HAuCl ₄ / Hidrazina	Irradiación de micelas con microondas. Existe un calentamiento uniforme del medio para producir NP con una distribución de tamaño estrecha.
Síntesis sonoquímica	Au(III)/ Radical H	Generación de radicales de H y OH. Los radicales H se usan como agente reductor.
Ablación por láser	Au(III)	Las AuNP se forman a partir de la irradiación con láser (532 nm) de una placa de oro en dodecilsulfato de sodio (DDS).

El método más usado es la reducción con citrato de sodio en medio acuoso introducido por Turkevich en 1951 y corroborado por Frens en 1973, el cual involucra la reducción de los iones metálicos con citrato de sodio a átomos con valencia cero [Miranda, 2014], como se muestra en las figuras 1.15 y 1.16. Además, es de importancia señalar que las partículas sintetizadas por reducción con citrato pueden considerarse esferas monodispersas cuyo tamaño puede ser controlado fijando la concentración de citrato empleada. Así, Carralero muestra un estudio de la influencia de la concentración de éste agente reductor en el tamaño de la AuNP [Carralero, 2009], el cual se muestra en la tabla 1.4.

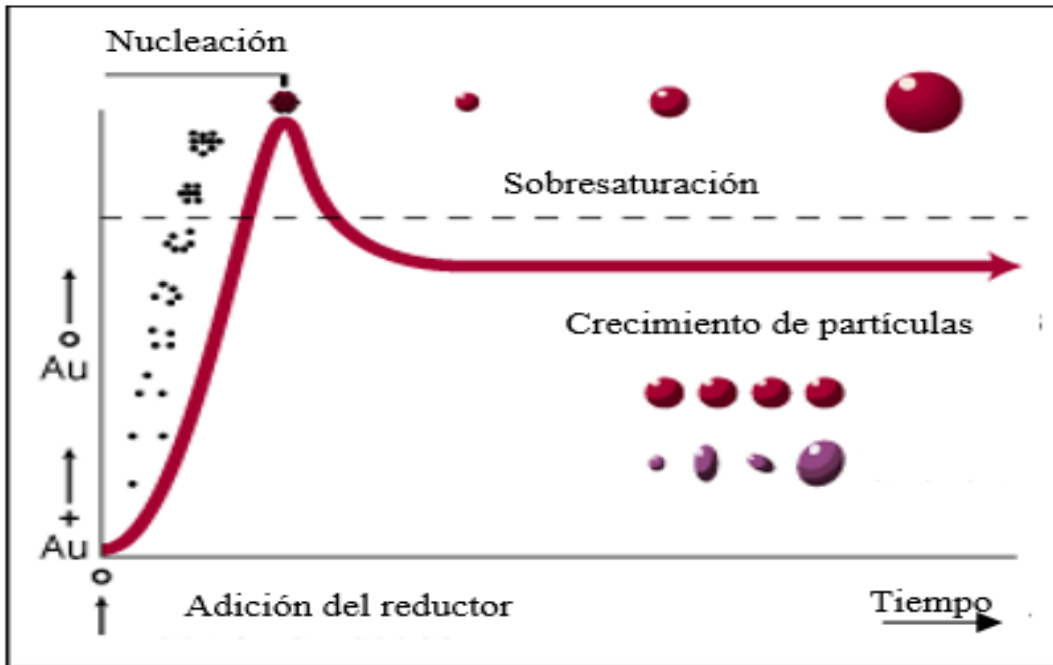


Figura 1.15 Proceso de reducción del oro iónico que tiene lugar cuando se añade el agente reductor [Carralero, 2009].

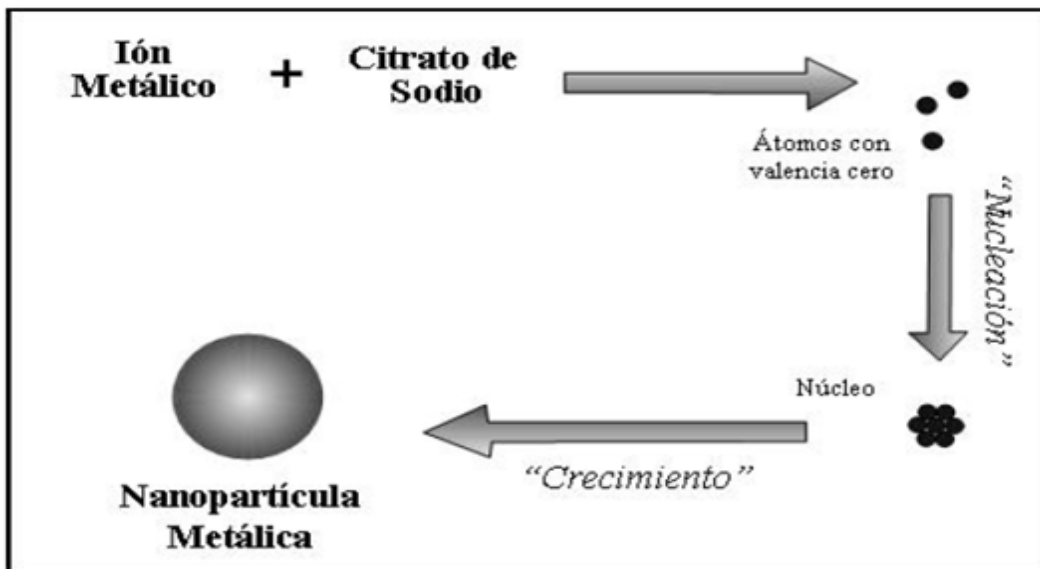


Figura 1.16 Ilustración esquemática del proceso de síntesis de nanopartículas metálicas [Pescador, 2006]

Tabla 1.4 Variación del diámetro de las AuNPs en función del volumen de citrato trisódico adicionado [Carralero, 2009].

Volumen de disolución de citrato sódico al 1%, mL	Diámetro, nm (Medidos por SEM)
1.0	16
0.75	25
0.5	41
0.3	72
0.21	98
0.16	147

Las ventajas de este método químico de preparación son [Pescador, 2006]:

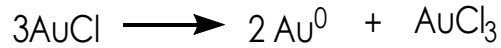
- Es muy simple y reproducible.
- Las partículas obtenidas son nanométricas y homogéneas.
- La estructura, tamaño y forma de las partículas pueden ser controladas variando simplemente las condiciones de preparación, tales como: el tipo de reductor, contenido de los iones metálicos, temperatura, agitación, etc.
- Las dispersiones coloidales son estables por meses y presentan extraordinarias propiedades para diversas aplicaciones.
- Se pueden preparar partículas monometálicas y multimetálicas.

1.3.3.1 Mecanismo de formación de AuNPs.

Basado en el método de Turkevich, las disoluciones coloidales de oro se preparan con facilidad por reducción en medio acuoso del ión complejo tetracloroaurato (III) (AuCl_4^-) con exceso de citrato de sodio. Este proceso de reducción genera átomos de oro que actúan como centros de nucleación dando lugar a racimos atómicos (clústers en la literatura en inglés) cuyo crecimiento continuará a medida que se mantenga el suministro de átomos. La formación de un precipitado de oro sólido sería la conclusión natural de ésta reducción, si no fuera porque los aniones de citrato se adsorben en las incipientes partículas de oro, proporcionándoles cargas negativas superficiales. Las repulsiones



3. Finalmente, la reducción de los átomos de oro que conduce a la formación de las nanopartículas de oro mediante una aglomeración progresiva mediada por los aniones de la dicarboxicetona [Miranda, 2014].



Según la investigación realizada por el grupo Kumar sobre el mecanismo de reacción para la síntesis de AuNPs por el método Turkevich-Frens podría representarse como en la figura siguiente [Zhao,2013].

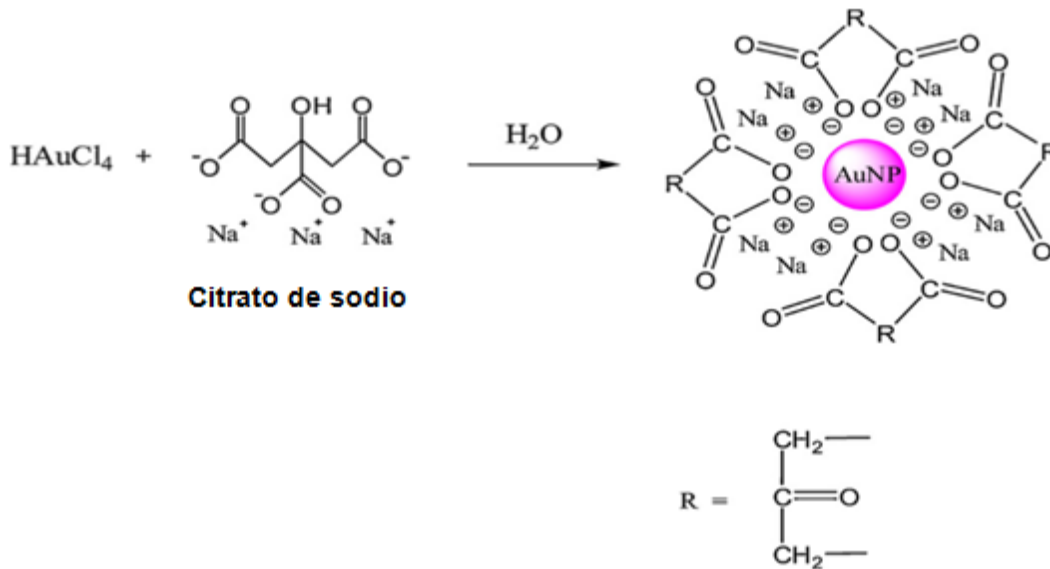


Figura 1.17 Mecanismo de reacción para la formación de AuNPs por el método Turkevich-Frens [Zhao,2013].

1.3.4 Aplicaciones de las AuNPs.

En el campo de la medicina, las nanopartículas de oro destacan por sus propiedades fototerapéuticas ya que éstas se activan y desprenden calor en presencia de luz láser por lo que son útiles en la detección precoz, diagnóstico y el tratamiento del cáncer. El tamaño de la nanopartícula, no debe exceder los 25 a 30 nm, para seguir conservando sus ventajas en lo referente a evasión del sistema inmunológico y factibilidad de penetración en las células cancerosas [López, 2017]. Por otra parte, también se utilizan en la detección de niveles de glucosa y en conjunto con nanopartículas magnéticas para la detección del VIH y Alzheimer en etapas tempranas [Gutiérrez, 2005]. Además, también han atraído considerable interés para su uso en la formación de biosensores y también como vehículos para el transporte y vectorización selectiva de fármacos y macromoléculas terapéuticas, así como en terapia genética ya que permiten controlar, en el espacio y en el tiempo, la liberación de éstos compuestos terapéuticos [Zhou, 2009].

En la industria alimenticia, se utiliza como parte integrante de nanocompuestos poliméricos. Éstos (además de AuNPs pueden incluir otras nanopartículas de plata, de óxido de Zinc, o de óxido de Aluminio) se utilizan en la fabricación de envases con propiedades antimicrobianas o para incrementar la resistencia a la abrasión de los envases. Asimismo, ya se han elaborado indicadores de tiempo y temperatura a partir de AuNPs para establecer si los alimentos procesados y congelados han sido mantenidos a temperatura adecuada a lo largo de la cadena de producción y distribución. Una de las aplicaciones más interesantes de las nanopartículas de oro en éste sector es el desarrollo de etiquetas de identificación por radio frecuencia (RFID, del inglés "*Radio Frequency Identification*") que permiten monitorizar determinados ítems a lo largo de toda la cadena de suministro, aumentando la eficacia y la rapidez de la distribución de los productos [Mateo, 2013].

En el área de la catálisis, el oro ha destacado sobre todo en procesos de hidrogenación, de oxidación selectiva y de adición nucleófila a alquinos [Domínguez, 2007]. Un ejemplo se encuentra en la Industria Automotriz, en donde

ha sugerido utilizar nanopartículas de oro como catalizadores eficientes en la oxidación del monóxido de carbono para transformarlo en dióxido de carbono. Esta reacción química es muy importante para abatir la contaminación ambiental producida por la combustión de la gasolina en los automóviles. Además de la eficiencia como catalizadores, otra ventaja de las nanopartículas de oro es que presentan dicha propiedad a temperatura ambiente y, por lo tanto, funcionarían como catalizadores desde el momento en que se arranca el automóvil. Otros catalizadores de uso actual requieren de calentarse a altas temperaturas para lograr su funcionamiento [Garzón, 2005].

1.4 Desechos Electrónicos.

1.4.1 Definición.

Los residuos o desechos electrónicos consisten básicamente en componentes de computadoras, tarjetas electrónicas, electrodomésticos, celulares, equipos de audio, etc. Específicamente los residuos electrónicos de oro lo constituyen las placas o circuitos impresos de las computadoras; en donde en amplias zonas, una capa de oro es depositada sobre un sustrato de un metal menos noble como el níquel y/o cobre, insertados a su vez a una base polimérica. El oro presente en dichas placas impresas de computadora es de alto interés comercial, estando presente desde 0.1 a 0.5 gramos de oro por cada circuito impreso [Ramírez, 2008].

1.4.2 Producción en México.

Se calcula que nuestro país genera cerca de 300 mil toneladas de basura electrónica cada año, cantidad que sería equivalente a llenar el Estadio Azteca con estos desechos cada dos años. En promedio, cada mexicano produce entre 3 y 5 kilos de este tipo de basura y después de Brasil, México es el segundo productor de estos desechos en América Latina [Santillán, 2014]. Si tan sólo en nuestro país, cada año se desechan alrededor de 2 millones de computadoras, es evidente la enorme fuente potencial de oro, que actualmente se está desechando o recuperando solo parcialmente por muy escasos procesos importados y caros. Tales procesos incluyen operaciones mecánicas y pirometalúrgicas, las cuales en

general, producen importantes cantidades de gases contaminantes. Por lo tanto, es evidente la necesidad en nuestro país por abordar investigaciones referentes a la recuperación de metales preciosos contenidos en los desechos electrónicos mediante metodologías amigables para el ambiente [Ramírez, 2008].

1.4.3 Sustentabilidad.

Con respecto al oro, en 2004, en el ámbito mundial el consumo de dicho metal precioso fue de 3,360 toneladas, de las cuales 2,478 fueron aportadas por la minería, 829 toneladas por la industria del reciclaje y 53 toneladas por otras fuentes; 1,016 toneladas fueron usadas en la joyería y acuñado de monedas y 2,176 toneladas se emplearon en la industria electrónica y de telecomunicaciones; el resto de oro fue usado en diferentes sectores industriales [Ramírez, 2008].

En la mayor parte de los países del mundo aún no existen mecanismos adecuados para reciclar las piezas de dispositivos electrónicos: esta medida, conocida como "minería urbana" actualmente alcanza a reutilizar sólo el 15% de los materiales valiosos, entre ellos el oro y la plata. El problema de la basura electrónica se extiende más allá del despilfarro de los metales. La minería y la manufactura de metales son procesos costosos y de alto consumo energético; además, frecuentemente son procesos ecológicamente destructivos.

La paradoja de las deficiencias en la minería urbana según un reciente congreso organizado por las Naciones Unidas y la Iniciativa de Sustentabilidad Electrónica Global (GeSI) es que los depósitos de basura electrónica son 40 o 50 veces más ricos en metales que los yacimientos naturales actualmente explotados en el mundo. Mientras el 85% del oro y la plata se pierden en basureros urbanos, el precio de los metales provenientes de los yacimientos sube constantemente, y con ello aumentan los precios de la tecnología que consumimos. Por ejemplo, para el caso del oro con pureza del 99.99%, Umicor, líder mundial en el reciclaje de metales preciosos, en su planta de Hoboken (Bélgica) explica que por cada tonelada de material extraído de una mina de oro se obtienen unos 5 gramos de este preciado metal y por cada tonelada de tarjetas electrónicas de ordenador que llegan a la planta belga se sacan unos 150 gramos [Vandendaelen, 2014].

CAPÍTULO II

TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

La caracterización, se puede definir en general como la identificación y/o cuantificación de propiedades específicas o características de una muestra o material. Las propiedades ópticas de las NPs metálicas son las propiedades más relevantes y, por tanto, las técnicas espectroscópicas son de las más importantes, pero no son las únicas. Las tendencias actuales de caracterización llevan a combinar las técnicas microscópicas y espectroscópicas fundamentalmente para así obtener información del tamaño y composición química de los materiales. A continuación, se explicarán las técnicas de caracterización empleadas para el desarrollo de este proyecto.

2.1 Espectrofotometría Ultravioleta-Visible (UV-Vis).

2.1.1 Introducción.

La espectrofotometría Ultravioleta-Visible *UV-Vis*, por sus siglas en inglés (*Ultraviolet-Visible Spectroscopy*), es una técnica analítica que permite determinar la concentración de un compuesto en solución, consiste en medir la transición de los electrones más externos de los átomos de las moléculas, desde niveles fundamentales a niveles más altos de energía en esta región del espectro electromagnético [Miranda, 2014], [Bustamante, 2010]. Su región espectral corresponde desde 10-800 nm, y se divide de la siguiente manera, el UV lejano con longitud de onda entre 10 y 200 nm, UV cercano entre 200 y 400 nm, y visible entre 400 y 800 nm como se muestra en la figura 2.1 [González, 2008].

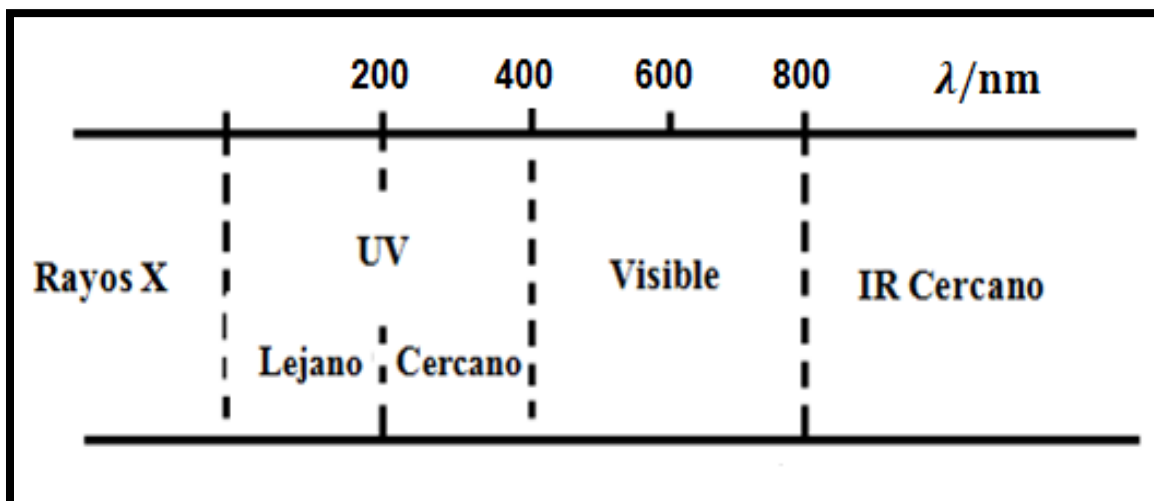


Figura 2.1 Región Ultravioleta Visible

2.1.2 Fundamentos teóricos y descripción de la técnica.

Esta técnica se basa en la medición de la **Transmitancia T** o de la **Absorbancia A** de soluciones que están en celdas transparentes que tienen una longitud de trayectoria de **b** cm.

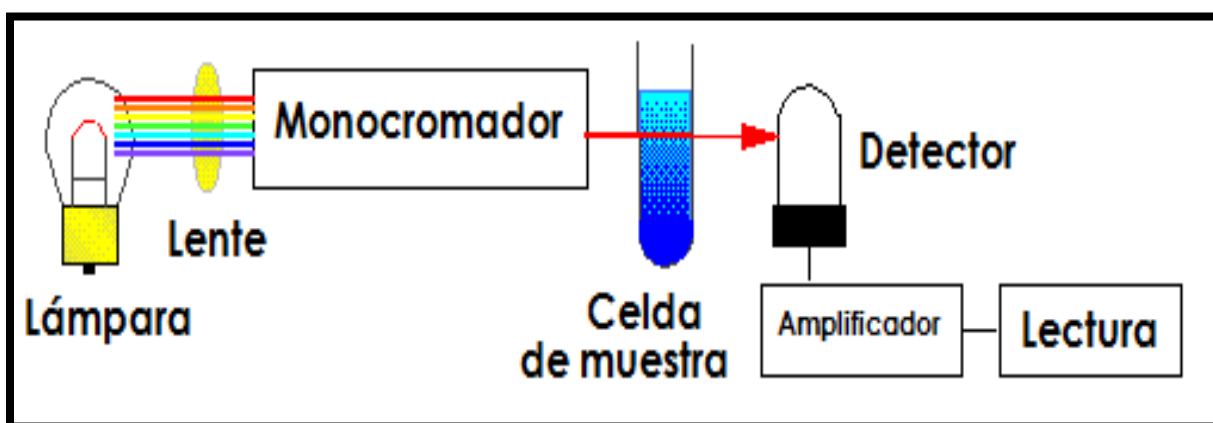


Figura 2.2 Diagrama esquemático de los componentes más importantes en la técnica de UV-Vis.

La radiación proviene de una fuente de luz, generalmente una lámpara que puede ser de tungsteno de bajo voltaje, deuterio e hidrógeno, filamento de wolframio o un arco de xenón; posteriormente, se encuentra el monocromador (un prisma, rejilla de difracción o filtro), el cual aísla las radiaciones de las longitudes

de onda deseadas a partir de las radiaciones heterocromáticas que inciden o se reflejan desde el objeto, seleccionando así una banda estrecha de longitudes de onda de luz incidente. Esta luz monocromática atraviesa una muestra de espesor conocido, contenida en una celda de cuarzo y, finalmente está el detector el cual resta la luz incidente (P_0) a la luz final que atraviesa la muestra (P). La diferencia de la luz transmitida es graficada en función de la longitud de onda, dando el espectro de la absorción de la muestra [Skoog, 2013], [Arévalo, 2016] [Rico, 2013]. En la figura 2.2 se muestra esquemáticamente este proceso.

Transmitancia.

Como consecuencia de las interacciones entre los fotones y los átomos o las moléculas absorbentes, la potencia del rayo se atenúa desde P_0 a P , es decir, la potencia de la radiación antes y después de pasar a través de celdas que contienen a las soluciones del analito respectivamente. En la figura 2.3 se ilustra el paso de la radiación a través de una celda espectrofotométrica.

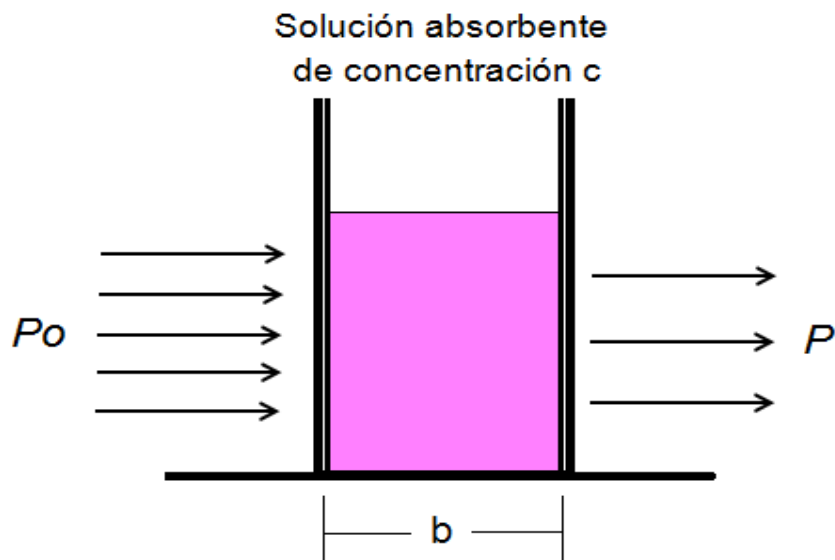


Figura 2.3 Esquema del paso de la radiación a través de una celda espectrofotométrica: Atenuación de un haz de radiación paralela antes y después de pasar a través de un medio que tiene un espesor “ b ” y una concentración “ c ” de una especie absorbente.

Por lo tanto, la *Transmitancia* (T) del medio es la fracción de la radiación incidente transmitida por el medio, esto es:

$$T = \frac{P}{P_0} \quad \text{Ec. 2.1}$$

A menudo la Transmitancia se expresa como porcentaje, la cual queda representada de la siguiente manera:

$$\%T = \frac{P}{P_0} \times 100 \% \quad \text{Ec. 2.2}$$

Absorbancia.

La *absorbancia* (A) de un medio se define mediante la ecuación:

$$A = -\log_{10} T = \log \frac{P_0}{P} \quad \text{Ec. 2.3}$$

Es un concepto relacionado más con la muestra puesto que nos indica la cantidad de luz absorbida por la misma [Abril, 2000]. Al contrario de la Transmitancia, la absorbancia de un medio aumenta cuando se incrementa la atenuación de un haz (Figura 2.4) [Skoog, 2013].

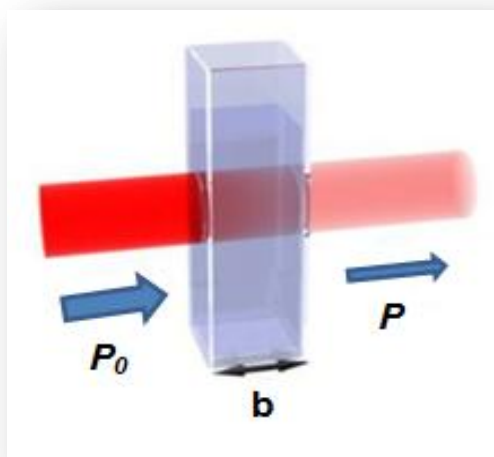


Figura 2.4 Atenuación de un haz de radiación. La flecha más grande en el rayo incidente quiere decir que hay una energía radiante superior que se transmite por la solución.

Cuando la intensidad incidente y transmitida son iguales ($P_0 = P$), la Transmitancia es del 100% e indica que la muestra no absorbe a una determinada longitud de onda, y entonces A vale $\log 1 = 0$ [Abril, 2000].

2.1.2.1 Aspectos cuantitativos de las mediciones de absorción.

Ley de Lambert-Beer.

La Ley de Lambert-Beer (a veces conocida simplemente como la Ley de Beer), considera la relación entre la energía de radiación de la luz incidente y el de la transmitida, en función tanto de la longitud de paso óptico como de la concentración de la especie absorbente, esta ley permite corregir la dependencia de la concentración y otros factores operacionales al comparar distintos compuestos y sirve como base de todas las determinaciones cuantitativas prácticas. Esta ley combinada puede expresarse matemáticamente como:

$$\log \frac{P_0}{P} = k'' \cdot b \cdot c \quad \text{Ec. 2.4}$$

Donde k es una constante de proporcionalidad, b la longitud de paso óptico y c la concentración. La cantidad $\log (P_0/P)$ es la absorbancia [Arévalo, 2016].

Absortividad y absortividad molar.

A partir de la Ley de Beer se conoce que la absorbancia es directamente proporcional a la longitud de la trayectoria a través de un medio y la concentración de la especie absorbente [Castro, 2009]. Esta relación se representa como:

$$A = abc \quad \text{Ec. 2.5}$$

Donde a es una constante de proporcionalidad llamada *absortividad*. La magnitud de a depende de b y c . Para soluciones de una especie absorbente, b está con frecuencia en cm y c en gramos por litro. De modo que, la absortividad queda expresada en $L \text{ g}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

Cuando la concentración de la ecuación 2.5 se expresa en moles por litro y el largo de la celda está en centímetros, la absortividad se llama *absortividad molar*, y se representa con el símbolo especial ϵ . Por lo cual, se tiene la siguiente expresión:

$$A = \epsilon * b * c \quad \text{Ec. 2.6}$$

Donde las unidades de ϵ son $L \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

Las ecuaciones 2.5 y 2.6 son expresiones de la Ley de Beer, la cual sienta las bases del análisis cuantitativo, tanto para las mediciones de la absorción atómica, como de la molecular [Skoog, 2013].

2.1.3 Instrumentación.

El instrumento usado en la espectrofotometría ultravioleta-visible se denomina espectrofotómetro UV-Vis, y permite comparar la radiación absorbida o transmitida por una solución que contiene una cantidad desconocida de soluto con una que contiene una cantidad conocida de la misma sustancia [Castro, 2009]. Existen cuatro tipos generales de instrumentos espectroscópicos: de haz sencillo, de doble haz, doble haz temporal y multicanal, sin embargo, muchos espectrofotómetros modernos se basan en un diseño de doble haz [Skoog, 2013].

Los instrumentos de doble haz son de uso común para la obtención de espectros de absorción y para trabajos altamente sensibles [Willard, 1981]. En la figura 2.5 se ilustra un instrumento de doble haz, en el cual se forman dos haces mediante un espejo llamado *divisor de haz*. Un haz pasa a través de la solución de referencia y continúa hasta un detector, en forma simultánea, el segundo rayo atraviesa la muestra hasta un segundo detector ajustado. Las dos señales de salida se amplifican y su cociente, o bien, el logaritmo de su cociente, se determina de manera electrónica y se representa mediante un dispositivo de lectura [Skoog, 2013].

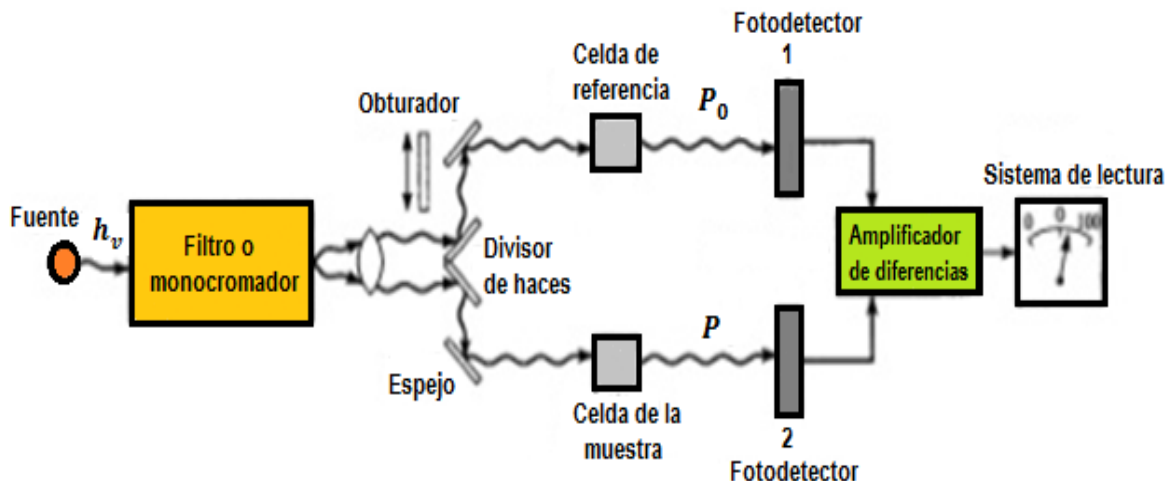


Figura 2.5 Diagrama esquemático de un espectrofotómetro de haz doble [Skoog, 2013].

2.2 ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN ATÓMICA (AAS).

La espectroscopia de absorción atómica AAS, por sus siglas en inglés (*Atomic Absorption Spectroscopy*), es una técnica analítica espectrofotométrica que permite la determinación cualitativa y cuantitativa de metales. Tiene como fundamento la absorción de radiación de una longitud de onda determinada. Esta radiación es absorbida selectivamente por átomos que tengan niveles energéticos cuya diferencia en energía corresponda en valor a la energía de los fotones incidentes. La cantidad de fotones absorbidos está determinada por la Ley de Beer [Rocha, 2000], [Skoog, 2013].

2.2.1 ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN ATÓMICA EN FLAMA.

La AAS en flama es, a la fecha, la técnica más ampliamente utilizada de la espectrofotometría de absorción atómica; está especialmente indicada para la determinación de ppm (mg/L) de metales alcalinos, alcalinotérreos y metales pesados, pudiendo mencionar, entre otros, al Fe, Cd, Au, Ag, Pb, Zn, Cu y Mn en disoluciones acuosas de agua, fertilizantes, suelos, extractos vegetales, etc. La principal diferencia con las otras espectrometrías es la atomización, proceso por el

cual la muestra se introduce en un mechero, junto con el combustible, y se quema a elevada temperatura [De la Torre, 2003].

2.2.1.1 Descripción de la técnica de AAS en flama.

La técnica de absorción atómica en flama, en una forma esquemática se representa en la figura 2.6. En la cual, se observa como la muestra en forma líquida es aspirada a través de un tubo capilar y conducida a un nebulizador donde ésta se desintegra y forma un rocío o pequeñas gotas de líquido. Las gotas formadas son conducidas a una flama, la cual suele ser de propano, acetileno o hidrógeno y oxígeno u óxido nitroso (N_2O), en donde, las moléculas del analito se rompen totalmente liberando los elementos químicos en estado atómico, así mismo pueden experimentar fenómenos de absorción, emisión o fluorescencia. Estos átomos, absorben cualitativamente la radiación emitida por la lámpara y la cantidad de radiación absorbida está en función de su concentración. La señal de la lámpara una vez que pasa por la flama llega a un monocromador, que tiene como finalidad el discriminar todas las señales que acompañan la línea de interés. Esta señal de radiación electromagnética llega a un detector o transductor y pasa a un amplificador y por último a un sistema de lectura [Rocha, 2000], [De la Torre 2003], [Skoog, 2013].

2.2.1.2 Instrumentación para AAS en flama.

La instrumentación básica que corresponde a un espectrómetro de Absorción Atómica en flama consta de tres partes básicas: fuente de energía, sistema de muestreo y sistema de detección (Figura 2.6). [Sandoval, 2014] [Gómez, 2011].

Fuente de energía: La fuente más común para las mediciones de absorción atómica es la lámpara de cátodo hueco (Figura 2.7). Esta lámpara consta de un ánodo de tungsteno y un cátodo cilíndrico sellado en un tubo de vidrio lleno con gas Ne o Ar a una presión de $\sim 130-700$ Pa (1-5 Torr). El cátodo está constituido del metal que se desea analizar, se requiere normalmente una lámpara diferente

para cada elemento, aunque se fabrican algunas lámparas con más de un elemento en el cátodo [Skoog, 2013], [Harris, 2006].

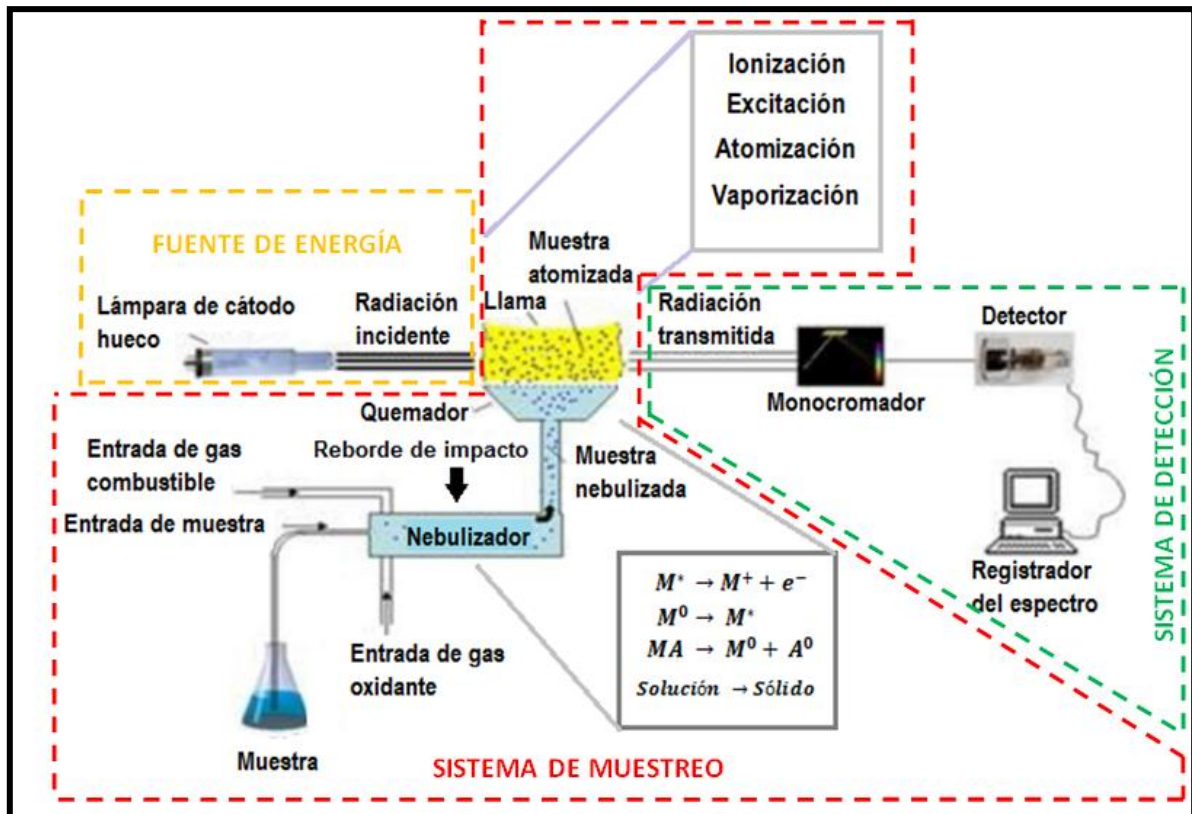


Figura 2.6 Diagrama esquemático de un espectrofotómetro de absorción atómica en flama.

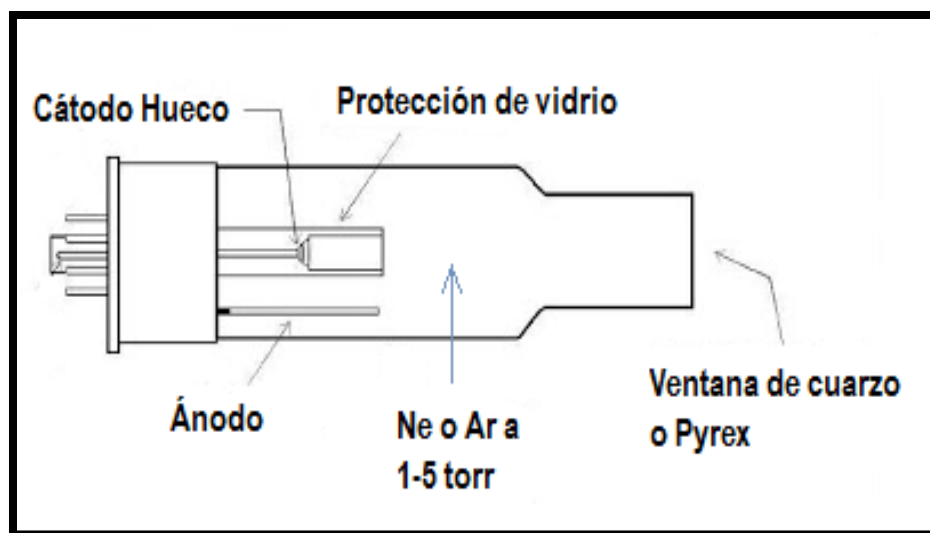


Figura 2.7 Componentes de una lámpara de cátodo hueco [Skoog, 2013].

Sistema de muestreo: Consiste en un nebulizador y una celda de muestra (flama). En el nebulizador se produce un aerosol que se transporta a la flama. Todos los espectrómetros comerciales dependen de una nebulización neumática de una muestra líquida para poder proporcionar un flujo uniforme del aerosol hacia la flama que produce la atomización. La solución se aspira a través de un nebulizador hacia una cámara que contenga los gases mezclados de la combustión (Figura 2.8). La nube de gotas choca en la cámara de aspersion contra el reborde de impacto haciendo éstas más pequeñas. El aerosol final (neblina muy fina) se mezcla con los gases y posteriormente se envía al quemador [Sandoval, 2014]. El aerosol que llega a la flama contiene sólo el 5% de la muestra inicial [Harris, 2006]. Es esencial que la altura del quemador sea ajustable y así asegurar la máxima señal de emisión o absorción.

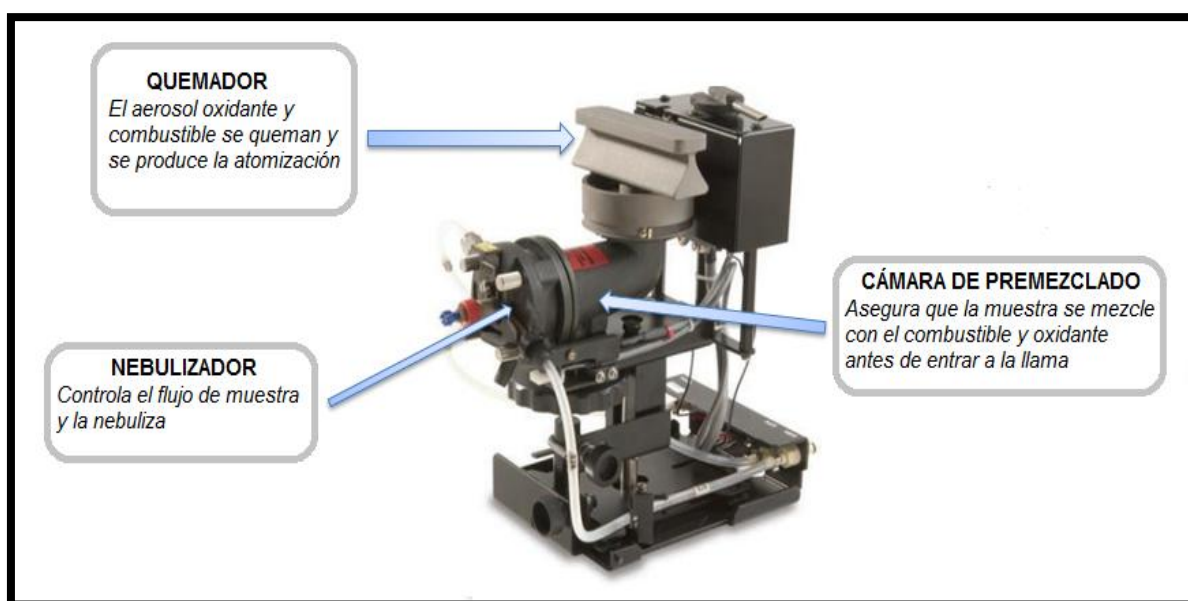


Figura 2.8 Sistema nebulizador atomizador de un espectrómetro de absorción atómica.

Atomización en la flama: En la flama ocurre un conjunto complejo de procesos interconectados. El primero es la *desolvatación*, en la que el disolvente se evapora para producir un aerosol molecular finamente dividido. Luego, éste se *volatiliza* para formar moléculas de gas. La *disociación* de la mayor parte de dichas moléculas produce un gas atómico. Algunos de los átomos del gas se ionizan para formar cationes y electrones. Otras moléculas y átomos se producen en la flama

como resultado de las interacciones del combustible con el oxidante y con las distintas especies de la muestra. Como se indica en la figura 2.9, una fracción de las moléculas, átomos y iones se excita también por el calor de la llama para producir espectros de emisión atómicos, iónicos y moleculares [Skoog, 2013].

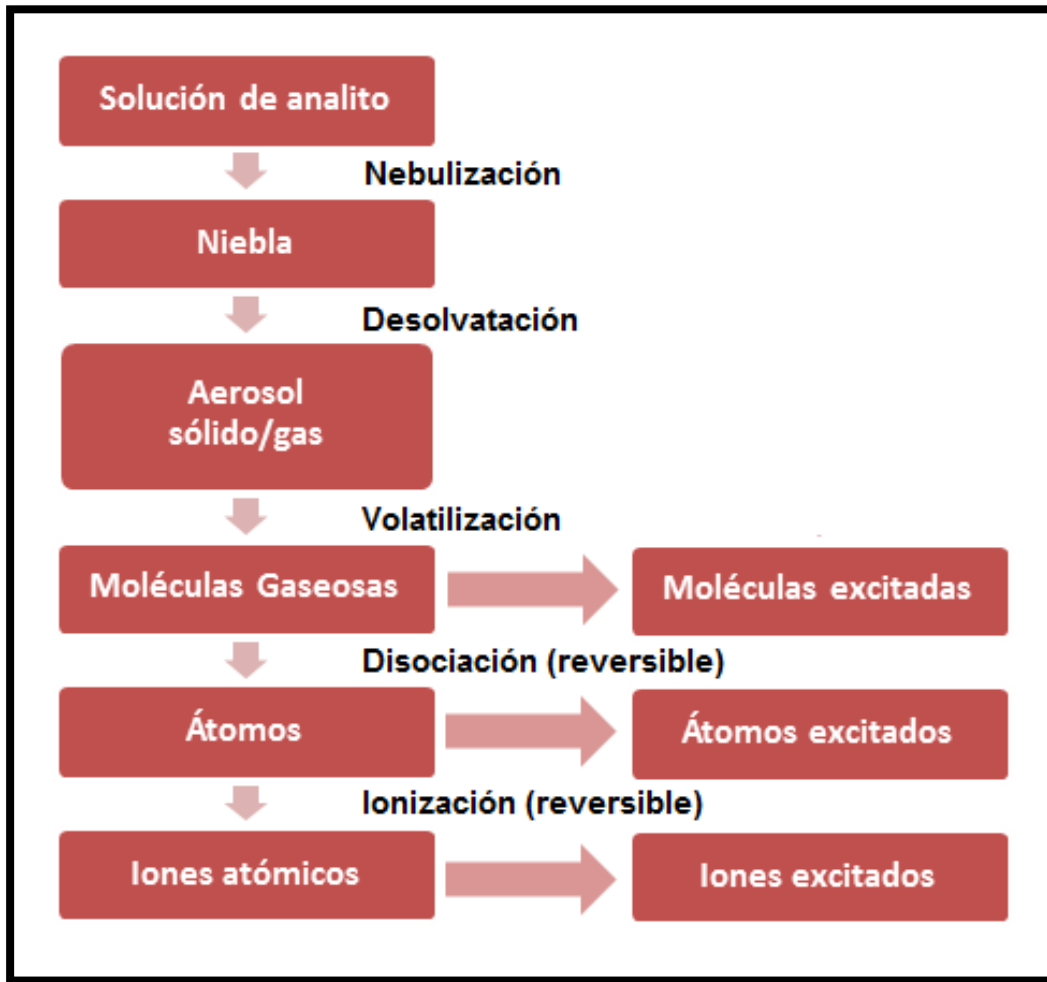


Figura 2.9 Procesos que ocurren durante la atomización.

Estructura de la flama: La flama tiene un perfil, como se representa en la figura 2.10, las regiones importantes de una flama incluyen la zona de combustión primaria, la región interzonal y la zona de combustión secundaria. La apariencia y tamaño relativo de estas regiones varía en forma considerable con la relación entre combustible y oxidante [Skoog, 2013].

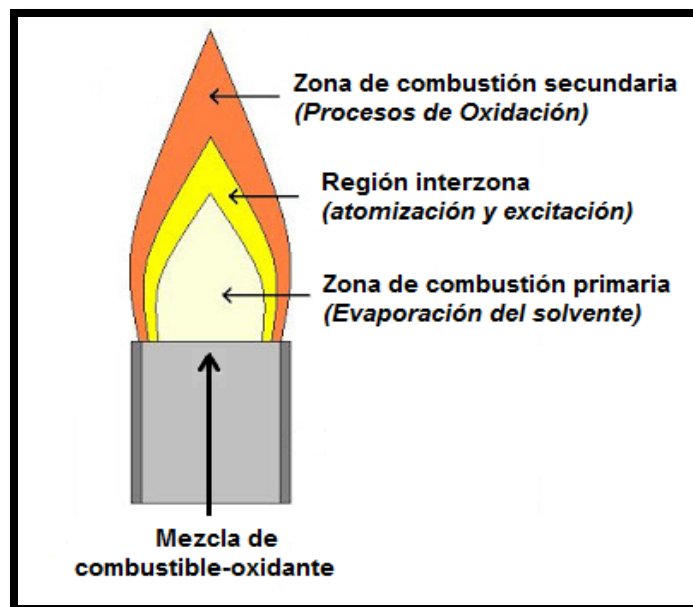


Figura 2.10 Regiones en una flama.

Cuando una muestra nebulizada se lleva al interior de una flama, el disolvente se evapora en la zona de combustión primaria de la flama, la cual está localizada justamente arriba de la punta del quemador. El equilibrio térmico no se alcanza por general en esta región y, por tanto, rara vez se usa en la espectroscopía de flama [Skoog, 2013]. Las partículas sólidas finamente divididas resultantes son llevadas a una región en el centro de la flama, denominada región interzonal, debido a que presentan átomos libres, es la parte de la flama que más se usa para la espectroscopía. Aquí, en la parte más caliente de la flama, se forman los átomos gaseosos y los iones elementales a partir de las partículas sólidas. En esta región también se lleva a cabo la excitación del espectro atómico de emisión. Finalmente, los átomos y los iones son llevados al borde exterior, o a la zona de combustión secundaria, en donde los productos de núcleo interno se convierten en óxidos moleculares estables que son dispersados después hacia los alrededores. [Cortés, 2013] [Skoog, 2013].

Sistema de detección: El detector mide la intensidad de la radiación antes y después de la absorción por la muestra. A partir de los valores obtenidos se podrá calcular la radiación absorbida. En los aparatos comerciales se emplean detectores CCD o de forma menos convencional, tubos fotomultiplicadores, [Sandoval, 2014], [Cortés, 2013].

2.2.1.3 Análisis cuantitativo en AAS por el método de curva de calibración.

Un procedimiento analítico muy utilizado en análisis cuantitativo es la construcción de una “**curva de calibración**”, es decir, la representación gráfica de una señal que se mide en función de la concentración de un analito [Dosal, 2008]. En esta técnica de calibración se preparan diferentes soluciones que contengan concentraciones exactamente conocidas del elemento a determinar, llamadas *disoluciones patrón o estándar*, los cuales deben ser preparadas en forma independiente, a partir de una o varias soluciones madre.

La curva de calibración es aquella que resulta cuando se grafica la señal de absorción o intensidad de emisión obtenida para cada solución patrón [Álvarez, 2003]. El número de puntos a escoger dependerá del uso que se dé a la recta de calibrado. Si bien con dos puntos se puede construir una curva, estadísticamente se requieren por los menos tres para que la curva sea confiable para métodos de rutina perfectamente establecidos y validados; sin embargo, si el método está en etapa de desarrollo, el número de puntos mínimo será de cinco o seis para que la variabilidad sea mínima y el intervalo lineal sea suficiente. Hay que considerar que un aumento en el número de puntos experimentales implicará mayor fiabilidad en la recta de calibrado. La verificación del comportamiento de un analito mediante una curva de calibración requiere un mínimo de cinco puntos para un intervalo de confianza del 95% y de ocho puntos para uno del 99% [Dosal, 2008]. Asimismo, la señal de la muestra debe ser corregida con la correspondiente señal obtenida por el blanco. En condiciones ideales, el blanco contiene todos los componentes de la muestra original excepto el analito.

La representación gráfica de los datos permitirá obtener, en general, una relación lineal entre la señal y la concentración dentro del intervalo dado de concentración. Una vez obtenida la curva de calibración, la señal obtenida para la muestra, medida en las mismas condiciones que la curva de calibración, permitirá la determinación de la concentración del elemento en la muestra dada [Álvarez, 2003].

El método más empleado para encontrar los parámetros de la curva de calibrado es el “*método de los mínimos cuadrados*”. El cual busca la recta del calibrado que haga que la suma de los cuadrados de las distancias verticales entre cada punto experimental y la recta de calibrado sea mínima o tienda a cero. En forma gráfica se representa en la figura 2.11 [Dosal, 2008].

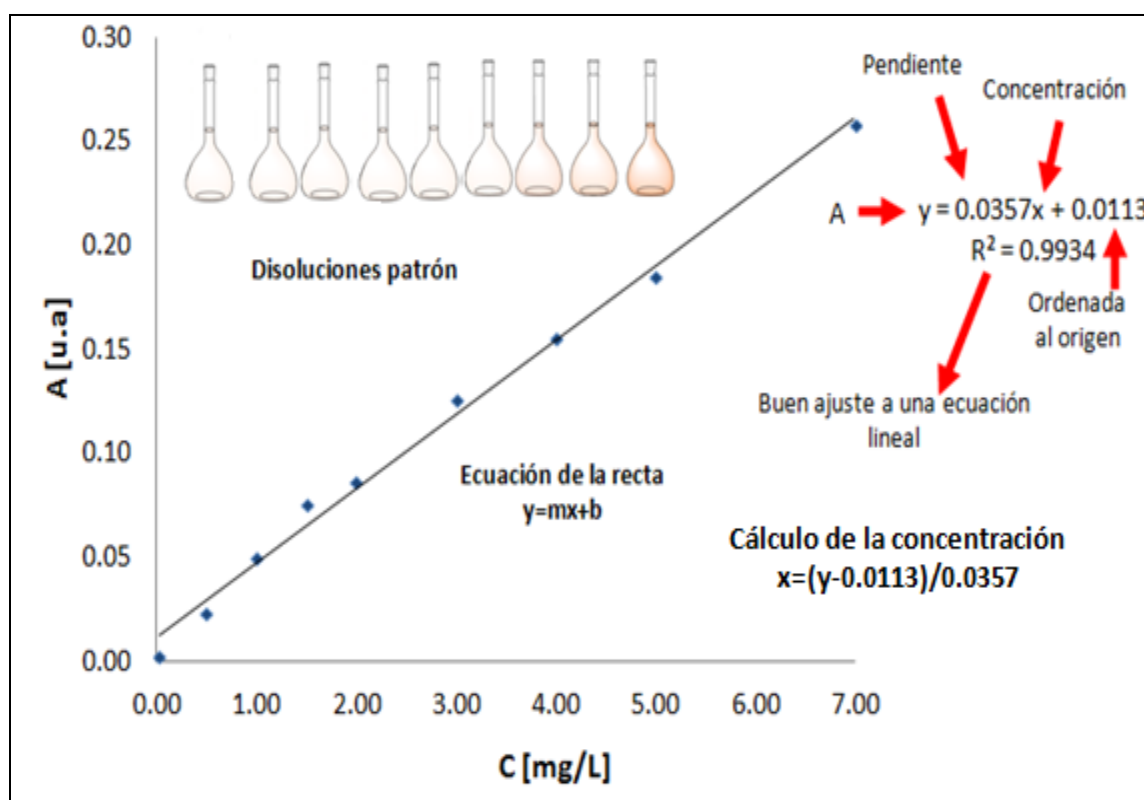


Figura 2.11 Representación gráfica de una curva de calibración.

2.3 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM).

2.3.1 Introducción.

La Microscopía Electrónica de Barrido, *SEM*, del inglés (*Scanning Electron Microscopy*) se basa en la interacción que se produce cuando un haz de electrones de energía elevada incide sobre una muestra. Como consecuencia de esta interacción se producen en la superficie de la muestra diversos tipos de señales (Figura 2.12). Estas señales incluyen electrones retrodispersados, secundarios, Auger, rayos X característicos, entre otros; siendo los electrones retrodispersados y secundarios los que se utilizan comúnmente para la obtención de imágenes con contraste topográfico o composicional en el microscopio electrónico. Las aplicaciones de SEM son muy variadas, y van desde la industria petroquímica o la metalurgia hasta la medicina forense. Sus análisis proporcionan datos como textura, tamaño y forma de la muestra [Sánchez, 2005], [Guzmán, 2008].

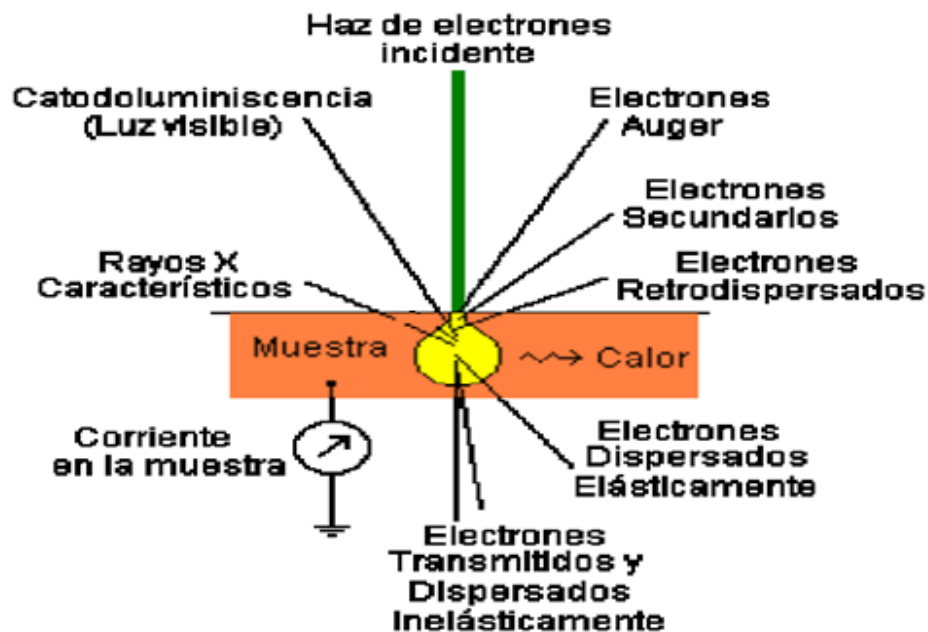


Figura 2.12 Interacción de un haz de electrones con la muestra [Guzmán, 2008].

La señal de electrones secundarios nos proporciona una imagen de la morfología superficial de la muestra, no obstante, en su viaje hacia el exterior de la muestra van perdiendo energía por diferentes interacciones, de forma que solo los que están muy próximos a la superficie tienen alguna probabilidad de escapar del material y llegar al detector, se considera un electrón secundario aquel que emerge de la superficie de la muestra con una energía inferior a 50 eV (*electronvoltios*) de manera que todos los electrones cuya energía este por encima de ese límite serán considerados como retrodispersados (Figura 2.13).

En lo que concierne a la señal de electrones retrodispersados, provee una imagen cualitativa, la intensidad de la señal depende del número atómico del material (*a mayor numero atómico mayor intensidad*), este hecho permite distinguir fases de un material de diferente composición química [Flores, 2011].

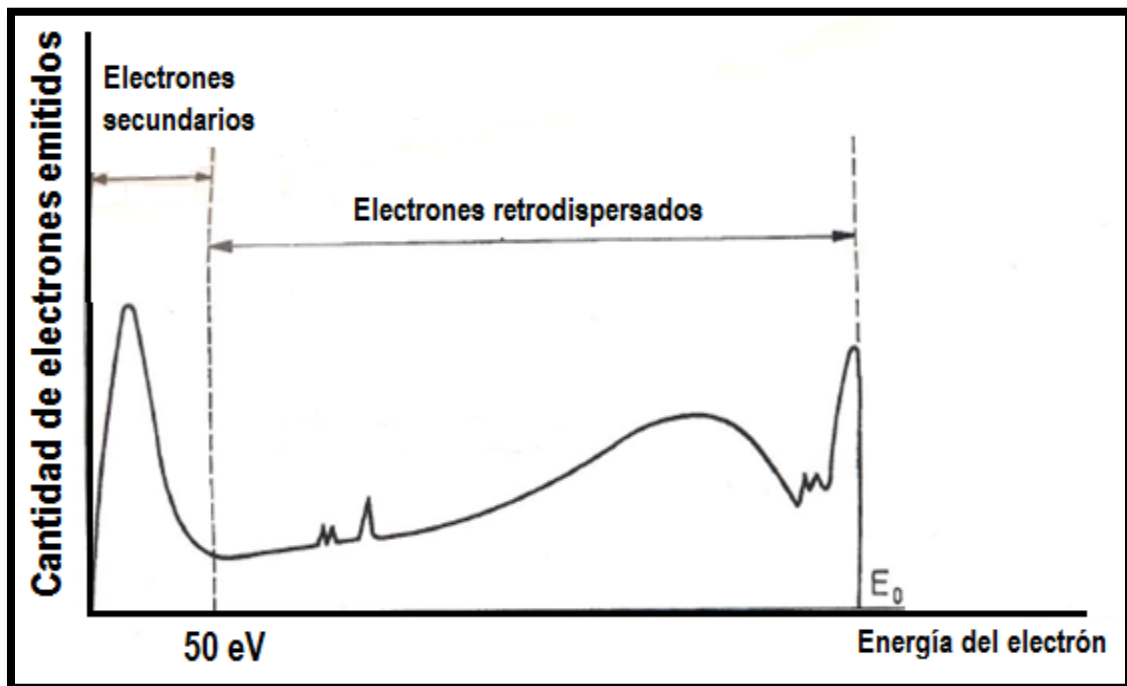


Figura 2.13 Espectro de energía de los electrones emitidos por una muestra [Adeva, 1996].

2.3.2 Descripción de la técnica.

Primeramente, los electrones emitidos por un cátodo de tungsteno pasan a través de una columna en la que se ha hecho un vacío de alrededor de 1.33×10^{-5} Pa. En ella, el haz inicial es concentrado por una serie de lentes electromagnéticas (condensadora, objetivo) desde unos 25,000-50,000 nm hasta unos 10 nm; es decir, su diámetro va disminuyendo hasta hacerse casi puntual [Renau, 1994].

Este haz se focaliza sobre la superficie de la muestra de forma que realiza un barrido de la misma siguiendo una trayectoria en un arreglo rectangular. Además de otras interacciones con el espécimen, se producen electrones secundarios y éstos son detectados por un detector adecuado. La amplitud de la señal de los electrones secundarios varía con el tiempo de acuerdo con la topografía de la superficie del espécimen. La señal se amplifica y se usa para hacer que varíe en concordancia con la brillantez del haz electrónico de un tubo de rayos catódicos (CRT). Tanto el haz del microscopio como el del CRT, son explorados a la misma frecuencia y hay una relación unívoca entre cada punto de la pantalla del CRT y el punto correspondiente del espécimen, construyéndose así la imagen. El registro se realiza fotografiando la pantalla del monitor (o más usualmente, una pantalla separada de alta resolución), haciendo impresiones de video o guardando la imagen digitalmente [FEI Company, 2002]. En la figura 2.14 se muestra el funcionamiento del SEM.

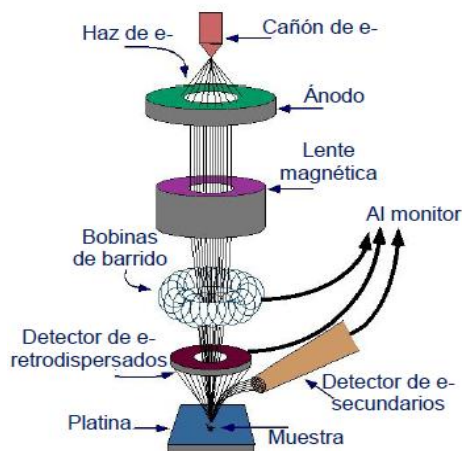


Figura 2.14 Esquema del funcionamiento de SEM.

2.3.3 Instrumentación.

El microscopio electrónico de barrido, es un instrumento que permite la observación y caracterización superficial de materiales inorgánicos y orgánicos, proporcionando información morfológica del material analizado. A partir de él se producen distintos tipos de señal que se generan desde la muestra y se utilizan para examinar muchas de sus características.

En un microscopio electrónico se usan electrones para la iluminación de la muestra. Los microscopios electrónicos de barrido constan de los siguientes elementos básicos [Guzmán, 2008]:

- Un cañón de electrones, los cuales interaccionarán con la muestra.
- Lentes magnéticas que dirigen y enfocan los electrones mediante campos electromagnéticos.
- Un sistema de vacío para evitar al máximo la presencia de moléculas de aire, que por un lado desviarían los electrones que viajan hacia la muestra y por el otro, oxidarían de inmediato el filamento incandescente.
- Un sistema de detectores y obtención de imágenes que graba o despliega las imágenes producidas por la interacción de los electrones con la muestra y es conocido como tubo de rayos catódicos (CRT).

La figura 2.15 muestra los elementos básicos que contiene un Microscopio Electrónico de Barrido.

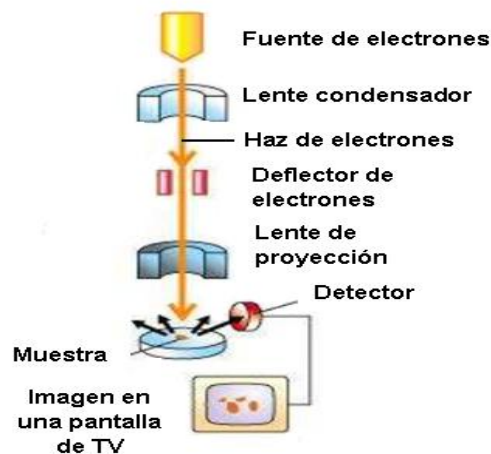


Figura 2.15 Esquema básico del microscopio electrónico de barrido.

Cañón de electrones.

El filamento de emisión de campo consiste de una punta catódica y dos ánodos. La punta catódica está hecha de un monocristal de tungsteno con su punta perfecta con radio de curvatura de 100 nm. Un voltaje severo es aplicado a través del cátodo y el primer ánodo, y permite la emisión de electrones desde la punta que causa un fuerte efecto de campo. La intensidad de emisión está en el orden de 10^9 A/cm² para 100 kV. Los electrones emitidos de la punta del filamento son atraídos por el primer ánodo y acelerados por el voltaje del segundo ánodo, los electrones provienen de una pequeña fuente de 3 nm de diámetro perteneciente a un diámetro interno de la punta del filamento [Guzmán 2008].

Lentes electromagnéticas.

El microscopio electrónico de barrido emplea dos, tres o cuatro lentes electromagnéticas, cuya función es disminuir el diámetro del haz de electrones de aproximadamente de 50 μ m en su origen, a valores comprendidos entre 25 y 10 nm al incidir sobre la muestra. Así se obtiene un haz de electrones extremadamente fino y, de acuerdo con el voltaje de aceleración, penetra un poco en el espécimen, determinando un volumen de interacción haz/objeto de una forma aproximada, de donde se desprenden electrones secundarios, retrodispersados y rayos X, además de otras radiaciones [Fernández, 2001].

Las lentes electromagnéticas son bobinas con núcleo de hierro, de modo que, al pasar una corriente eléctrica por ellas, se crea un campo electromagnético entre las piezas polares. Variando la corriente, que pasa por las bobinas, se puede modificar el enfoque de los electrones y con ello la distancia focal de las lentes electromagnéticas, lo cual no pueden hacerse con lentes de vidrio. Por lo demás, se comportan de la misma forma y tienen los mismos tipos de aberraciones: aberración esférica (el aumento en el centro de la lente es diferente del aumento en los bordes), aberración cromática (el aumento de la lente varía con la longitud de onda de los electrones del haz) y astigmatismo (un círculo en el espécimen se convierte en una elipse en la imagen). La aberración esférica es una característica

muy importante, que viene determinada en gran medida por el diseño y la fabricación de la lente. La aberración cromática se reduce manteniendo el voltaje de aceleración lo más estable posible y usando especímenes muy delgados. El astigmatismo se puede corregir usando bobinas de compensación electromagnética variable. El sistema de lentes condensadoras y objetivo enfoca el haz electrónico en unos cuantos nanómetros sobre el espécimen a investigar [Guzmán, 2008].

Sistema de vacío.

Si se desea obtener un haz uniforme de electrones, es necesario mantener la columna del microscopio a un alto vacío. Se denomina sistema de vacío al conjunto de dispositivos y procedimientos que se utilizan para este fin [Fernández, 2001].

En general se produce un vacío lo suficientemente alto mediante una bomba de difusión de aceite o una bomba turbomolecular, asistidas en cada caso por una bomba rotativa para hacer un vacío previo. Es necesario trabajar a presiones bajas para disminuir la posibilidad de que los electrones choquen con una molécula de aire. La presión de trabajo en el SEM es de 2.5×10^{-5} Pa y a esta presión el número de moléculas de aire es alrededor de 7×10^{12} moléculas en un litro de gas [Guzmán, 2008].

La columna debe mantener un alto vacío, básicamente por cuatro razones [Fernández, 2001]:

- 1.- Para permitir el desplazamiento de electrones. Como la distancia entre el cañón de electrones y la pantalla es de aproximadamente un metro, se debe evacuar el gas de toda la columna. En caso contrario, los electrones serían dispersos o detenidos por moléculas de gas, dada la escasa energía cinética de ellos. La forma ideal de trabajo sería remover todo el aire de la columna, pero esto es imposible. Gases, principalmente aire y vapor de agua, penetran en el sistema y deben extraerse continuamente. La mayoría de los microscopios operan con un

vacío del orden de 1.33×10^{-4} Pa; en estas condiciones, un electrón puede viajar teóricamente unos 2.5 m antes de encontrar moléculas de gas.

Un alto vacío corresponde a aproximadamente 1.33×10^{-3} Pa. Se considera bajo vacío aquel comprendido entre 1.33×10^3 Pa a 1.33×10^{-1} Pa. Un muy buen vacío es 1.33×10^{-4} Pa; un cm^3 de aire a esta presión contiene aproximadamente 10×10^{10} moléculas.

2.- Para evitar descargas de alta tensión en el cañón electrónico. Cualquier molécula de gas presente entre el filamento y la placa anódica se convierte en un ión positivo al ser bombardeado por los electrones. Esto produciría una descarga eléctrica entre el filamento y el ánodo, lo que impediría la formación de un haz estable de electrones, además de interferir en el contraste de la imagen.

3.- Para evitar contaminación del espécimen y de las aberturas. Los gases residuales se condensan en el espécimen y lo contaminan.

4.- Para incrementar la vida útil del filamento. A bajo vacío, la vida del filamento se reduce significativamente por oxidación del tungsteno. Esta oxidación también afecta la eficiencia de filamento para emitir electrones.

Detectores y obtención de imágenes.

Puede estar equipado con diversos detectores, entre los que se pueden mencionar: un detector de electrones secundarios para obtener imágenes de alta resolución SEI (*Secondary Electron Image*), un detector de electrones retrodispersados que permite la obtención de imágenes de composición y topografía de la superficie BEI (*Backscattered Electron Image*), y un detector de energía dispersiva EDS (*Energy Dispersive Spectrometer*) permite coleccionar los Rayos X generados por la muestra y realizar diversos análisis e imágenes de distribución de elementos en superficies pulidas [FEI Company, 2002].

Para facilitar la observación y elección correcta de imágenes, los microscopios electrónicos de barrido tienen una memoria de imagen, en la cual la imagen es construida cada vez que se efectúa un barrido y mostrada en una pantalla de TV,

para que haya una imagen estable y libre de parpadeo en el monitor de visualización. Las imágenes son digitales y se pueden registrar por procedimiento electrónico para tratamiento y análisis posteriores. Como las imágenes son producidas de forma totalmente electrónica, éstas pueden someterse a toda clase de tratamientos utilizando la electrónica moderna. Esto incluye una mejora del contraste, inversión (el blanco es convertido en negro, etc.), mezcla o sustracción de imágenes procedentes de varios detectores, codificación de colores y análisis de imagen. Todas estas técnicas pueden ser aplicadas si se adecuan a la finalidad primaria de extraer la mejor información posible del espécimen [Guzmán, 2008].

La figura 2.16 muestra todos los componentes del microscopio electrónico de barrido.

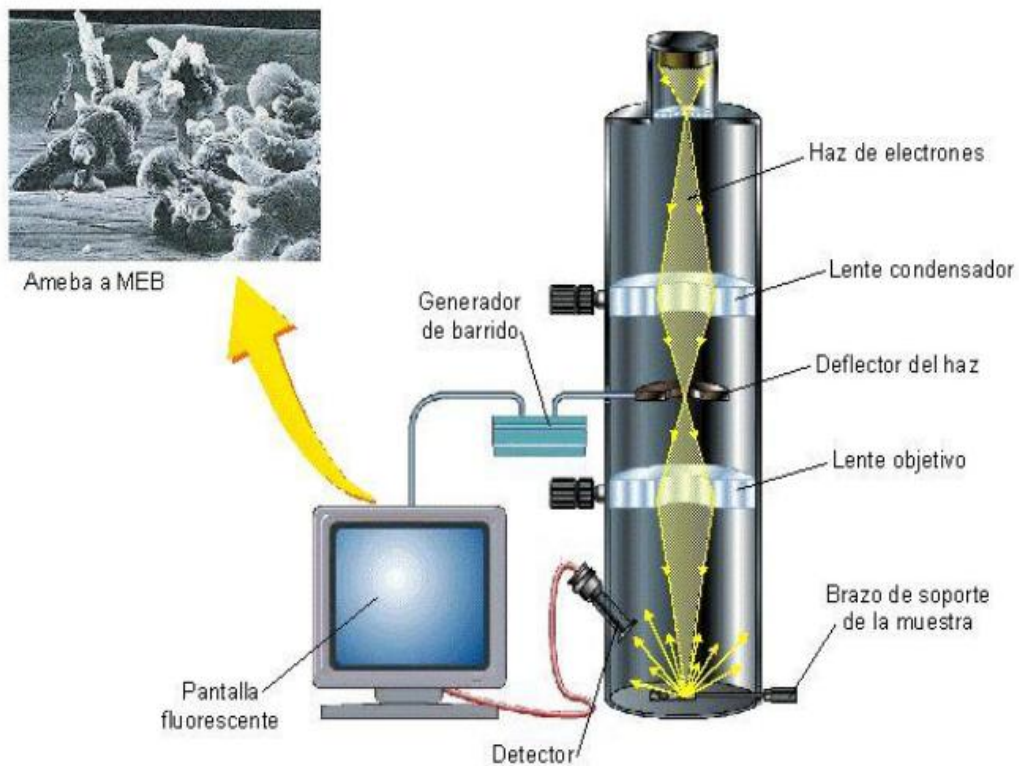


Figura 2.16 Microscopio electrónico de barrido (SEM).

2.4 Espectrometría de Dispersión de Energía de Rayos X (EDXS).

2.4.1 Introducción.

La espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (*EDS* o *EDXS del inglés “Energy Dispersive Spectroscopy”* o *“Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy”*) es una técnica analítica para el análisis elemental o caracterización química de una muestra. Es una de las variantes de la espectroscopia de fluorescencia de rayos X que se basa en la investigación de una muestra a través de las interacciones entre la radiación electromagnética y la materia, el análisis de rayos X emitidos por la materia en respuesta a ser golpeado con partículas cargadas [Carrero, 2016]. Este fenómeno se usa para analizar el contenido elemental de micro volúmenes, en un intervalo general de una a cientos de micras cúbicas y es lo que se conoce como microanálisis. Esta técnica es, prácticamente no destructiva en la mayoría de los casos y la preparación de la muestra es mínima. La emisión de rayos X se discrimina electrónicamente con la ventaja de obtener de manera “simultanea” dada la rapidez, toda la gama de elementos presentes, pero con la desventaja de un límite de detección porcentual del orden del 1% [Vázquez, 2006]. Se ha mostrado como una técnica muy útil y resolutive para el análisis de decoraciones y acabados de cerámica antigua [Lantes, 2011].

2.4.2 Fundamentos teóricos y descripción de la técnica.

Cuando un electrón es removido de una capa electrónica interna del átomo, por efecto de la interacción de un haz de electrones de alta energía, el resultado es un átomo en estado excitado. A causa de los procesos de relajación o desexcitación, el átomo excitado libera energía para volver a su estado normal o fundamental. El proceso más probable, en la mayoría de los casos, es una serie de transformaciones que tienen como resultado que un electrón de un orbital más energético ocupe la vacante de una capa más interna; para que tenga lugar este proceso, el electrón tiene que liberar una energía igual a la diferencia de las energías entre los dos niveles energéticos involucrados en el proceso. Esta energía se libera en forma de rayos X, cuya magnitud indicará inequívocamente el

elemento químico del que proviene, de aquí el nombre de emisión característica de rayos X y su utilidad en la identificación de elementos ya que cada uno tiene un espectro de energías característico [Guzmán, 2008].

La intensidad de la señal generada por cada elemento va a depender de su número atómico, y según subamos o bajemos por la tabla periódica la probabilidad de ionización y el rendimiento fluorescente de cada elemento van a implicar factores de corrección contrapuestos. A mayor energía del haz incidente y número atómico bajo, mayor volumen de interacción y por lo tanto menor resolución espacial del análisis [Goldstein, 1994].

Usualmente, las líneas de rayos X característicos reciben el nombre de la capa en la que tienen lugar la vacancia inicial, con un subíndice que indica la capa de la que procede el electrón que pasa a ocupar dicha vacancia. Las transiciones están generalmente comprendidas entre las capas K, L, M y N de esta manera se hablan de estas líneas características como se muestra en la figura 2.17 [Guzmán, 2008].

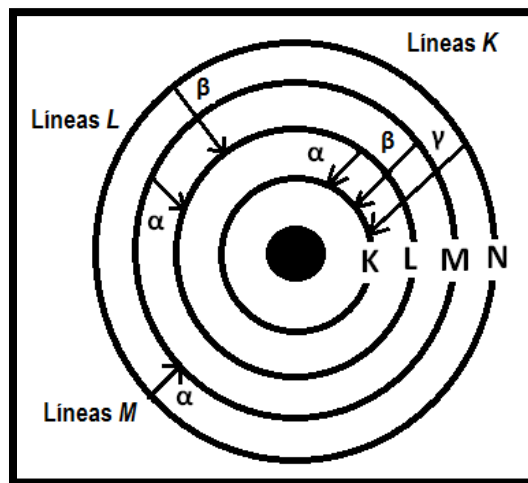


Figura 2.17 Descripción de las transiciones electrónicas durante el proceso de formación de Rayos-X [Guzmán 2008].

Si el electrón expulsado pertenecía al orbital K del átomo obtendremos un rayo-X tipo “K”, pero si pertenecía al orbital L entonces será del tipo “L”, y asimismo los “M” se corresponden con el orbital M. Dentro de estos tipos

generales existen subtipos. Si un electrón expulsado del orbital K es ocupado por un electrón del orbital L, tendremos un rayo-X tipo $K\alpha$, pero si es ocupado por un electrón del orbital M, entonces tendremos un rayo-X tipo $K\beta$. Si un electrón expulsado del orbital L es ocupado por otro del orbital M, tendremos un rayo-X tipo $L\alpha$. A partir de aquí las cosas empiezan a complicarse un poco, ya que tenemos que considerar no sólo desde que suborbital procede el electrón sino también qué suborbital es el que “rellena”, ya que excepto en el orbital K, el resto se dividen en subniveles (3 para el L, 5 para el M, 7 para el N...). Así que, si un electrón expulsado del orbital K es ocupado por otro del orbital L3, tendríamos un rayo-X tipo $K\alpha_1$, si es del orbital L2 sería del tipo $K\alpha_2$, etc. [Goldstein, 1994], [Guzmán, 2008].

Por lo general estos rayos X son medidos por medio de detectores de estado sólido, constituidos de un cuerpo de silicio, germanio u otro material semiconductor. Una ventana de berilio transparente a los fotones de rayos X, aísla al detector. La figura 2.18 muestra un detector semiconductor de Si dopado con Li, detector de Si(Li).

Los fotones de rayos X producen un cierto número de pares de electrón-hueco en el semiconductor, dependiendo de su energía; entre mayor sea esta energía, más electrones se producirán. Un alto voltaje de 1500 V provoca que los electrones sean atraídos hacia la parte trasera del detector y cuando la alcanzan, el potencial cae, produciéndose un pulso negativo, la profundidad del pulso es proporcional al número de electrones y consecuentemente a la energía de radiación incidente. Después de la amplificación de los pulsos, estos se contabilizan por un analizador Multi Canal (AMC) que los almacena según su energía. Estos detectores son capaces de detectar elementos desde el Na ($Z=11$) al Pu ($Z=94$), pero si tienen una ventana ultradelgada puede detectar el B ($Z=5$).

La figura 2.19 muestra la instrumentación básica en el análisis por EDXS.

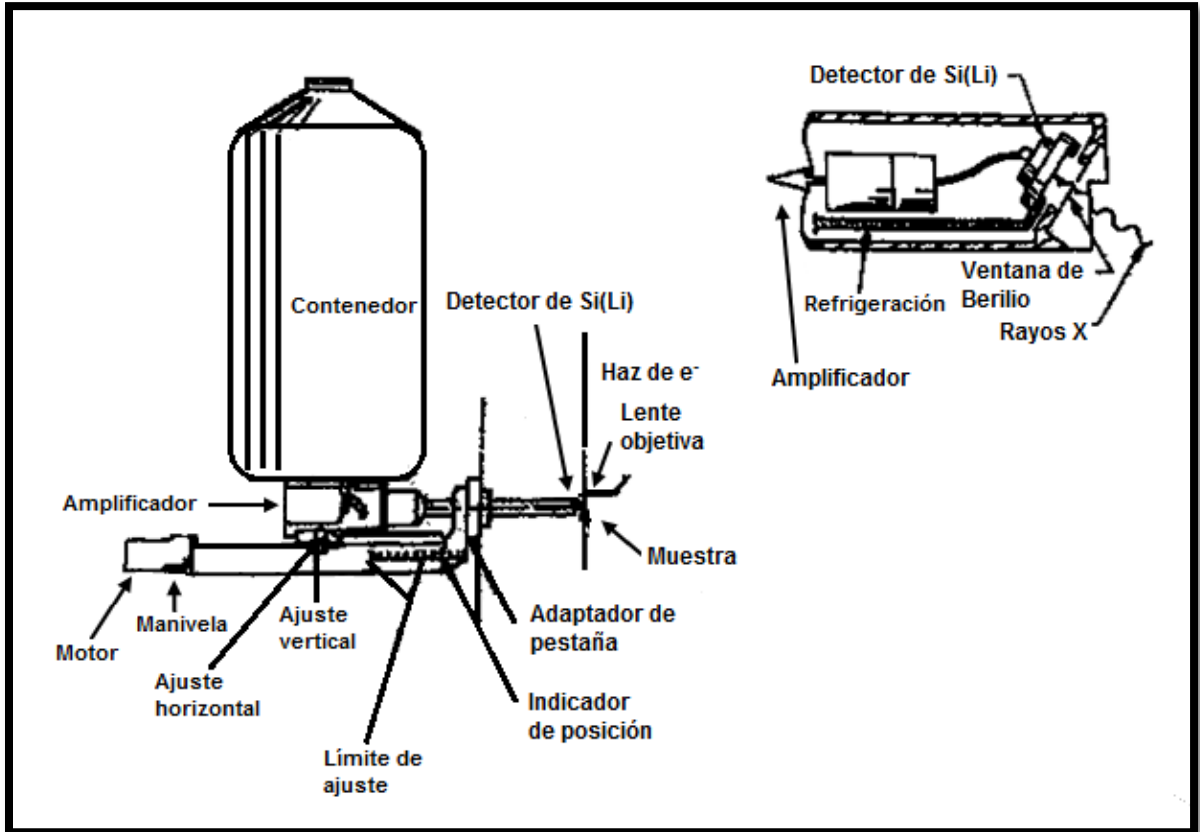


Figura 2.18 Esquema del detector de estado sólido para el análisis de EDXS [Guzmán, 2008].

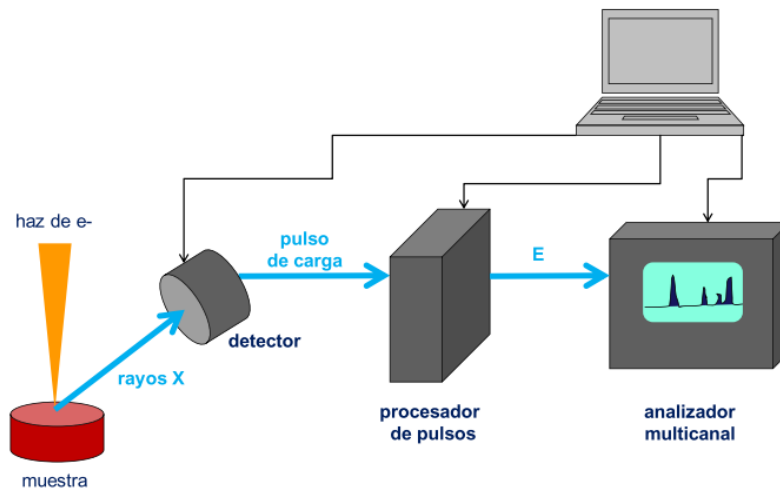


Figura 2.19 Instrumentación básica de la técnica EDXS.

2.4.3 Análisis cualitativo de EDXS.

El análisis cualitativo se basa en la discriminación de las energías de los rayos X captados por el detector, sabiendo que cada energía es característica del tránsito orbital de determinados electrones en cada elemento. Es más sencillo para elementos más ligeros (a partir del boro) y un poco más complicado para elementos más pesados, ya que el número de energías emitidas va aumentando con el número de orbitales. No obstante, como los valores de las distintas energías están lo suficientemente estudiados y definidos, el software del equipo de microanálisis suele hacer un buen trabajo en la detección e identificación de los distintos elementos. A veces puede presentar problemas el solapamiento de picos en el espectro debido a la similitud de energías de orbitales de distintos elementos. Por ejemplo, la línea M del plomo (2.34 keV), la L del molibdeno (2.29 keV) y la K del azufre (2.31 keV) están tan próximas que se solapan en el espectro, por lo que hay que tener en cuenta estos casos y utilizar líneas alternativas (si es posible) para la identificación. No obstante, el software de los equipos suele disponer de algoritmos de deconvolución que resultan muy útiles para resolver este problema [Goldstein, 1994].

CAPÍTULO III

DESARROLLO EXPERIMENTAL

En el presente trabajo de investigación el procedimiento empleado, para obtener nanopartículas de oro, fue el método iniciado por J. Turkevich en 1951 y modificado por G. Frens en 1970, el cual involucra una síntesis química en solución acuosa, empleando Citrato Trisódico como agente reductor y estabilizante de las nanopartículas, en presencia del precursor metálico (Ácido Tetracloroáurico, HAuCl_4).

El Ácido Tetracloroáurico, es un sólido naranja-amarillo que se usa en la purificación y extracción del oro. Es un compuesto inorgánico, que se produce al disolver oro en agua regia. Es un ácido bastante fuerte, así que irrita fácilmente los ojos, la piel y las mucosas.

El Citrato Trisódico, es un polvo blanco cristalino que se utiliza como antioxidante para preservar los alimentos, así como para mejorar el efecto de otros antioxidantes. Químicamente es la sal trisódica del ácido cítrico. Puede causar irritación de la nariz y la garganta. En la Tabla 3.1 se muestran algunas propiedades fisicoquímicas del reactivo precursor y del agente reductor.

Tabla 3.1 *Propiedades fisicoquímicas del ácido tetracloroáurico y citrato trisódico.*

	ÁCIDO TETRACLOROÁURICO	CITRATO TRISÓDICO
Fórmula	HAuCl_4	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7$
Peso Molecular	339.79 g/mol	258.06 g/mol
Color	Amarillo claro	Blanco
Olor	Inodoro	Inodoro
Forma	Líquido	Polvo cristalino
Densidad	1.6 g/cm ³	1.7 g/cm ³
Punto de fusión	254 °C	300 °C

3.1 Preparación de soluciones y analitos.

El reactivo precursor empleado en este proyecto es el Ácido Tetracloroáurico (HAuCl_4). Como alternativa principal se sintetizó el reactivo antes mencionado a partir de la disolución de oro comercial en agua regia (ácido clorhídrico-ácido nítrico en una proporción 3:1). Una vez obtenida la solución precursora se efectuó la reacción de reducción utilizando citrato trisódico 17 mM para la obtención de las nanopartículas de oro. Se realizó la síntesis de AuNPs utilizando HAuCl_4 comercial (Sigma Aldrich), las cuales fungieron como referencia para el método propuesto. Cabe añadir, que, como alternativa secundaria de metales para la síntesis de la solución precursora, se manejaron desechos electrónicos, utilizando agua regia para su disolución y su tratamiento, además que el método utilizado para la síntesis de AuNPs por esta vía está basado en el método Turkevich-Frens. Por otra parte, se debe también señalar que se utilizó agua desionizada tipo Milli-Q con una resistividad de $\geq 18\text{m}\Omega$ a 25°C .

3.1.1 Síntesis del reactivo precursor a partir de oro comercial.

Como precursor de Au se utilizó una lámina de oro comercial, la cual se llevó a analizar por difracción de rayos X, dando como resultado un oro con 99.99 % de pureza y con la confirmación de su composición por el análisis de *EDXS* efectuado, el cual se detalla en el apartado 5.1. A continuación, se colocó una muestra de 1.0012 g de dicho metal en 12.5 mL de agua regia y se dejó disolver durante 24 hrs. El metal se disolvió totalmente obteniendo una solución con una tonalidad amarillo claro. Enseguida se llevó a calentamiento, evaporándose el agua regia hasta alcanzar un volumen final de 2 mL. El color de la solución cambió a amarillo brillante, se dejó enfriar durante unas horas y se realizó una serie de 3 digestiones con HCl. En la última digestión, la solución permaneció en calentamiento hasta que su coloración pasó de amarillo a un tono rojo-naranja, observándose también la formación de cristales. La figura 3.1, muestra el esquema de la síntesis del HAuCl_4 por esta vía.



Figura 3.1 Esquema de síntesis de $\text{H[AuCl}_4\text{]}$ a partir de oro comercial.

3.1.2 Síntesis de AuNPs.

3.1.2.1 AuNPs a partir de oro comercial.

Primeramente, se preparó una solución de 5.0×10^{-3} M de $\text{H[AuCl}_4\text{]}$; para esto, se disolvió 0.1699 g de los cristales obtenidos en agua y se aforó a 100 mL. Se tomó una alícuota de 1 mL de esta solución y se diluyó con 18 mL de agua. Posteriormente se llevó a calentamiento los 19 mL de la solución de $\text{H[AuCl}_4\text{]}$ y tan pronto como llegó a punto de ebullición, se adicionó 1 mL de la solución de citrato trisódico 17 mM (0.2499 g en 50 ml de agua) previamente preparada. El calentamiento fue continuo hasta que el cambio de color fue evidente, pasando de una tonalidad amarilla tenue a lila y finalmente a rojo. La figura 3.2 muestra el procedimiento seguido para la obtención de las AuNPs.

Con el objetivo de evaluar la influencia de la temperatura del agente reductor (citrato trisódico) en la formación de las AuNPs, se realizaron dos experimentos, utilizando en uno, el agente reductor a temperatura ambiente y el segundo experimento, con el agente reductor en caliente a una temperatura de $\approx 50^\circ\text{C}$.



Figura 3.2 Esquema de síntesis de AuNPs a partir de oro comercial.

3.1.2.2 AuNPs a partir del HAuCl_4 Sigma Aldrich.

Como referencia y comparación para los resultados de las soluciones de AuNPs preparadas, se procedió a sintetizar AuNPs a partir del reactivo comercial.

Para la síntesis de las AuNPs se preparó una solución patrón tomando 0.1 mL del reactivo HAuCl_4 -Sigma Aldrich al 30%, se diluyó y aforó a 20 mL con agua. Posteriormente, se tomó una alícuota de 1 mL de la solución patrón y se diluyó con 18 mL de agua, llevándose a calentamiento. Al punto de ebullición se le adicionó 1 mL de citrato trisódico 17 mM y permaneció la solución en calentamiento hasta alcanzar una coloración rojiza. Dicho procedimiento se muestra en la figura 3.3.

Del mismo modo que en el caso de la solución de AuNPs obtenidas a partir del oro comercial, se sintetizó las AuNPs a partir del reactivo comercial utilizando solución de citrato trisódico a temperatura ambiente y caliente ($\approx 50^\circ\text{C}$).



Figura 3.3 Síntesis de AuNPs a partir de HAuCl₄ comercial.

3.1.3 Desechos electrónicos como alternativa de materia prima para AuNPs.

Con la finalidad de evaluar la posibilidad de obtener AuNPs partiendo de desechos electrónicos, se realizó el estudio de estos desechos iniciando con la caracterización por AAS en flama para la confirmación de la presencia de oro en ellos, seguida de la preparación de una posible solución precursora y a partir de ella, la síntesis de las AuNPs de acuerdo a lo establecido en el método Turkevich-Frens.

3.1.3.1 Análisis de desechos electrónicos por AAS.

Se realizó la determinación y cuantificación de Oro y Cobre presentes en los pines de microprocesadores de computadoras por espectroscopia de absorción atómica de flama.

El tratamiento de los desechos electrónicos para este análisis consistió en la disolución del recubrimiento de los pines en agua regia y, para determinar la relación óptima entre el recubrimiento de los pines y el volumen de agua regia necesario para su disolución, se llevó a cabo dos experimentos variando únicamente el volumen de agua regia utilizada. Primeramente, se pesaron 10 pines para cada experimento y se colocaron en un cristalizador. Se les adicionó, respectivamente, 0.4 y 0.8 mL de agua regia con la relación previamente indicada.

En ambos casos se dejó reposar por 24 horas y transcurrido ese lapso, se observó la disolución total del recubrimiento, adquiriendo las soluciones resultantes una coloración azul-verdosa. Los pines fueron extraídos y una vez secos se pesaron para determinar la cantidad de masa disuelta en el agua regia. La figura 3.4 muestra la preparación de las soluciones a partir de desechos electrónicos, las cuales sirvieron de base para la determinación de Au y Cu mediante la técnica de espectrometría de absorción atómica en flama.

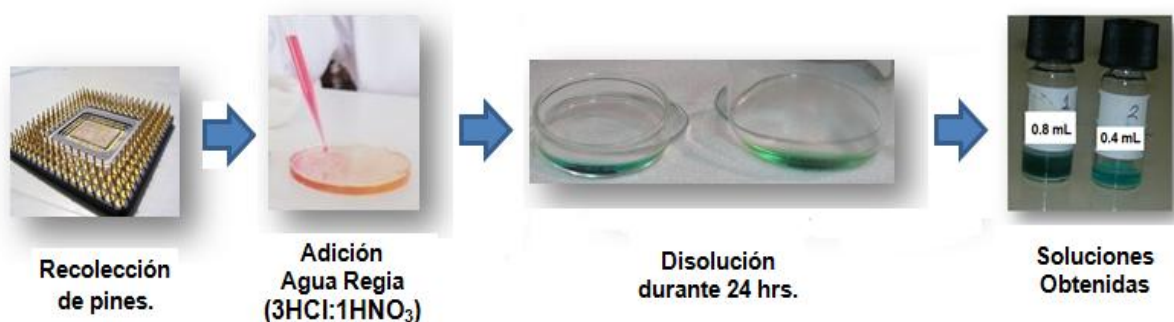


Figura 3.4 Preparación de soluciones a partir de desechos electrónicos para su análisis por AAS.

3.1.3.1.1 Método de cuantificación por Curva de Calibración.

Las mediciones de concentración son generalmente determinadas a partir de una curva de calibración, después de haber calibrado el equipo con los estándares de concentración conocida. Por consiguiente, se realizaron curvas estándar para la determinación de Cu y Au.

- **Curva de calibración de Cu.**

Procedimiento.

A partir de una solución madre de 994 mg/L de cobre se preparó una solución patrón de 100 mg/L. Posteriormente, partiendo de esta solución, se prepararon las soluciones estándar de concentraciones a 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0 y 1.3 mg/L con un volumen de aforo de 100 mL, para la realización de la curva.

- **Curva de Calibración Au.**

Procedimiento.

A partir de una solución madre de 1000 mg/L de Au se preparó una solución patrón de 100 mg/L. Posteriormente, partiendo de esta solución se prepararon las soluciones estándar de concentraciones a 0.03, 0.5, 1, 1.5, 2, 3, 4, 5 y 7 mg/L con un volumen de aforo de 100 mL.

- **Tratamiento de las muestras de desechos electrónicos para la determinación de Au y Cu por AAS.**

A partir de las soluciones de desechos electrónicos obtenidas anteriormente, se prepararon las soluciones correspondientes para analizar por AAS. En primer lugar, de cada solución se tomó una alícuota de 100 μ L y se aforó a 10 mL con agua (Figura 3.5), posteriormente, se analizaron mediante espectroscopia de absorción atómica utilizando la lámpara de Au y Cu para el análisis específico y se efectuó la cuantificación de los metales utilizando las curvas de calibración previamente preparadas.

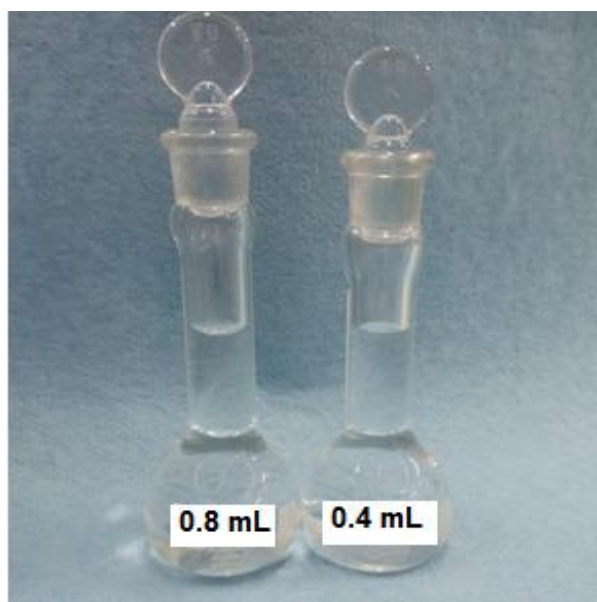


Figura 3.5 Preparación de las muestras de desechos electrónicos para su análisis por AAS.

3.1.3.2 Síntesis del reactivo precursor de AuNPs a partir de desechos electrónicos.

En primera instancia se preparó una solución disolviendo el recubrimiento de los pines de un microprocesador de computadora, añadiendo primero, 50 mL de HCl al 32% y posteriormente 5.3 mL de ácido nítrico concentrado. Se dejó reaccionar por 7 horas, observándose al final de este lapso, que el recubrimiento de pines se había disuelto completamente. Se retiró el microprocesador, se secó y pesó. Por otra parte, al igual que en el HAuCl_4 sintetizado a partir de oro comercial, la solución resultante de la disolución del recubrimiento de los pines fue sometida a calentamiento hasta la concentración de su volumen a aproximadamente 2 mL, se dejó enfriar por 2 horas y posteriormente se efectuó una serie de 3 digestiones con HCl. En la última digestión, la solución permaneció en calentamiento hasta la evaporación del solvente y la formación de cristales. La figura 3.6 muestra el proceso completo de la síntesis del reactivo precursor de AuNPs a partir de desechos electrónicos.



Figura 3.6 Síntesis del reactivo precursor de AuNPs a partir de desechos electrónicos.

3.1.3.3 Síntesis de AuNPs a partir de desechos electrónicos.

Primeramente, se preparó una solución madre de 1000 mg/L, para ello se pesó 0.1002 g de los cristales obtenidos, se disolvieron y aforaron a 100 mL con agua. La síntesis de AuNPs se realizó de la misma manera que en el caso del oro comercial: se tomó una alícuota de 1 mL de la solución precursora y se diluyó con 18 mL de agua. Posteriormente se sometió a calentamiento los 19 mL de la solución preparada y tan pronto como llegó a punto de ebullición, se adicionó 1 mL de la solución de citrato trisódico 17 mM previamente preparada. El calentamiento fue continuo por 10 minutos, sin embargo, no se observó ningún cambio en la coloración de la solución. La figura 3.7 muestra el procedimiento seguido.

La experimentación se efectuó por duplicado, utilizando en una el citrato trisódico caliente ($\approx 50^{\circ}\text{C}$) y en la otra a temperatura ambiente.



Figura 3.7 Síntesis de AuNPs a partir de desechos electrónicos.

Dado que las soluciones preparadas de esta forma no adquirieron la coloración característica de las soluciones de AuNPs, se repitió el experimento adicionando un mayor volumen de citrato trisódico (variando de 1 mL en 1 mL hasta llegar a 3 mL), sin embargo, el resultado la coloración de las soluciones permaneció igual.

3.2 Caracterización.

3.2.1 EDXS.

La lámina de oro utilizada como materia prima para la síntesis del reactivo precursor de AuNPs fue caracterizada por *EDXS* mediante el equipo EDAX acoplado al *SEM* (mostrado en la Figura 3.11) con un detector de estado sólido con ventana de Berilio empleando un voltaje de aceleración de 20 keV.

3.2.2 UV-Vis.

Tanto las soluciones de HAuCl_4 (a partir de oro comercial, HAuCl_4 comercial y desechos electrónicos) como las soluciones de AuNPs obtenidas de cada una de las soluciones precursoras, se caracterizaron por Espectrofotometría UV-Vis utilizando un Espectrofotómetro Marca Perkin Elmer, Lambda 25 (Figura 3.8), en un rango de trabajo de 700 a 250 nm, con una velocidad de barrido 480 nm/min y una fuente de deuterio y tungsteno; utilizando también, una celda de cuarzo con paso óptico de 10 mm.



Figura 3.8 Espectrofotómetro UV-Vis Lambda 25, Perkin Elmer.

3.2.3 SEM.

3.2.3.1 Preparación de los sustratos.

Con la finalidad de mejorar el efecto de carga y aglomeración de las AuNPs, se realizó la preparación de los sustratos (Figura 3.9) para su estudio mediante SEM. Dicha preparación consistió en la deposición de grafito sobre placas de vidrio de 1 cm² las cuales fueron previamente erosionadas y tratadas térmicamente.

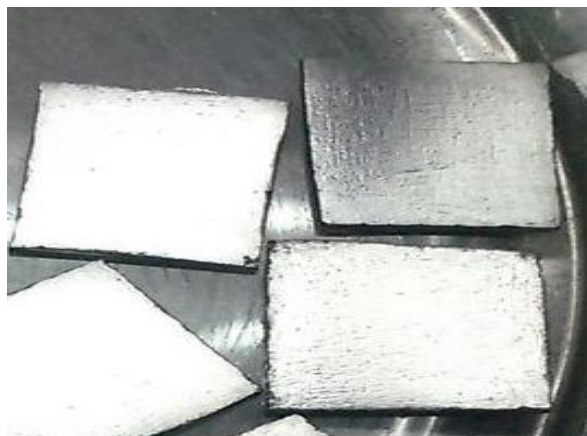


Figura 3.9 Sustratos utilizados para el depósito de AuNPs para su análisis por SEM.

3.2.3.2 Depósito de las soluciones de AuNPs y análisis por SEM.

El volumen empleado para el depósito de las soluciones de AuNPs para su análisis por SEM fue de 50 μ L (Figura 3.10). El proceso de secado se realizó a temperatura ambiente.

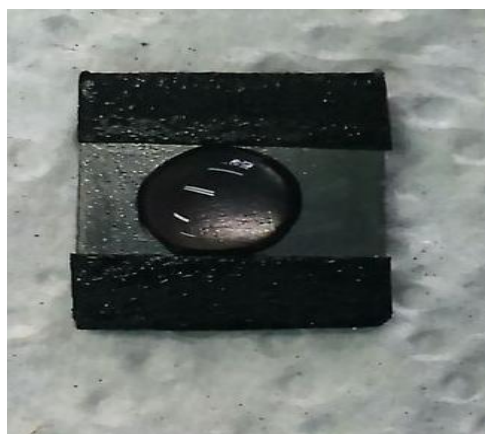


Figura 3.10 Depósito de la solución de AuNPs en el sustrato.

Las muestras de AuNPs fueron observadas y fotografiadas en un Microscopio Electrónico de Barrido marca FEI, modelo Sirion (Figura 3.11). Las micrografías fueron a un voltaje de aceleración de 5 keV. con un detector de estado sólido para electrones secundarios con ventana de Berilio.



Figura 3.11 Microscopio Electrónico de Barrido FEI, modelo SIRION.

3.2.4 AAS.

Esta técnica fue utilizada en un inicio para la confirmación de la presencia del metal de interés (oro) en los desechos electrónicos y posteriormente, se utilizó para cuantificar el contenido de Cu y Au en los cristales obtenidos como reactivo precursor de AuNPs por esta vía de síntesis. Para ello se tomó 0.2011 g de los cristales obtenidos, se disolvieron con 20 mL de agua y se sometió a un proceso de digestión utilizando 3 mL de HNO₃ concentrado. Transcurridos 45 minutos, el proceso de digestión terminó. Se retiró la muestra de calentamiento y se aforó a un volumen de 100 mL con agua. La figura 3.12 muestra el tratamiento dado a los cristales obtenidos a partir de desechos electrónicos para la cuantificación de Cu y Au por AAS.

Del mismo modo que en la caracterización de los pines del microprocesador de computadora, se cuantificó el oro y cobre contenido en los cristales obtenidos a partir de desechos electrónico por el método de curva de calibración.



Figura 3.12 Preparación de la muestra de cristales obtenidos de desechos electrónicos para la cuantificación de Cu y Au por AAS.

Tanto los estándares como la muestra fueron leídos en un espectrofotómetro de Absorción Atómica, Marca Perkin Elmer, modelo AAnalyst 200 (Figura 3.13) usando una lámpara de cátodo hueco Au (242.80 nm) y Cu (324.75 nm), según el caso, con un cabezal de 10 cm y una relación de gases Aire-Acetileno (10.56-2.86 L/min). Los datos para la calibración del equipo se basaron en la tabla mostrada en el anexo 1.



Figura 3.13 Espectrofotómetro de Absorción Perkin Elmer, modelo AAnalyst200.

En este capítulo se presentan los resultados experimentales obtenidos por el método Turkevich-Frens para la síntesis de AuNPs. El apartado está dividido en: resultados de *EDXS* para el análisis de la lámina de oro comercial, asimismo, los resultados obtenidos de la síntesis de AuNPs y su caracterización a partir de las diferentes fuentes precursoras mediante las técnicas *UV-Vis* y *SEM*. Finalmente, los resultados de *AAS* con la finalidad de evaluar la propuesta de síntesis de AuNPs a partir de desechos electrónicos; en el siguiente capítulo, se aborda el análisis y discusión de los mismos.

4.1 EDXS.

Para detectar la presencia de oro en la lámina de oro utilizada para la síntesis del HAuCl_4 , se analizó dicho material por espectroscopía de dispersión de energía de Rayos X, con el equipo y condiciones mencionadas en el apartado 3.2.1, obteniendo el siguiente espectro (Figura 4.1) donde se observan 3 picos a 2.12, 9.71 y 11.92 keV respectivamente.

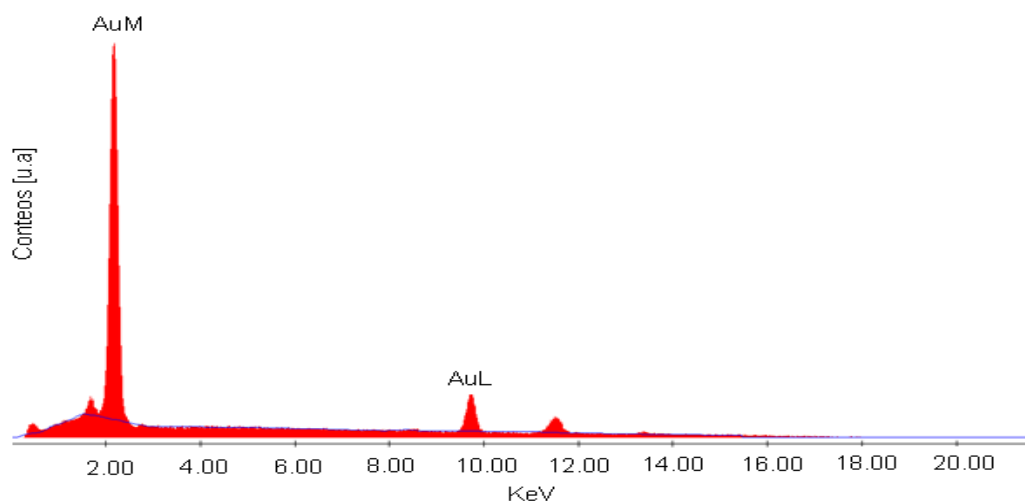


Figura 4.1 Espectro de Dispersión de Energía de Rayos X de la lámina de oro comercial.

4.2 UV-Vis.

4.2.1 Soluciones precursoras.

La figura 4.2 muestra la coloración de las soluciones precursoras de AuNPs sintetizadas; siendo “**a**”, la solución sintetizada a partir de oro comercial; “**b**” la preparada a partir del reactivo HAuCl_4 comercial y “**c**” la preparada a partir de desechos electrónicos.

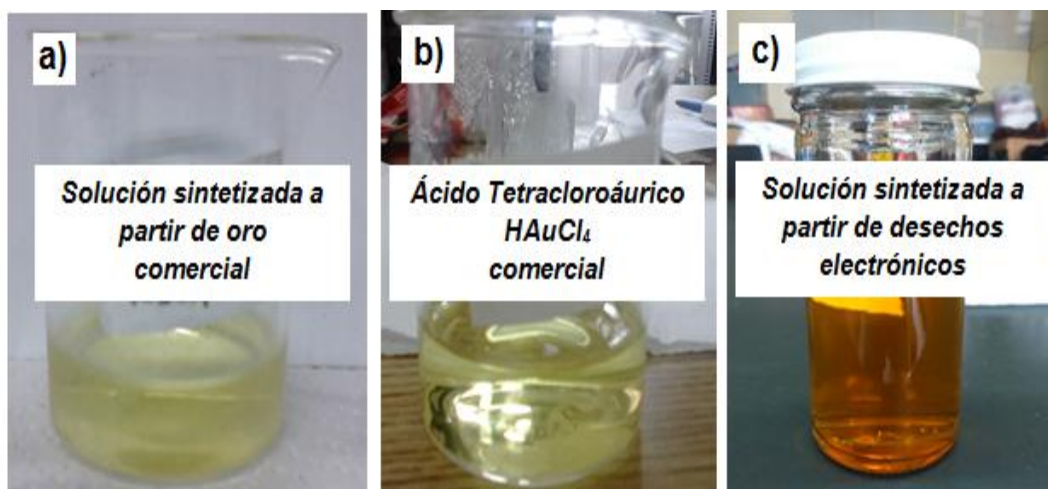


Figura 4.2 Coloración de las soluciones precursoras de AuNPs sintetizadas.

La figura 4.3 muestra los espectros cualitativos por Espectrofotometría UV-Vis de las soluciones precursoras de AuNPs donde “**a**” representa a la solución sintetizada a partir de oro comercial, observándose en dicho espectro una banda a 296 nm; “**b**”, representa a la solución precursora de AuNPs a partir del HAuCl_4 comercial, mostrando una banda de absorción a 302 nm y “**c**” representa al reactivo precursor sintetizado para la obtención de AuNPs a partir de desechos electrónicos, observándose en este espectro, la presencia de 3 bandas a 300, 360 y 474 nm respectivamente.

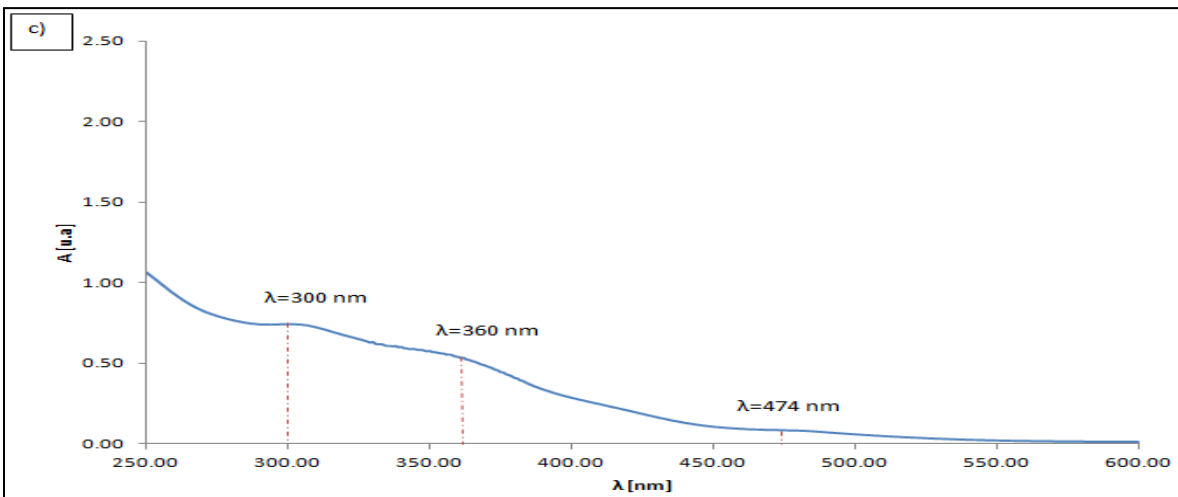
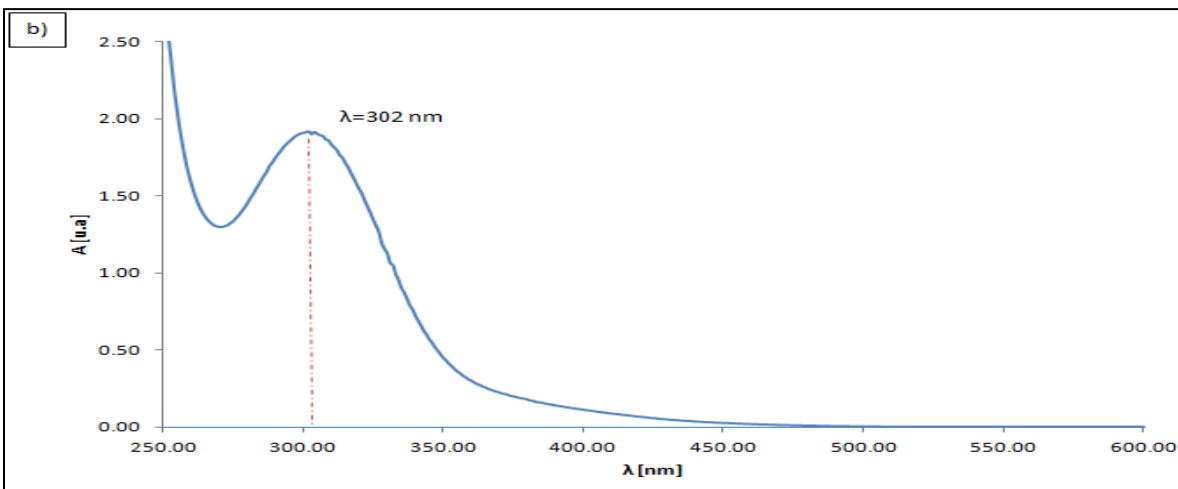
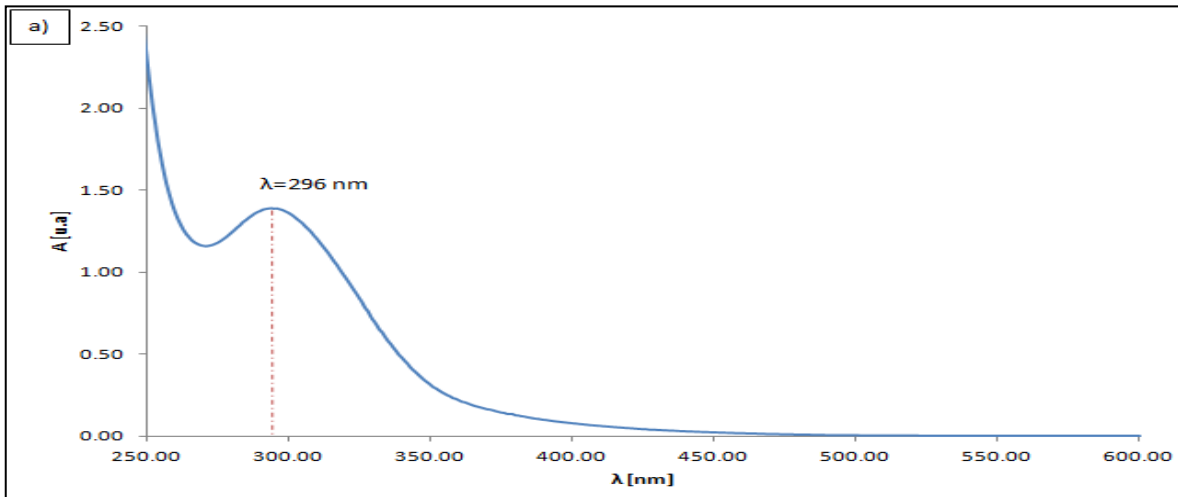


Figura 4.3 Espectros UV-Vis de las soluciones precursoras de AuNPs; “a” solución sintetizada a partir de oro comercial; “b” a partir de HAuCl_4 comercial y “c” a partir de desechos electrónicos.

4.2.2 Soluciones de AuNPs.

Las nanopartículas de oro sintetizadas de acuerdo con el procedimiento descrito en el apartado 3.1.2, fueron caracterizadas por la técnica de Espectrofotometría UV-Vis, empleando las condiciones mencionadas en el apartado 3.2.2. La coloración de las soluciones de AuNPs obtenidas se muestran en las figuras 4.4, 4.5 y 4.6, presentando en cada figura, la apariencia de las soluciones con la variación de la temperatura del agente reductor.

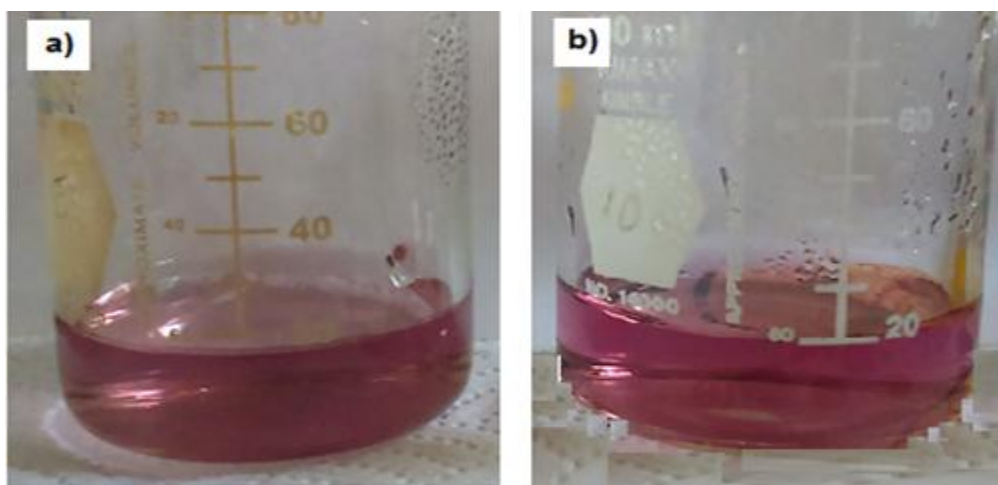


Figura 4.4 Coloración de las soluciones de AuNPs a partir de oro comercial; a) citrato trisódico a temperatura ambiente, b) citrato trisódico caliente.

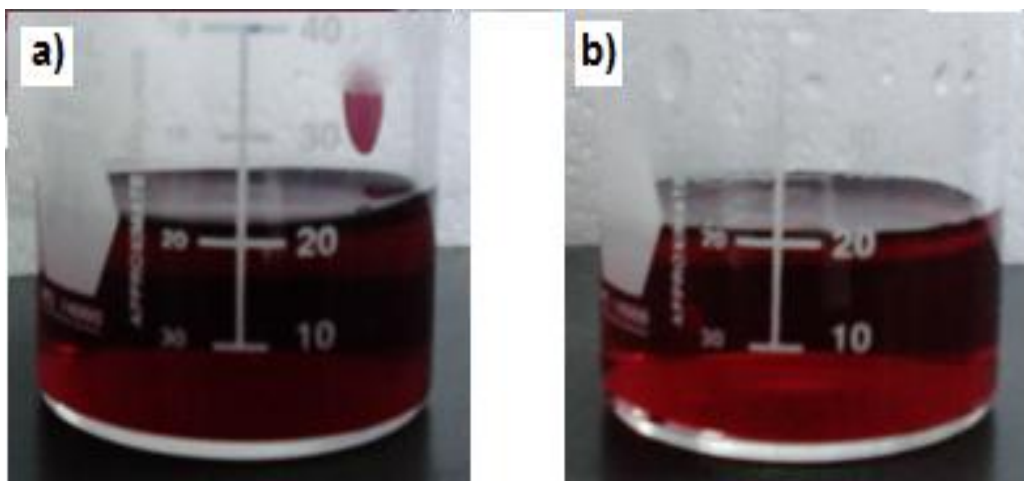


Figura 4.5 Coloración de las soluciones de AuNPs a partir de HAuCl_4 comercial; a) citrato trisódico a temperatura ambiente, b) citrato trisódico caliente.

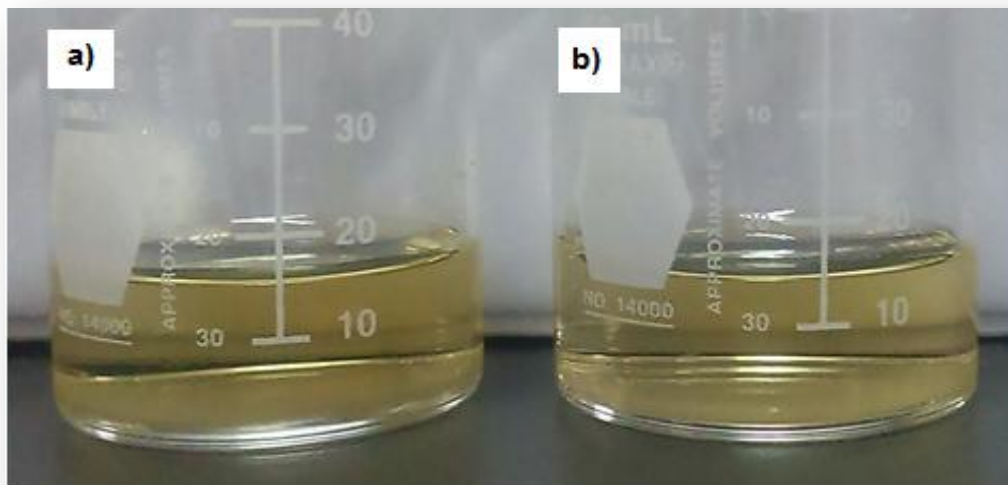


Figura 4.6 Coloración de las soluciones de AuNPs a partir desechos electrónicos; a) citrato trisódico a temperatura ambiente, b) citrato trisódico caliente.

Los resultados obtenidos por la técnica de Espectrofotometría UV-Vis de las soluciones de AuNPs preparadas a partir de oro comercial y del HAuCl_4 comercial, así como de la solución preparada a partir de desechos electrónicos, se muestran en las figuras 4.7, 4.8 y 4.9 respectivamente, presentándose en cada caso, el espectro de *UV-Vis* correspondiente a las 2 temperaturas empleadas del agente reductor, siendo a) las soluciones de AuNPs sintetizadas con citrato trisódico a temperatura ambiente y b) con citrato trisódico caliente, para cada figura. Los espectros presentados en la figura 4.7, muestran una banda a 533 nm para el caso de la solución sintetizada con el agente reductor a temperatura ambiente mientras que para la solución con citrato trisódico caliente, la presenta a 529 nm. Para el caso del HAuCl_4 comercial (Figura 4.8), las bandas se observan a 524 nm para el caso de a) y 521 para el caso de b). Por último, los espectros de *UV-Vis* mostrados en la figura 4.9, referentes a desechos electrónicos, muestran una pequeña banda no muy bien definida a 478 nm para el caso de a) y 476 nm para el caso de b).

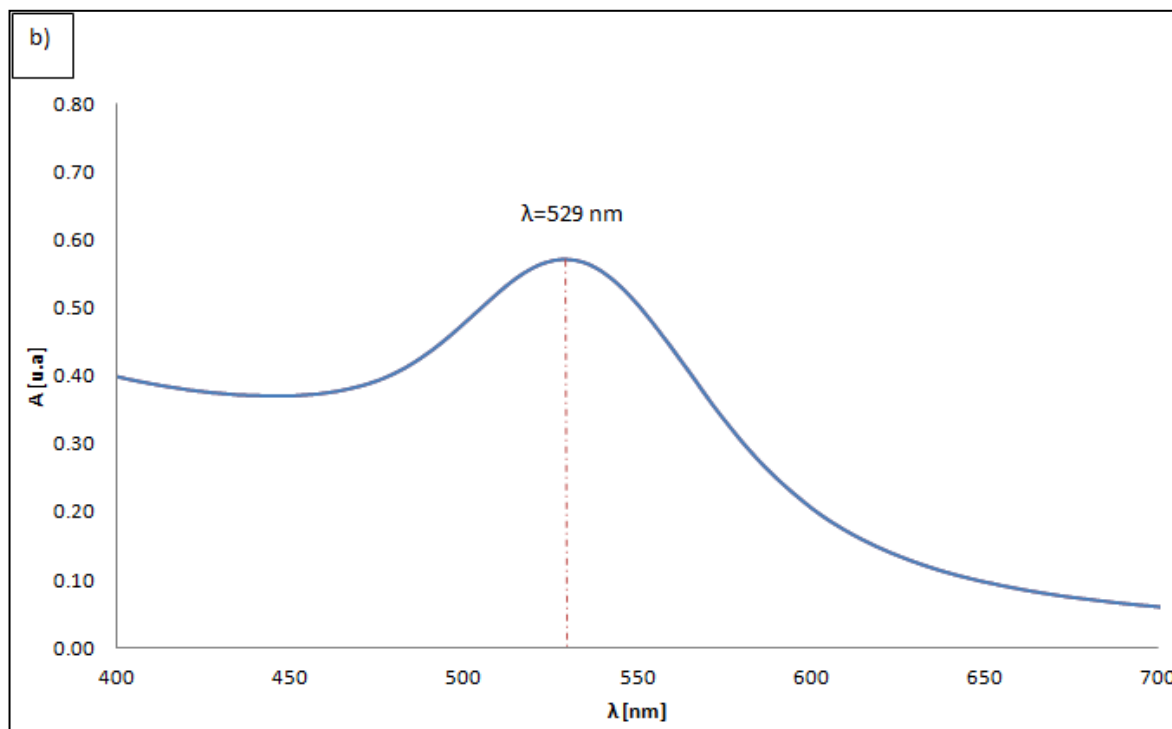
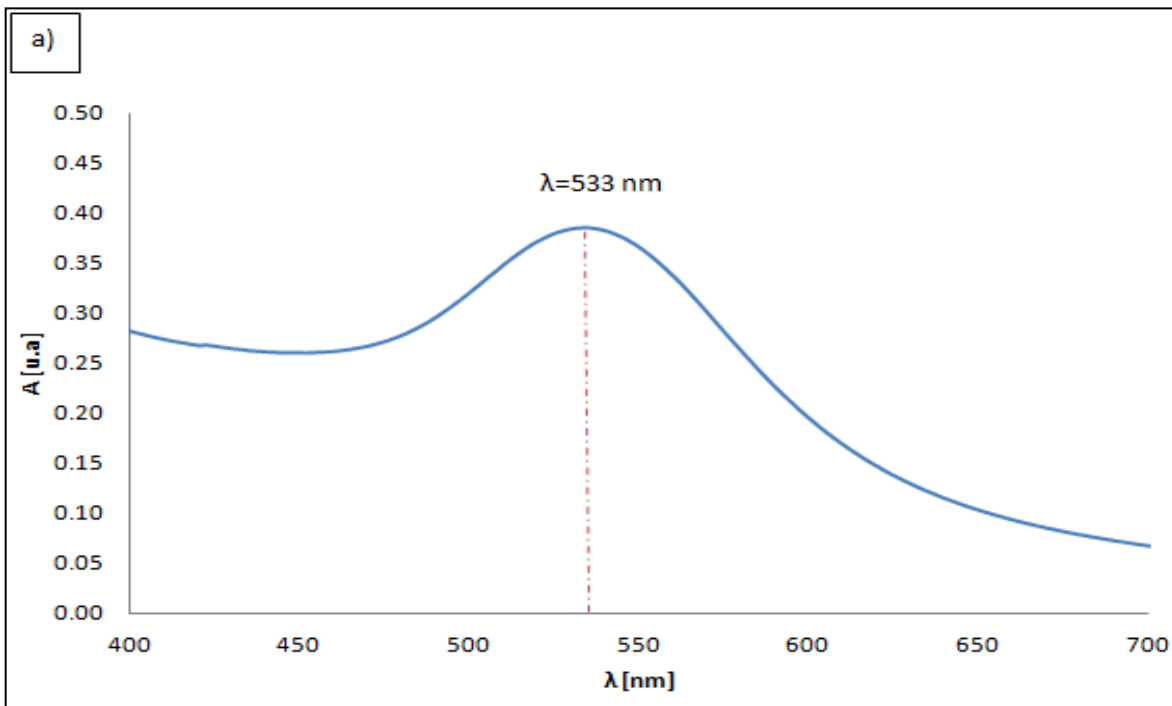


Figura 4.7 Espectro UV-Vis de AuNPs sintetizadas a partir de oro comercial; a) con citrato trisódico a temperatura ambiente; b) citrato trisódico caliente.

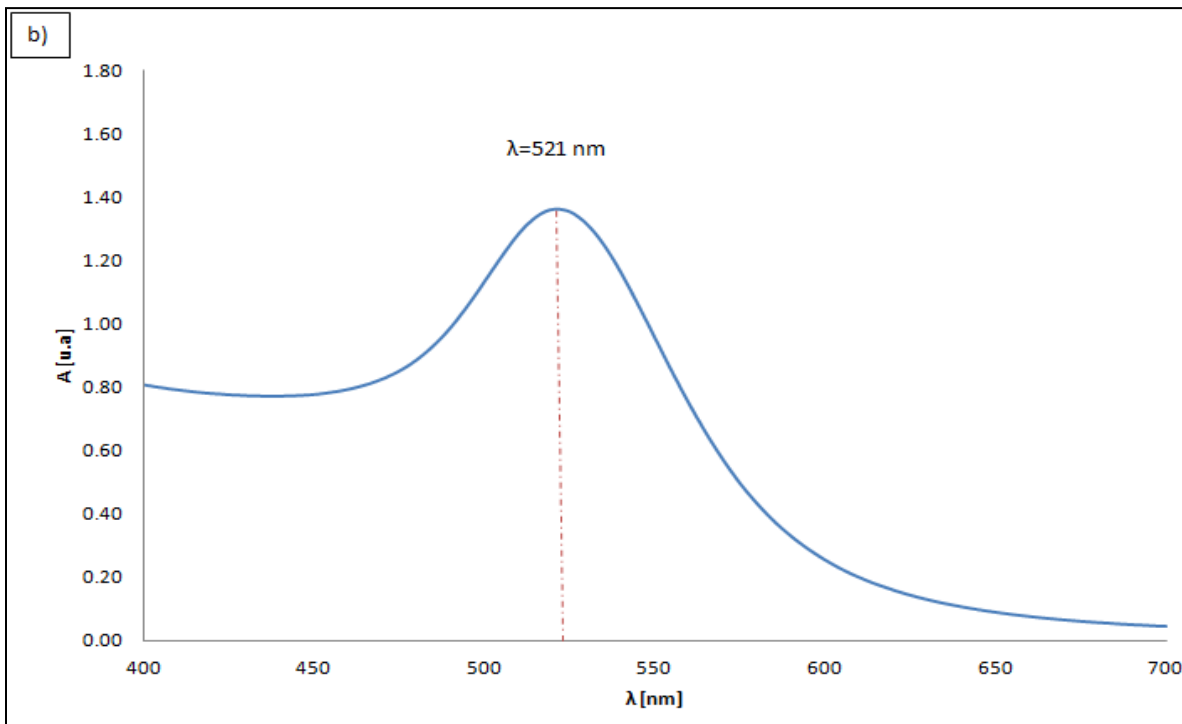
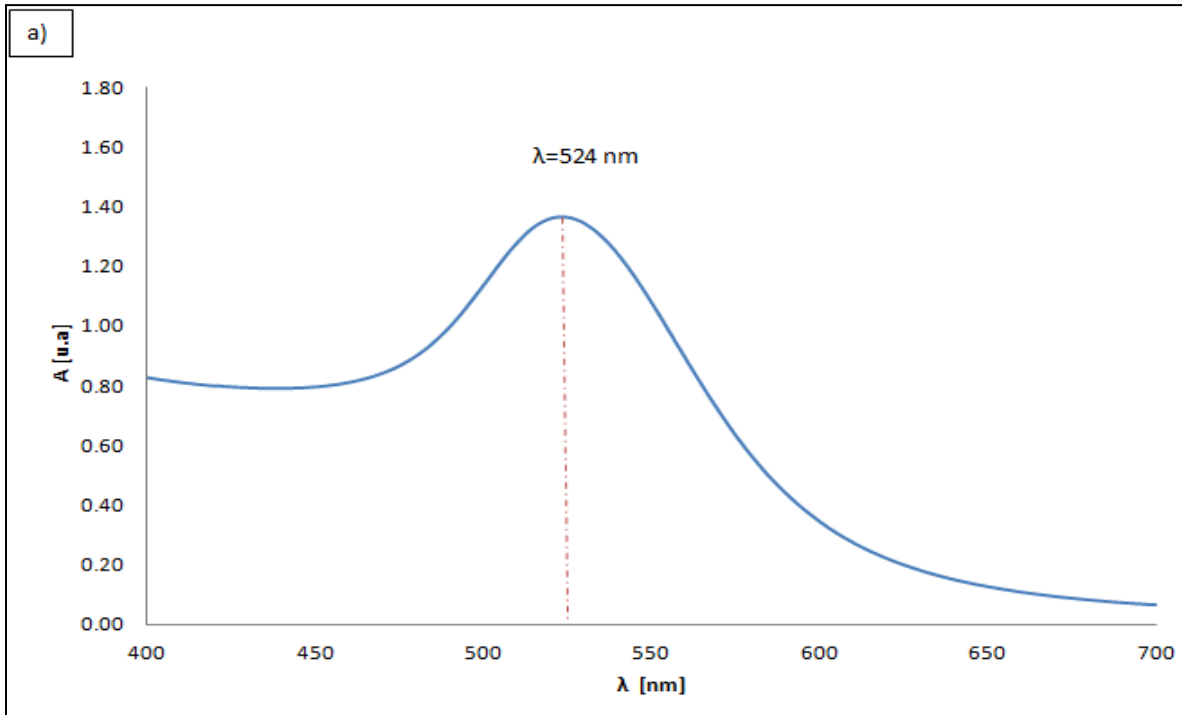


Figura 4.8 Espectro UV-Vis de AuNPs sintetizadas a partir de HAuCl_4 comercial a) con citrato trisódico a temperatura ambiente; b) citrato trisódico caliente.

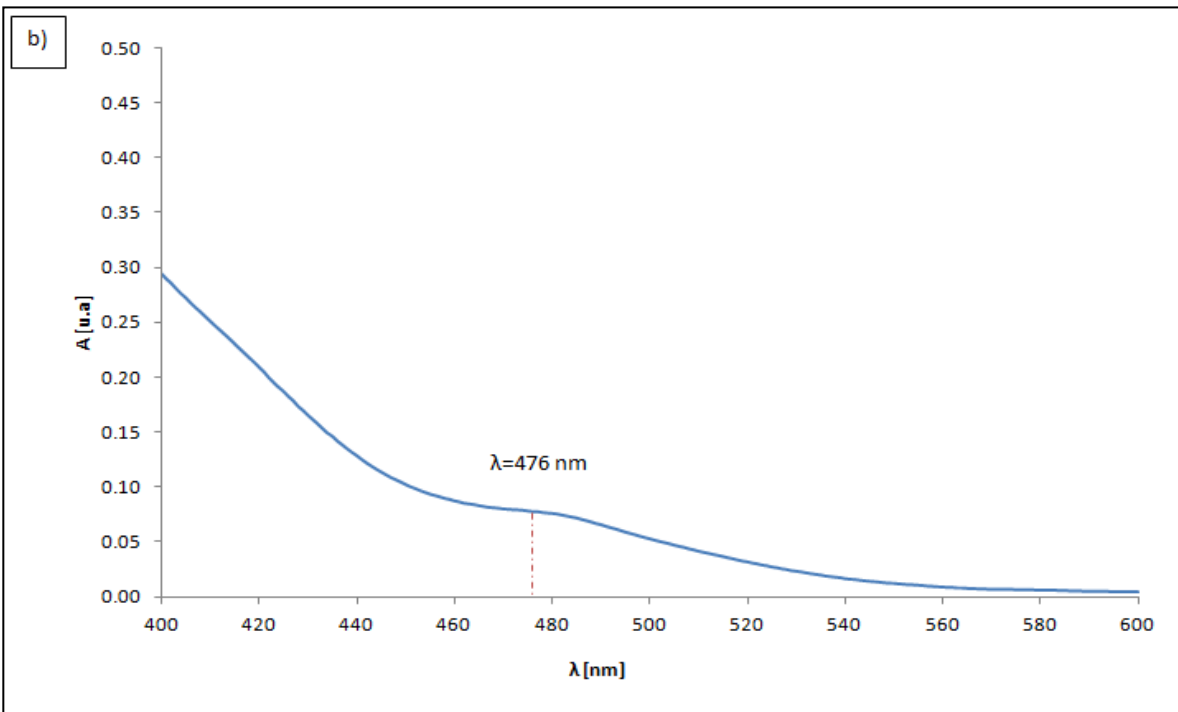
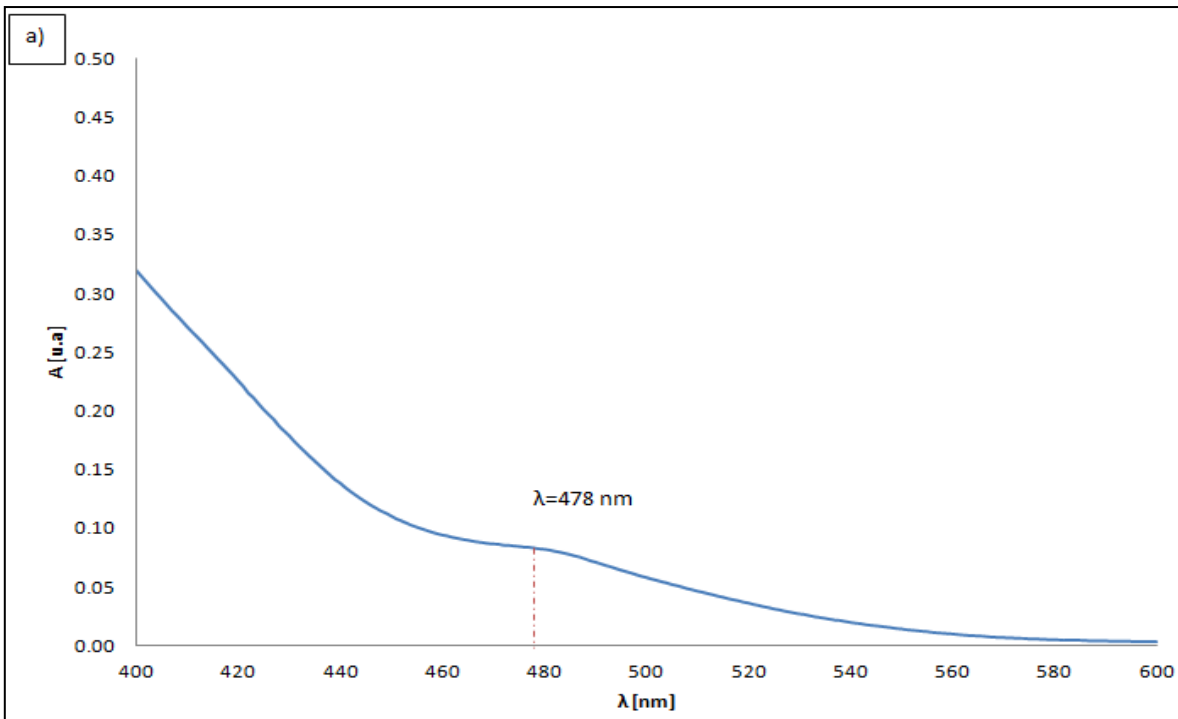


Figura 4.9 Espectro UV-Vis de las soluciones obtenidas a partir de desechos electrónicos; a) con citrato trisódico a temperatura ambiente; b) citrato trisódico caliente.

4.3 SEM.

La caracterización del tamaño y la forma del oro coloidal es de gran importancia para asegurar que las partículas son homogéneas en diámetro y que no hay agregados presentes en la dispersión; las figuras 4.10 y 4.11 muestran las micrografías por Microscopía Electrónica de Barrido de las AuNPs sintetizadas a partir de oro comercial con citrato trisódico a temperatura ambiente y caliente respectivamente. La figura 4.10, muestra una moda del tamaño de nanopartícula de 20 nm y una media de 16.57 nm, mientras que la figura 4.11 presenta una moda de tamaño de nanopartícula de 16 nm y una media de 13.99 nm.

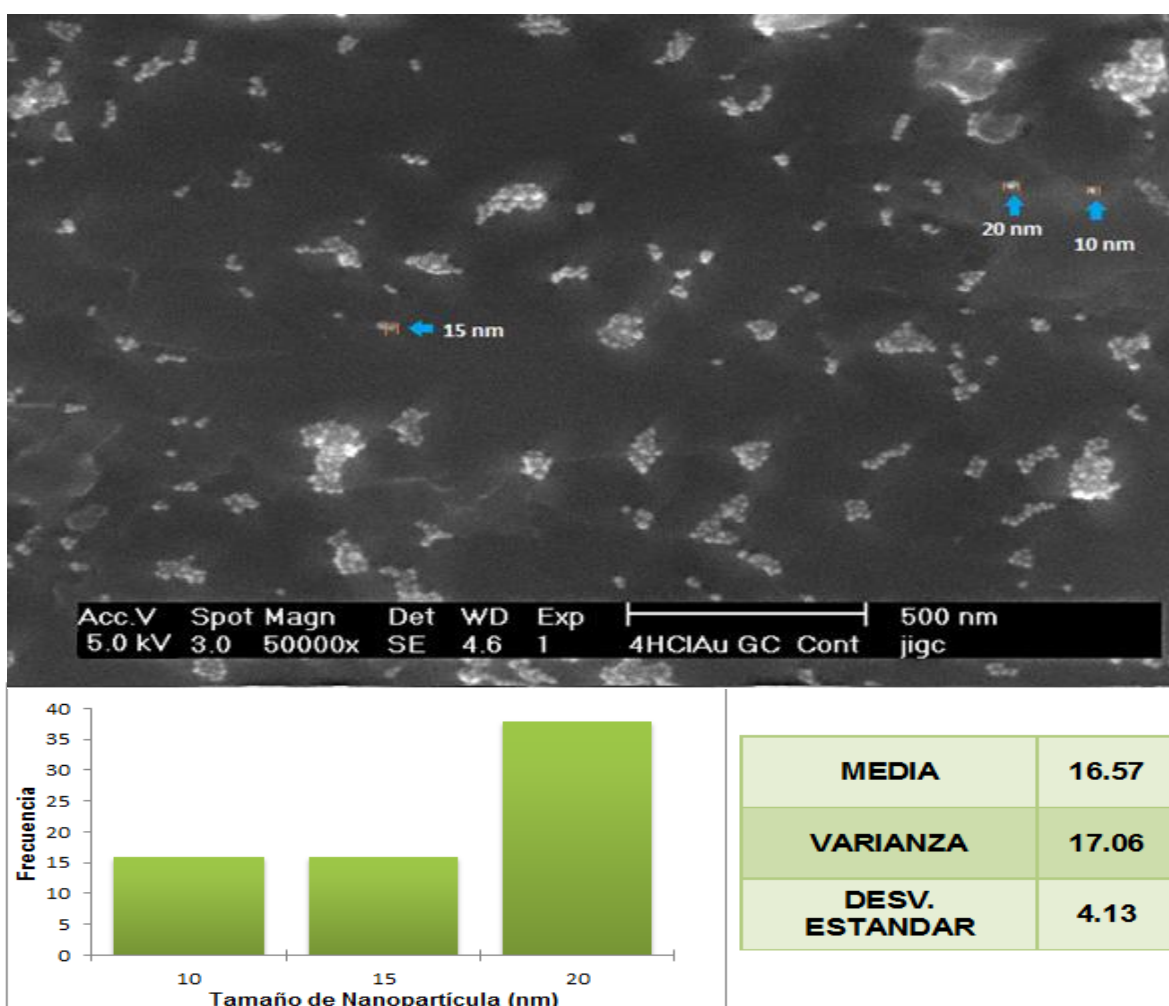


Figura 4.10 Micrografía por SEM e histograma de la distribución de tamaños de las AuNPs a partir de oro comercial con citrato trisódico a temperatura ambiente.

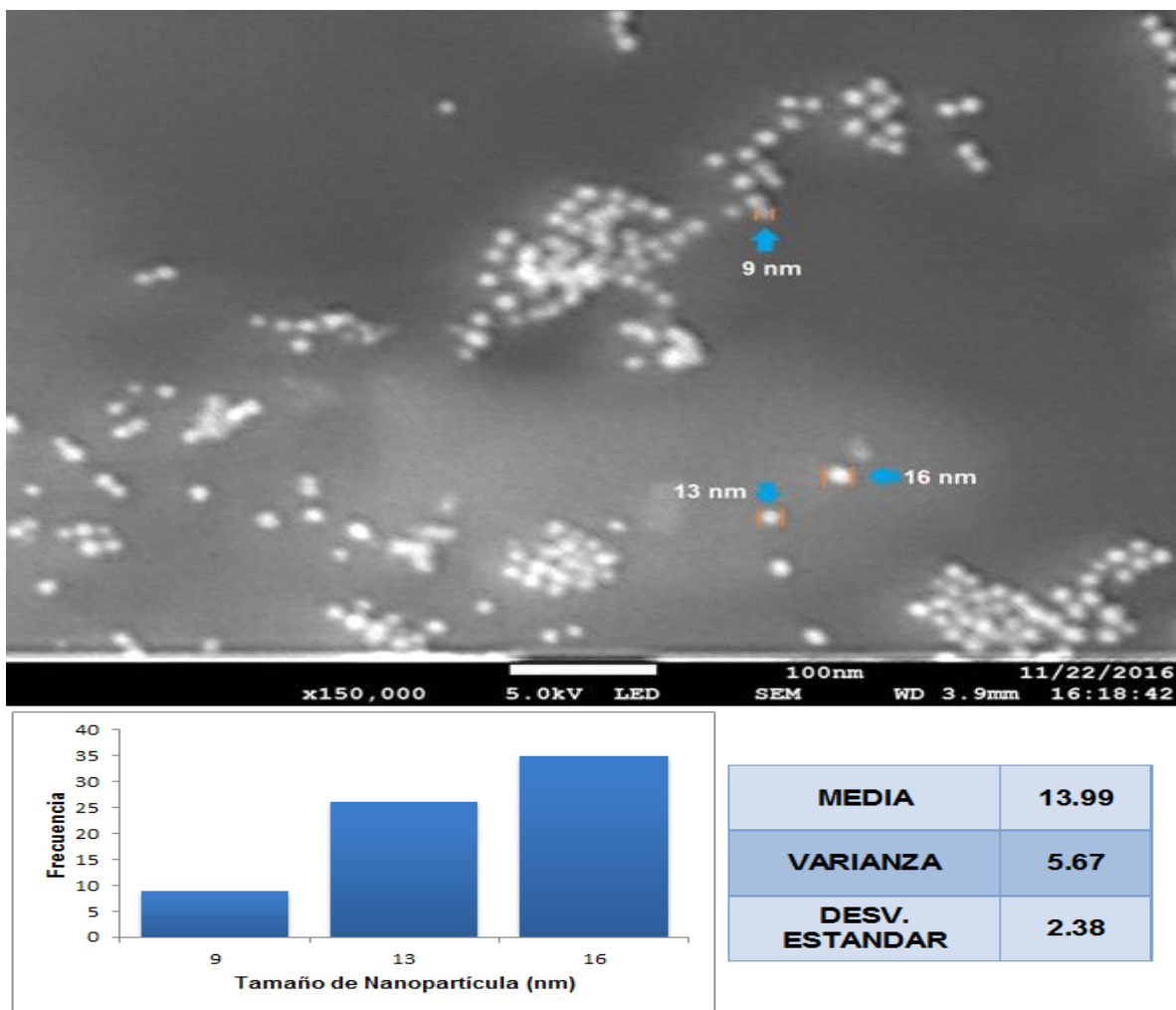
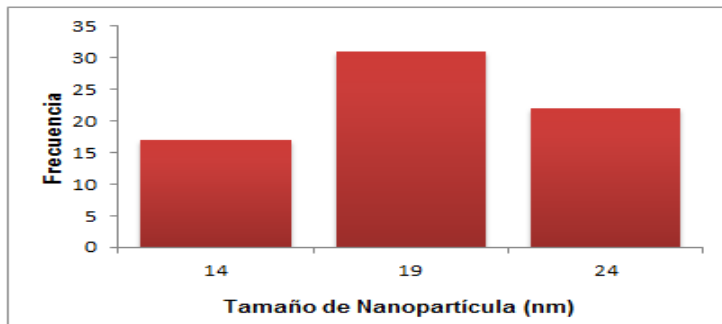
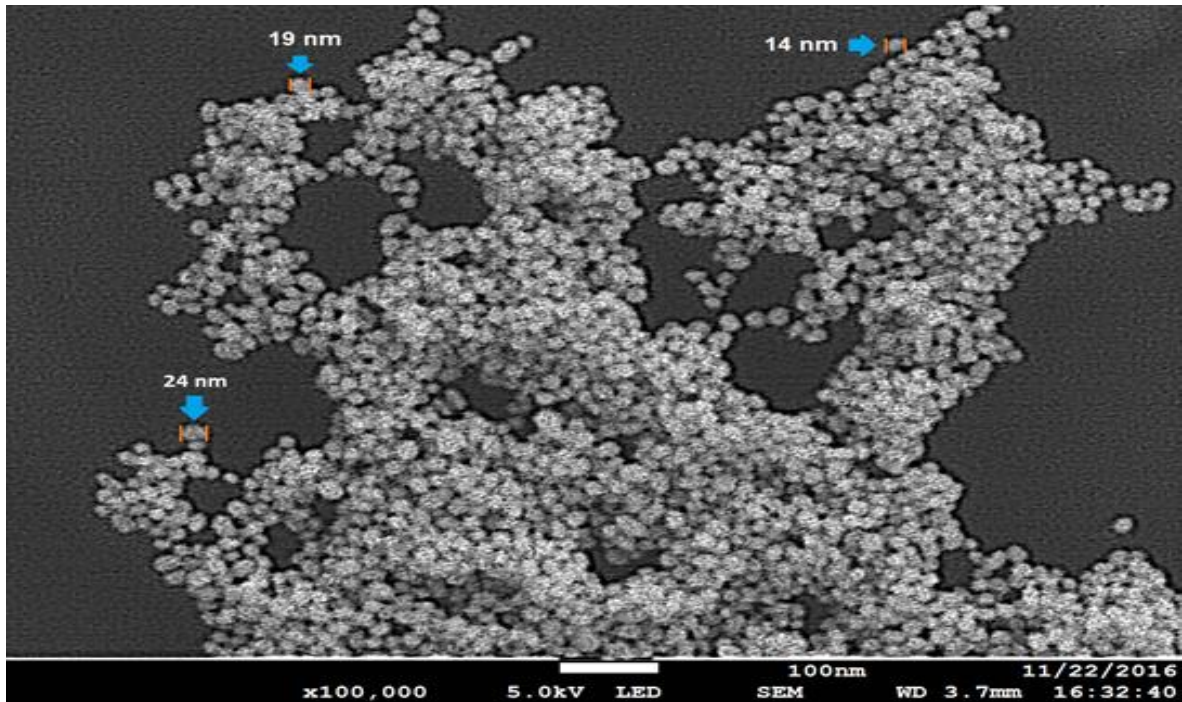


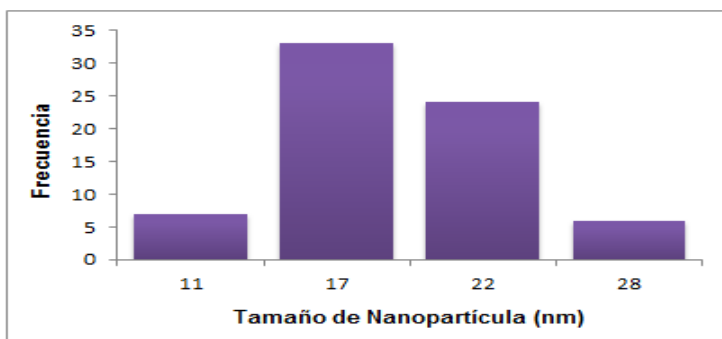
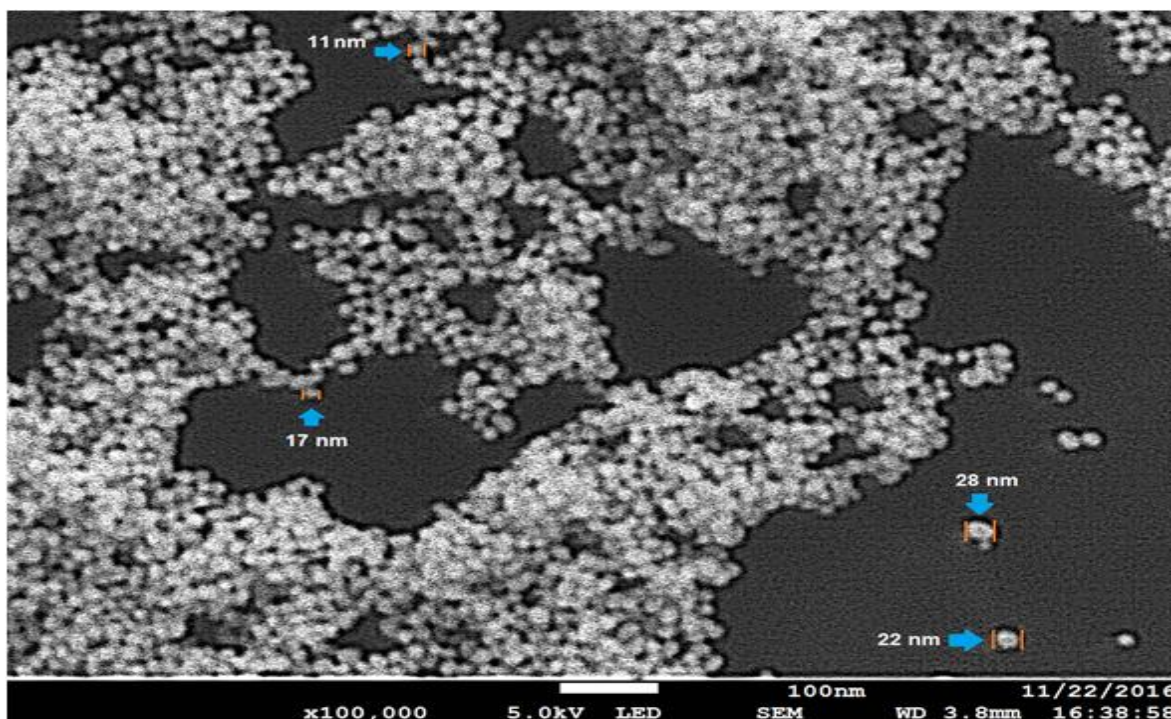
Figura 4.11 Micrografía por SEM e histograma de la distribución de tamaños de las AuNPs a partir de oro comercial con citrato trisódico caliente.

Las figuras 4.12 y 4.13 muestran las micrografías por Microscopía Electrónica de Barrido de las AuNPs sintetizadas a partir del HAuCl_4 comercial con citrato trisódico a temperatura ambiente y caliente respectivamente. La figura 4.12, muestra una moda del tamaño de nanopartícula de 19 nm y una media de 19.36 nm, mientras que la figura 4.13 presenta una moda de tamaño de nanopartícula de 17 nm y una media de 19.06 nm.



MEDIA	19.36
VARIANZA	14.00
DESV. ESTANDAR	3.74

Figura 4.12 Micrografía por SEM e histograma de la distribución de tamaños de las AuNPs a partir de HAuCl_4 comercial con citrato trisódico a temperatura ambiente.



MEDIA	19.06
VARIANZA	18.58
DESV. ESTANDAR	4.31

Figura 4.13 Micrografía por SEM e histograma de la distribución de tamaños de las AuNPs a partir de HAuCl_4 comercial con citrato caliente.

Por otra parte, pese a que las soluciones preparadas a partir de desechos electrónicos no presentaron la coloración característica de AuNPs, se analizaron mediante Microscopía Electrónica de Barrido, mostrándose los resultados obtenidos para las soluciones sintetizadas con citrato trisódico a temperatura ambiente y caliente en las figuras 4.14 y 4.15 respectivamente. Las partículas mostradas en la figura 4.14 presentan tamaños de 0.2 a 0.4 μm y una morfología irregular, mientras que las observadas en la figura 4.15 presentan tamaños de 0.1 a 0.4 μm , y de igual forma, una morfología irregular.

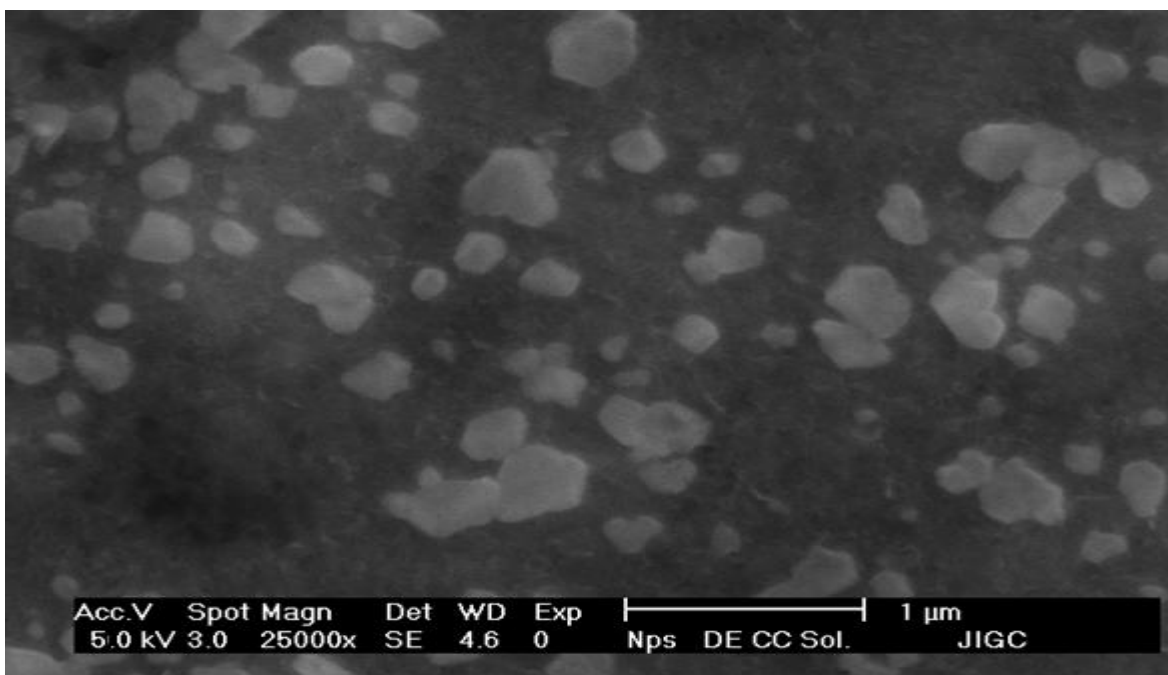


Figura 4.14 Micrografía por SEM de la solución de AuNPs sintetizada a partir de desechos electrónicos con citrato trisódico a temperatura ambiente.

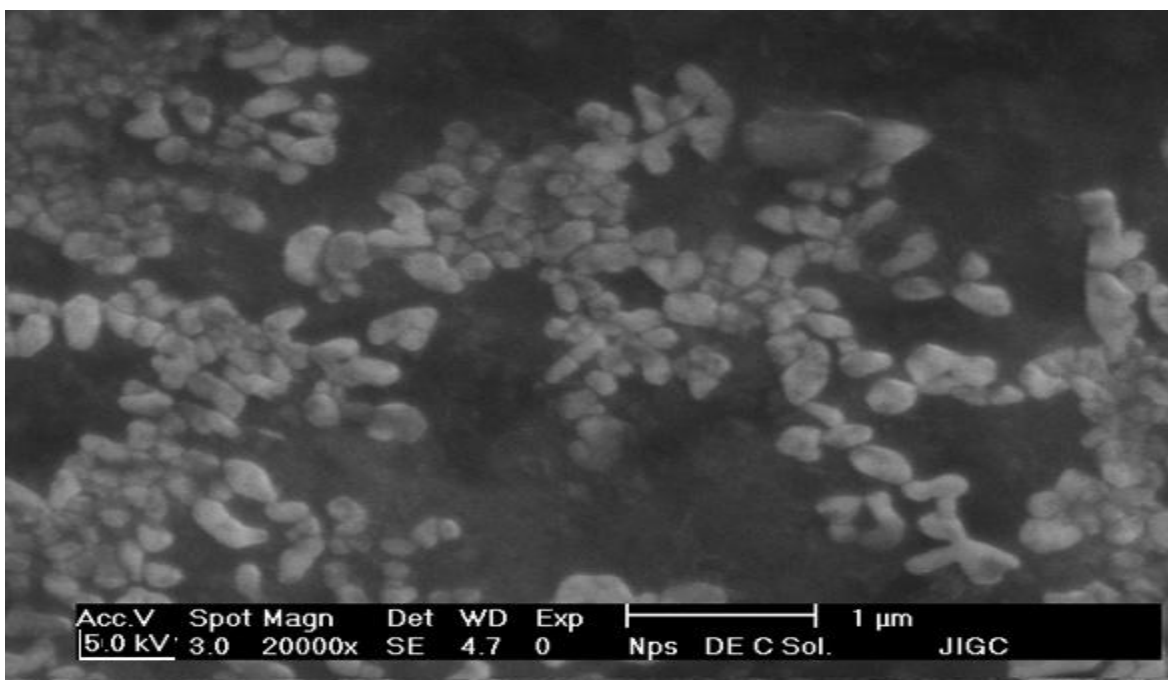


Figura 4.15 Micrografía por SEM de la solución de AuNPs sintetizada a partir de desechos electrónicos con citrato trisódico caliente.

4.4 ASS.

Las muestras sometidas a esta técnica fueron las preparadas a partir de desechos electrónicos. Como se mencionó anteriormente, esta técnica sirvió en primera instancia para comprobar y cuantificar la presencia del metal de interés (oro) y de cobre en dichos desechos y posteriormente, se cuantificaron los mismos metales en los cristales obtenidos como reactivo precursor para la síntesis de las AuNPs partiendo de este material de desecho, con la finalidad de corroborar su presencia.

4.4.1 Determinación y cuantificación de oro y cobre en desechos electrónicos.

De acuerdo al procedimiento efectuado para la determinación del contenido de oro y cobre en los pines de microprocesadores de computadora (apartado 3.1.3.1), una vez disuelto el recubrimiento de los mismos, se procedió a secar los pines y pesarlos con la finalidad de conocer la cantidad de recubrimiento que se disolvió. En la tabla 4.1 se muestran los resultados obtenidos.

Tabla 4.1 Pesos de los pines registrados al inicio y al final de la disolución en agua regia por 24 horas.

Muestra	Peso inicial de pines	Peso final de pines	Cantidad de recubrimiento disuelto
0.8 mL agua regia (3HCl:1HNO ₃).	0.2079 g	0.0740 g	0.1339 g
0.4 mL agua regia (3HCl:1HNO ₃).	0.2020 g	0.1290 g	0.073 g

La técnica de ASS en flama, se utilizó para detectar y cuantificar el Cu y Au contenido en los desechos electrónicos seleccionados (Figura 4.16 y 4.17). Cabe mencionar, que previo a la lectura de los estándares y el análisis de las muestras por ASS para la cuantificación de Cu y Au, se realizó la calibración del equipo

utilizando los estándares de re-calibración de 1.3 mg/L para el caso del cobre y de 7.0 mg/L para el oro, tal y como lo sugieren los parámetros para la cuantificación de metales por la técnica de ASS (*Anexo 1*).

Las lecturas de Absorbancia por ASS para la determinación de Cu y Au de las muestras del recubrimiento de los pines en los microprocesadores, así como su concentración determinada por su respectiva curva de calibración se enlistan en la tabla 4.2; para el caso del Cu se realizó la dilución de la muestra de 1:100 para lograr ajustar su lectura a la curva de calibración.

Tabla 4.2 Absorbancias obtenidas por AAS y cuantificación por curva de calibración de Cu y Au en desechos electrónicos.

		Peso del recubrimiento disuelto		Cu		Au
Muestra	(g)	A (u.a)		C (mg/L)	A (u.a)	C (mg/L)
1	0.8 mL agua		0.191			
	regia	0.1339	Dilución	$C_L = 1.25$	0.008	0.18
	(3HCl:1HNO ₃)		1:100	$C_R = 125$		
2	0.4 mL agua		0.194			
	regia	0.073	Dilución	$C_L = 1.26$	0.007	0.15
	(3HCl:1HNO ₃)		1:100	$C_R = 126$		

Las curvas de calibración para la cuantificación de Cu y Au (Figura 4.16 y 4.17 respectivamente) muestran un factor de correlación (R^2) de 0.9987 para el caso del cobre; para la cuantificación de oro en el recubrimiento de los pines de microprocesador de computadora, se realizó un ajuste en la curva de calibración para minimizar el error, empleándose únicamente los datos de los estándares de menor concentración (0.03, 0.5, 1.0, 1.5 y 2.0 mg/L), la curva de calibración con los datos mencionados se muestra en la figura 4.17, presentando un factor de correlación (R^2) de 0.9820. Toda la información mostrada sirvió para la cuantificación de oro en los cristales obtenidos como reactivo precursor de AuNPs, el cual se detalla en el apartado 4.4.2

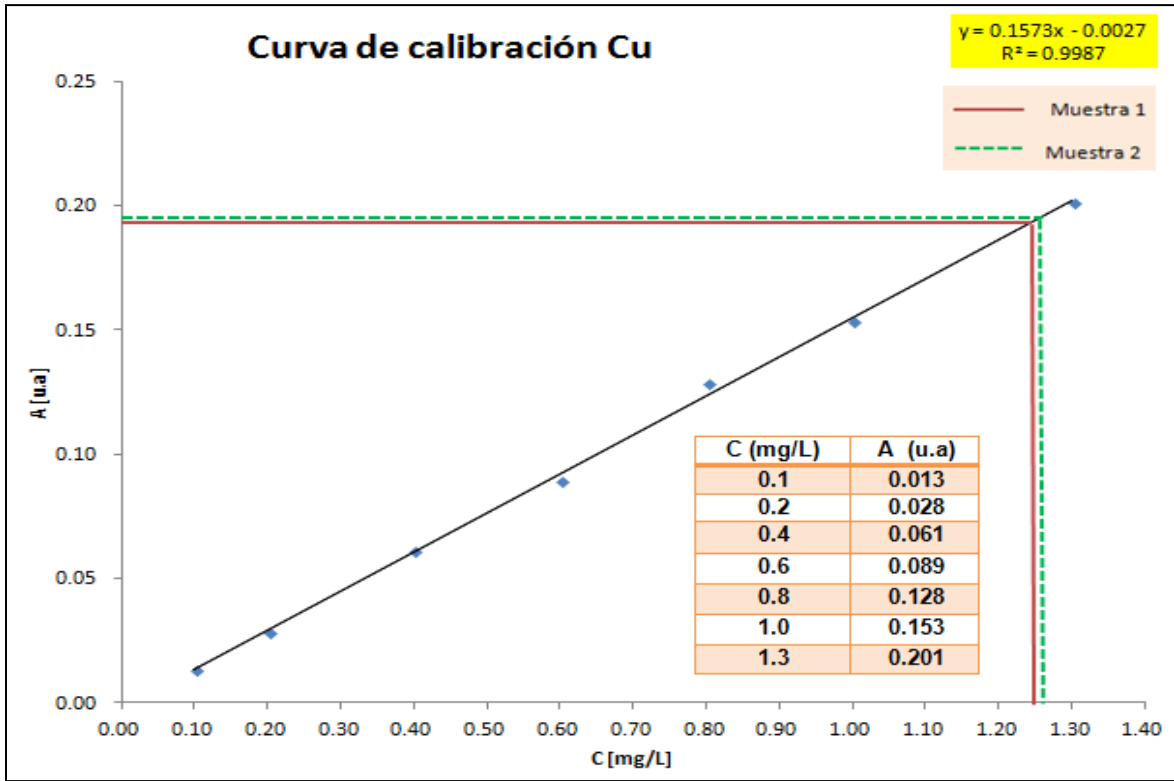


Figura 4.16 Curva de calibración para la cuantificación de Cu en el recubrimiento de los pines del microprocesador de computadora.

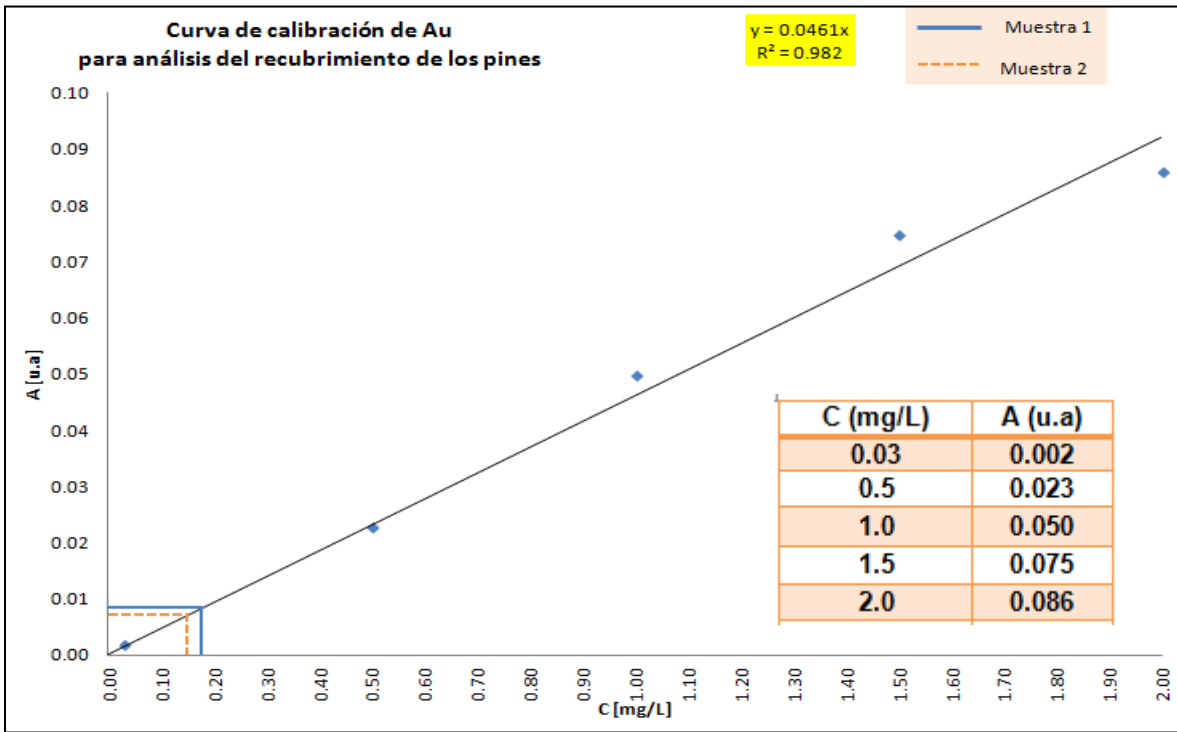


Figura 4.17 Curva de calibración para la cuantificación de Au en el recubrimiento de los pines del microprocesador de computadora.

Para determinar si las condiciones del equipo eran óptimas para el análisis efectuado y por consiguiente garantizar la confiabilidad de los resultados, se calculó con la ecuación 4.1 el valor de sensibilidad o concentración característica del equipo para Cu y Au, obteniendo los siguientes valores:

$$\text{Sensibilidad} = \frac{C_{\text{std recalibración}} \times 0.0044}{A_{\text{medida}}} \quad \text{Ec. 4.1}$$

$$\text{Sensibilidad}_{\text{Cu}} = \frac{1.3 \frac{\text{mg}}{\text{L}} \times 0.0044}{0.201} = 0.0285 \frac{\text{mg}}{\text{L}}$$

$$\text{Sensibilidad}_{\text{Au}} = \frac{7 \frac{\text{mg}}{\text{L}} \times 0.0044}{0.258} = 0.1194 \frac{\text{mg}}{\text{L}}$$

El valor de sensibilidad nos proporciona la concentración mínima confiable, del elemento en cuestión, según el equipo y las condiciones instrumentales; si las concentraciones determinadas de los analitos son superiores al valor obtenido de sensibilidad, se puede garantizar la confiabilidad de los resultados.

4.4.2 Análisis de los cristales obtenidos para la síntesis de AuNPs a partir de desechos electrónicos.

Respecto al tratamiento efectuado a los cristales obtenidos para la síntesis de AuNPs a partir de desechos electrónicos, según se indica en el apartado 3.2.4, los resultados de absorbancia por AAS, así como la concentración de los metales de interés se indican en la tabla 4.3. La figura 4.18 muestra la cuantificación de Cu por el método de curva de calibración, presentando el factor de correlación antes mencionado y una concentración leída de 0.255 mg/L que equivale a una concentración real de 12.75 mg/L según la dilución realizada (1:50). La figura 4.19, muestra la cuantificación de Au por el mismo método, con un factor de correlación (R^2) de 0.9934 y una concentración de este metal de 5.7 mg/L.

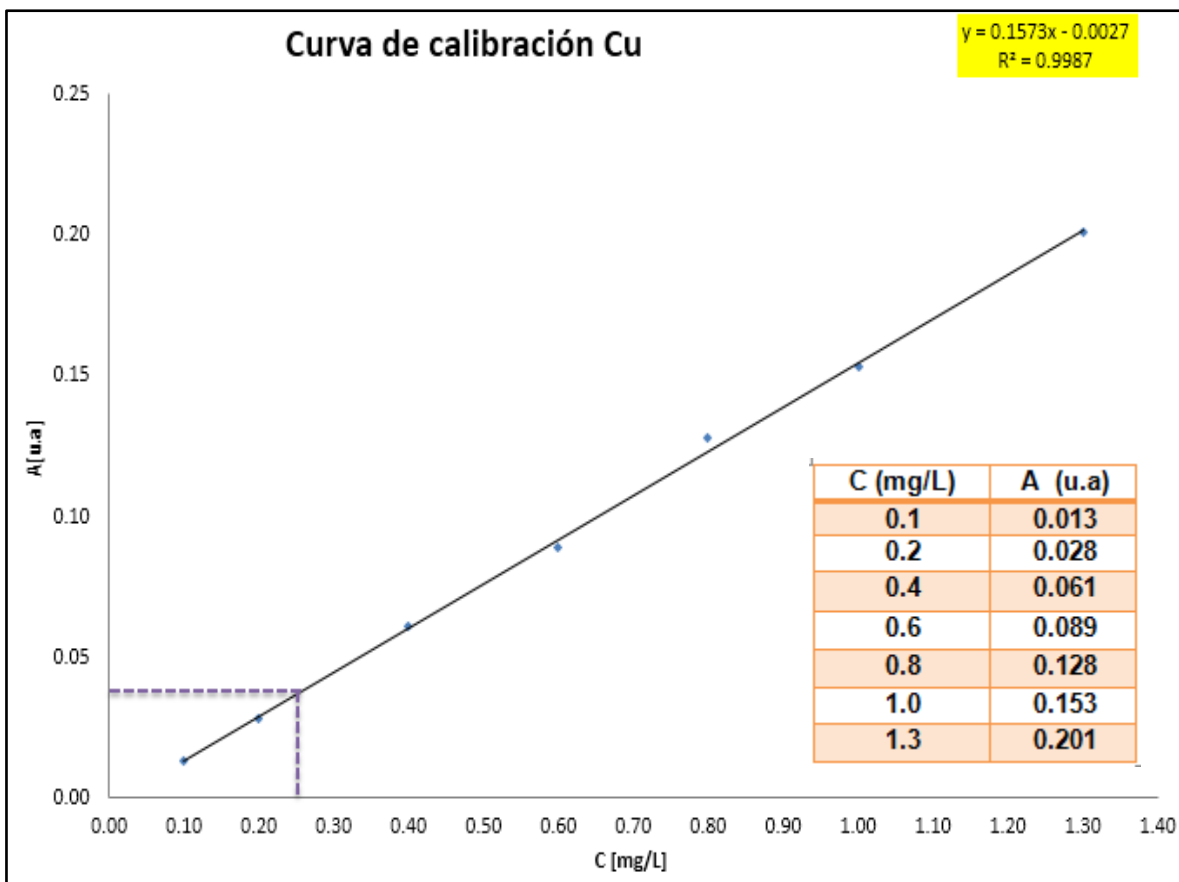


Figura 4.18 Cuantificación de Cu de los cristales obtenidos para la síntesis de AuNPs a partir de desechos electrónicos.

Tabla 4.3 Absorbancias obtenidas por AAS y cuantificación de Cu y Au del reactivo precursor de AuNPs a partir de desechos electrónicos.

Muestra	Cuantificación de Cu		Cuantificación de Au	
	A	C (mg/L)	A	C (mg/L)
Cristales de desechos electrónicos	0.039	$C_L = 0.255$ $C_R = 12.75$	0.215	5.7
	Dilución 1:50			

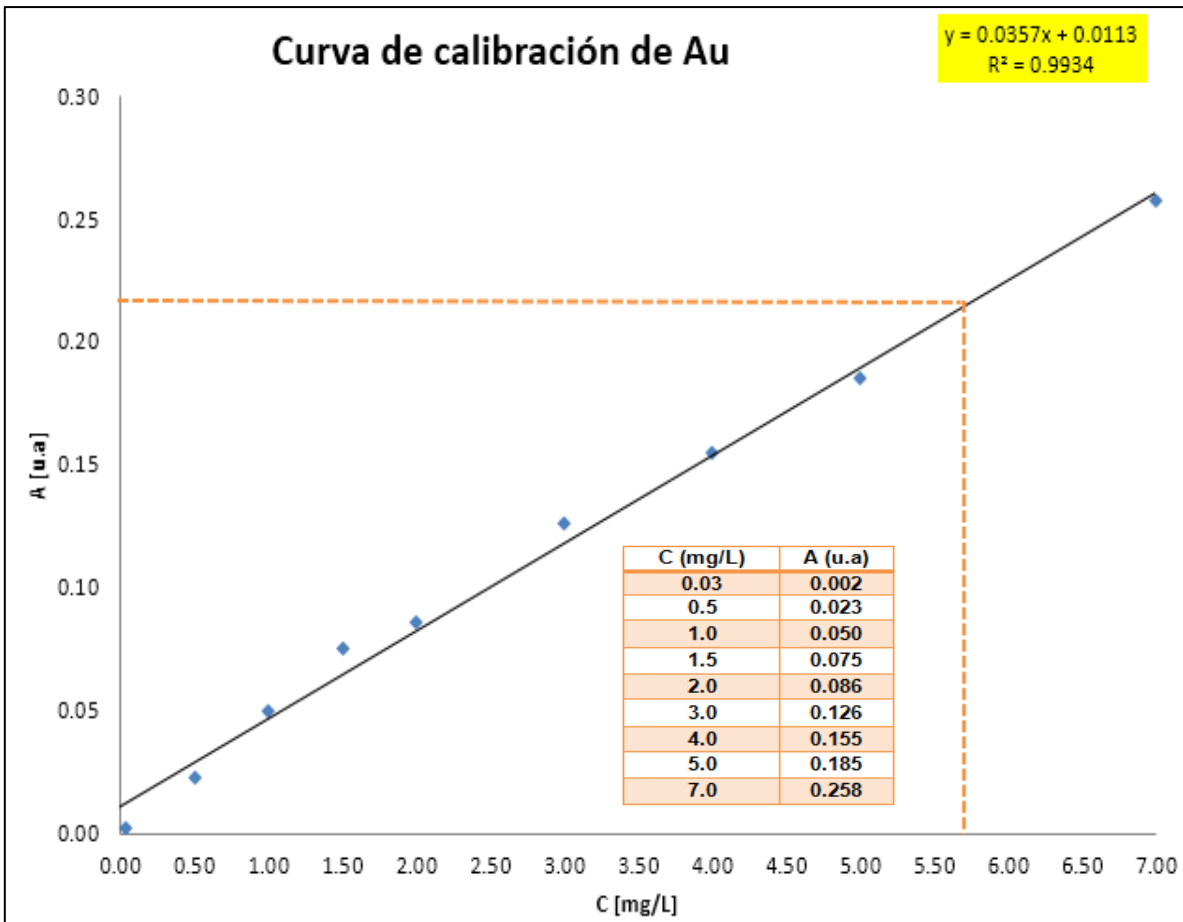


Figura 4.19 Cuantificación de Au de los cristales obtenidos para la síntesis de AuNPs a partir de desechos electrónicos

4.4.3 Determinación de plata en las soluciones sintetizadas a partir de desechos electrónicos.

La determinación de plata por AAS en las muestras obtenidas a partir de desechos electrónicos no fue considerada al principio como parte fundamental del proyecto, sin embargo, debido a los resultados obtenidos de estas muestras por Espectrofotometría UV-Vis, los cuales sugieren la presencia de este metal en las soluciones, se procedió a determinar de forma cualitativa su presencia, arrojando los resultados enlistados en la tabla 4.4.

Para este caso, el equipo fue calibrado utilizando los estándares de recalibración de Cu (1.3 mg/L) y de Ag (1.1 mg/L) según lo indicado en el Anexo 1.

Tabla 4.4 Absorbancias obtenidas por AAS para la detección de Ag de los cristales obtenidos y las soluciones de NPs a partir de desechos electrónicos.

Muestra	Determinación de Ag
	A (u.a)
Cristales de desechos electrónicos	0.056
NPs desechos electrónicos (citrato trisódico a temperatura ambiente)	0.058
NPs desechos electrónicos CC (citrato trisódico caliente)	0.057

CAPÍTULO V

ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En esta sección se presenta el análisis y discusión de los resultados obtenidos mediante la correlación de las diferentes técnicas de caracterización utilizadas. Los resultados experimentales se comparan con resultados teóricos con la finalidad de asegurar la confiabilidad de los mismos.

5.1 EDXS.

Del espectro de dispersión de rayos X mostrado en la figura 4.1 se pueden observar 3 picos, los cuales representan los picos característicos del Au para las series *L* y *M*. De acuerdo a las tablas de energías para las series *L* y *M* de rayos X (*Anexo 2*), la línea *M* de Au, se presenta a una energía de 2.123 keV, por lo cual, el pico encontrado en esta región, que a su vez muestra la mayor intensidad, representa a la línea $M\alpha_1$ del metal en cuestión, debiendo su intensidad a la baja energía necesaria para excitar a los electrones en este nivel, en comparación con la energía necesaria para excitar a los electrones de otras líneas. Los dos picos restantes son representantes de la línea *L*, siendo el primero, la línea $L\alpha_1$, cuyo valor de energía, 9.713 keV, corresponde a la indicada en el *Anexo 2*. El último pico también pertenece a la línea *L*, pero en este caso dado su valor de energía, representa a una subfamilia, cuya energía es de 11.92 keV [Goldstein, 1994]. Por lo tanto, analizando la información encontrada se puede definir que el metal en cuestión es prácticamente oro.

5.2 UV-Vis y SEM.

5.2.1 Soluciones precursoras.

Como se puede observar en la figura 4.2, las soluciones precursoras de AuNPs preparadas a partir de oro comercial y la solución de HAuCl_4 comercial, tienen un

mayor parecido, siendo el color de ambas soluciones, un amarillo translúcido tenue, en cambio, la solución sintetizada a partir de desechos electrónicos tiende al color naranja, lo cual puede estar justificado ya que este tipo de desechos electrónicos no tienen estandarizada una composición de oro ni de otros metales presentes [Unshelm, 2011].

De igual manera, los espectros *UV-Vis* de las soluciones precursoras de AuNPs sintetizadas a partir de oro comercial y del HAuCl_4 comercial (Figura 4.3 “a” y “b”) muestran la banda característica del ácido tetracloroáurico, la cual se presenta a 296 y 302 nm respectivamente. Por otra parte, el espectro teórico de HAuCl_4 marca Fluka propuesto por Corthey (Figura 5.1) presenta la banda de absorción a 310 nm [Corthey, 2008].

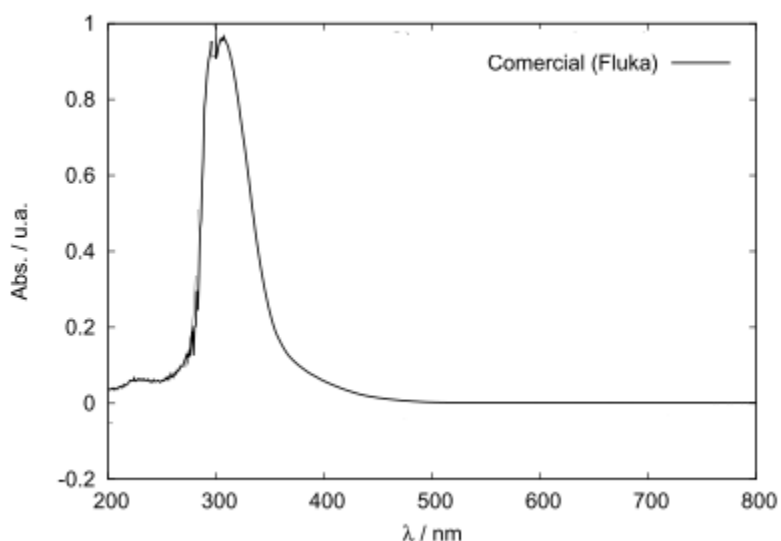


Figura 5.1 Espectro teórico de HAuCl_4 marca Fluka [Corthey, 2008].

Analizando los desplazamientos de la longitud de onda, se observa que tanto el HAuCl_4 comercial como el sintetizado a partir de oro comercial, presentan un corrimiento hipsocrómico respecto al HAuCl_4 teórico, es decir, que la banda de absorción máxima se presenta en longitudes de onda menores [Skoog, 2013], justificándose en éste caso por los efectos de pH de las soluciones. Aunque se desconoce el pH del reactivo teórico, el reactivo sintetizado a partir de oro

comercial presenta un pH de 2.53 mientras que el HAuCl_4 comercial un pH de 2.13 presentando una ligera variación de dicho parámetro.

Para el caso de los desechos electrónicos, el espectro mostrado en la Figura 4.3 “c”, muestra tres bandas no muy bien definidas a 300, 360 y 474 nm respectivamente, posiblemente de AgNO_3 y CuCl_2 , dado que, con la técnica de AAS se pudo detectar la presencia de Cu, Au y Ag y, evaluando el sistema de reacción en el que también se encuentran presente el HNO_3 y HCl, cabe la posibilidad de generar los compuestos mencionados. Las partículas observadas por SEM de las soluciones de desechos electrónicos y la presencia de plata detectada de forma cualitativa por AAS, sugieren la posibilidad de una síntesis de nanopartículas de plata (AgNPs), puesto que en el sistema de reacción se encuentra el elemento plata y el agente reductor utilizado para la síntesis de AuNPs (citrato trisódico) es también adecuado para la síntesis de AgNPs [Cruz, 2012],[Franco, 2016]; se realizó un estudio experimental por UV-Vis de una solución de AgNO_3 , el cual es considerado como reactivo precursor de AgNPs [Sáenz, 2011]. El espectro obtenido de esta solución se encuentra en el Anexo 3 y muestra una banda de absorción a una longitud de onda de aproximadamente 300 nm, por lo que se sugiere que la banda observada a 300 nm en el espectro mostrado en la figura 4.3 “c”, pudiera ser representativa de este reactivo.

Por otra parte, como ya se determinó por AAS, el cobre es el metal más abundante en el sistema y dada la relación de los ácidos que conforman el agua regia, el HCl también se encuentra en abundancia, por lo que se sugiere la formación de CuCl_2 , además, este compuesto en su forma hidratada presenta una coloración azul-verdosa [Parry, 1973], la cual es consistente con las soluciones obtenidas a partir de estos desechos para su análisis por AAS en el apartado 3.1.3.1. Datos bibliográficos sugieren que el CuCl_2 , presenta una banda característica aproximadamente a 300 nm [Gholinejad, 2015], [Christian, 2010], que podría justificar también la banda presente a esa longitud de onda en la figura 4.3 “c”.

Por lo tanto, en el espectro obtenido de la solución precursora a partir de desechos electrónicos (Figura 4.3 “c”), la banda presente a 300 nm, puede estar constituida por la aportación de CuCl_2 , AgNO_3 y, en menor contribución, HAuCl_4 . Se sugiere que las bandas restantes (360 y 474 nm) son resultado de compuestos de cobre, sin embargo, para la confirmación de este resultado y la identificación específica de las bandas, se requeriría realizar una caracterización más exhaustiva de los desechos electrónicos, identificando cada uno de los metales que los componen por AAS y corroborando con un micro análisis de EDXS, además de la identificación de la banda característica de los compuestos de esos metales por espectrofotometría *UV-Vis*.

5.2.2 Soluciones de NPs.

5.2.2.1 AuNPs a partir de oro comercial y del HAuCl_4 comercial.

Las coloraciones obtenidas de las soluciones de AuNPs a partir de oro comercial y del HAuCl_4 comercial (mostradas en el apartado 4.2.2) son consistentes con las tonalidades reportadas en bibliografía [González, 2016], y la presencia de las mismas se corrobora por la técnica de espectrofotometría *UV-Vis*.

Un aspecto importante a considerar en la técnica de *UV-Vis* es la presencia de la resonancia del plasmón de superficie, siendo una de las características más importantes de las nanopartículas metálicas [Díaz, 2013]. Este fenómeno es el causante de que se pueda observar la banda de absorción por espectrofotometría *UV-Vis*, ya que al hacer incidir el haz de luz en las partículas metálicas se genera una interacción entre ellas, produciéndose un exceso de carga sobre la superficie de la nanopartícula debido al movimiento de los electrones que actúa como fuerza restauradora, comportándose el sistema como un oscilador amortiguado, caracterizado por una frecuencia de resonancia observada para el caso del oro en la región visible del espectro electromagnético.

Las figuras 4.7 y 4.8 muestran los espectros de absorción de las soluciones de AuNPs a partir de oro comercial y HAuCl_4 comercial respectivamente, sintetizadas con el agente reductor a temperatura ambiente y caliente para cada caso. Como

se puede observar, para el caso del oro comercial la resonancia del plasmón de superficie se encuentra en una longitud de onda máxima de 533 nm para la síntesis de citrato trisódico a temperatura ambiente y a 529 nm cuando el reductor se encuentra caliente. Para el caso del reactivo comercial, la banda del plasmón de superficie se presenta a 524 nm y 521 nm cuando el agente reductor se emplea a temperatura ambiente y caliente respectivamente. Se puede observar que, para ambos casos, las soluciones con el agente reductor a temperatura ambiente presentan la banda de absorción a una longitud de onda mayor respecto a las mismas soluciones en donde se incrementa la temperatura del agente reductor. En estos casos, el desplazamiento de las bandas no está justificado por el efecto del pH, considerando que las soluciones presentan el mismo valor de este parámetro cuando se sintetizaron con citrato trisódico a temperatura ambiente y caliente, siendo para el caso del HAuCl_4 comercial un valor de 5.62 y para el reactivo sintetizado un pH de 6.94. Por consiguiente, las diferencias en las longitudes de onda a la que se presentan las bandas de todas las soluciones de AuNPs sintetizadas, son atribuidas a los tamaños de las nanopartículas presentes, puesto que, de acuerdo a datos bibliográficos, a mayor longitud de onda, mayor tamaño de nanopartícula [Cruz, 2012]. Analizando los espectros a partir de oro comercial con citrato trisódico a temperatura ambiente y caliente se observa que las AuNPs preparadas utilizando el agente reductor caliente se desplazan a una longitud de onda menor, sugiriendo un tamaño de nanopartícula menor. La misma relación se establece para el caso de las AuNPs sintetizadas a partir del HAuCl_4 comercial en donde existe una variación de 3 nm en la longitud de onda en la que se presenta la banda de absorción, las AuNPs sintetizadas con el agente reductor caliente, presentan dicha banda a una menor longitud de onda respecto a las sintetizadas con el agente reductor a temperatura ambiente, correlacionando éstos resultados con los obtenidos por *SEM*, en donde a partir del reactivo sintetizado en el laboratorio, se obtuvieron AuNPs de 20 nm para el caso de citrato trisódico a temperatura ambiente y 16 nm para el citrato caliente y a partir del HAuCl_4 comercial se obtuvieron AuNPs de 19 y 17 nm respectivamente, confirmando que las nanopartículas sintetizadas con el agente reductor caliente presentan menores

tamaños en comparación con las sintetizadas utilizando al agente a temperatura ambiente.

5.2.2.2 Soluciones de nanopartículas a partir de desechos electrónicos.

Las soluciones obtenidas a partir de desechos electrónicos no presentaron la coloración característica de las soluciones de AuNPs, como se muestra en las figuras 4.4, 4.5 y 4.6, lo cual en primera instancia sugiere la ausencia de las mismas y se confirma con los espectros *UV-Vis* de éstas soluciones (Figura 4.9) en donde no se observa la banda del plasmón de superficie característica de AuNPs. En dicha figura, se observa una banda a 478 nm y 476 nm para el caso de citrato trisódico a temperatura ambiente y caliente respectivamente, a pesar de que sigue la misma tendencia de una menor longitud de onda para las soluciones con el agente reductor caliente, estos resultados no son representativos de AuNPs.

De acuerdo a la coloración de las soluciones obtenidas, las cuales presentan un tono amarillo dorado, la presencia de plata en las soluciones identificadas por AAS y datos bibliográficos [Franco, 2011], [Friederici, 2013], [Monge, 2009]; sugieren que las AgNPs sintetizadas a partir de AgNO_3 y citrato trisódico, dependiendo del tamaño y la morfología de las nanopartículas, presentan bandas características de 393 a 480 nm; se consideró la posibilidad de que la banda observada en los espectros de la figura 4.9 fuera característica de AgNPs, argumentando dicho proceso con que la plata es más reactiva en comparación con el oro, facilitando la reacción entre el agente reductor y la plata en solución. Sin embargo, con el análisis de estas soluciones por *SEM*, se descartó la presencia de AgNPs (0-D), puesto que su tamaño supera los 100 nm en la posición observada, quedando aún abierta la posibilidad de que la banda mostrada por *UV-Vis*, represente nanomateriales 2-D o en su defecto, algún nanomaterial nanoestructurado de plata, lo cual podría corroborarse con un análisis más detallado por *SEM* de su espesor y morfología. Puesto que, en el método desarrollado no se preveía este resultado, no se tomaron las medidas

adecuadas para la formación de AgNPs, lo cual podría justificar los tamaños superiores al rango nanométrico.

5.3 AAS.

5.3.1 Determinación y cuantificación de oro y cobre en desechos electrónicos.

Como se describió en el apartado 3.1.3.1, se realizó la caracterización del recubrimiento de los pines de microprocesadores, de acuerdo con algunos datos bibliográficos, el oro se encuentra sólo en el recubrimiento de los mismos y el cobre es el elemento más abundante en este tipo de desechos [Unshelm, 2011]. Respecto a las curvas de calibración utilizadas para determinar y cuantificar Cu y Au en los pines, los valores del factor de correlación R^2 (0.9987 y 0.9820 respectivamente) son adecuados para considerar confiable la cuantificación por estas curvas ya que su valor se acerca mucho a la unidad. Los resultados obtenidos del tratamiento efectuado a los pines resumidos en la tabla 4.2, además de corroborar la presencia de estos metales en desechos electrónicos, se puede observar la diferencia de la cantidad de recubrimiento disuelto, lo cual fue resultado de la cantidad de agua regia utilizada, los valores de concentración tanto para cobre como oro son consistentes en ambas muestras por lo que los resultados mostrados, representan la composición real de éstos elementos. Además, se confirma que el contenido de oro en los mismos es mínimo en comparación con el contenido de cobre, generando una relación de 694:1 de Cu:Au para el caso de la muestra 1 y 840:1 (Cu:Au) para el caso de la muestra 2, estableciendo en términos generales que para obtener 1 mg/L de Au en la solución, se obtendría alrededor de 767 mg/L de cobre.

5.3.2 Análisis de los cristales obtenidos como reactivo precursor para la síntesis de AuNPs a partir de desechos electrónicos.

Del mismo modo que para el análisis preliminar realizado al recubrimiento de los pines, se realizó la cuantificación de Cu y Au a los cristales obtenidos como

reactivo precursor para la síntesis de AuNPs a partir de desechos electrónicos por el método de curva de calibración (Figura 4.18 y 4.19 respectivamente) cuyos valores de factores de correlación (R^2) de 0.9987 y 0.9934 respectivamente, dan confiabilidad a los resultados de concentración mostrados en la tabla 4.3. De los resultados mencionados, se puede observar que los cristales sintetizados de esta forma tienen una mayor concentración de oro y la relación Cu/Au ahora se representa como 2.2:1 (Cu:Au), es decir, que para obtener 1 mg/L de oro en solución obtendríamos 2.2 mg/L de Cu, aunque sigue siendo mayor la concentración de Cu, esta relación sugiere un mayor control de este metal en la composición de los cristales sintetizados, así como también se confirma la posibilidad de recuperar una mayor porción de oro a partir de este material de desechos.

Los datos obtenidos de concentraciones y relaciones de Cu y Au tanto en el recubrimiento de los pines, como en los cristales del reactivo precursor, dan la pauta para establecer nuevas condiciones de control que permitan obtener una mayor concentración de oro y minimizar la concentración de cobre, ya que, de esta forma, la síntesis de AuNPs a partir de este tipo de desechos podría considerarse viable.

5.3.3 Determinación de plata en las soluciones sintetizadas a partir de desechos electrónicos.

La determinación de plata en las soluciones sintetizadas a partir de desechos electrónicos se realizó únicamente de manera cualitativa como se muestra en la tabla 4.4, las soluciones preparadas de esta forma muestran la presencia de este metal, lo cual en términos generales implica la posibilidad de que tanto la banda observada por espectrofotometría *UV-Vis* (Figura 4.9) como las partículas observadas por *SEM* de estas soluciones podrían ser de este metal, sin embargo, como se mencionó previamente se requeriría una caracterización más específica para este tipo de desechos.

CAPÍTULO VI

CONCLUSIONES

Con base en los resultados obtenidos de este proyecto de investigación se puede concluir que las AuNPs pueden sintetizarse a partir de oro sólido, con una composición alta del metal de interés, y una mezcla de ácidos, mostrando resultados comparables a los obtenidos utilizando el reactivo comercial, como se observa en los espectros por espectrofotometría *UV-Vis* de las soluciones precursoras, en donde la pequeña diferencia de la posición de la banda de absorción característica del reactivo precursor, entre el sintetizado en el laboratorio y el comercial (296 y 302 nm respectivamente), refleja que la composición de las materias primas, el proceso de digestión y el control del pH son aspectos muy importantes a considerar en la síntesis.

A partir del reactivo sintetizado en el laboratorio, se obtuvieron AuNPs esféricas de 17 nm en promedio; además, se confirma con la correlación de técnicas de Espectrofotometría *UV-Vis* y *SEM* que el tamaño de nanopartícula es directamente proporcional a la longitud de onda en la que se presenta la banda característica resultante del fenómeno de absorción del plasmón de superficie, es decir, que nanopartículas de mayores tamaños se presentan a longitudes de onda mayores y viceversa.

Se concluye también, que el agente reductor usado en la concentración y cantidad mencionada en la síntesis, cumplió la función de agente reductor y estabilizante, ya que permitió la obtención de soluciones coloidales de AuNPs debido a que los aniones de citrato proporcionaron las cargas negativas superficiales suficientes, generando repulsiones de tipo coulombicas, evitando de esta forma, la aglomeración y precipitación del metal, lo cual contribuyó en la uniformidad de tamaños y morfologías de las AuNPs obtenidas, tal y como se pudo observar por *SEM*. También se establece que, en el proceso de síntesis de

AuNPs, una mayor temperatura del agente reductor se traduce como la obtención de nanopartículas de menores tamaños, generando, para este caso de investigación, una variación de tamaños en un intervalo de 2 a 4 nm de acuerdo al valor estadístico de la moda entre las AuNPs sintetizadas con citrato trisódico a temperatura ambiente y con el agente reductor a $\approx 50^{\circ}\text{C}$. El hecho de que un agente reductor cumpla la función de agente reductor y agente estabilizante favorece, por una parte, la caracterización de las AuNPs ya que, generalmente los agentes estabilizantes son moléculas tan grandes que en ocasiones llegan a dificultar la visualización de las nanopartículas; y por otra parte, el uso de una menor cantidad de reactivos en el proceso de síntesis, genera métodos más factibles desde el punto de vista económico y sobre el impacto al medio ambiente.

A la vista de los resultados obtenidos en este trabajo de investigación, se concluye que la mejor síntesis fue proveniente del reactivo sintetizado a partir de oro comercial, utilizando citrato trisódico a $\approx 50^{\circ}\text{C}$, arrojando los menores valores estadísticos de moda, media y desviación estándar (16, 13.9 y 2.38 nm respectivamente) en comparación con los resultados de las otras vías de síntesis.

Respecto a los desechos electrónicos como materia prima, los resultados de síntesis no fueron satisfactorios para la obtención de AuNPs, lo cual puede justificarse con la falta de información respecto a la composición real de este tipo de desechos; sin embargo, se logró establecer algunos parámetros que mantienen en pie dicha posibilidad, como por ejemplo, la concentración del metal de interés (Au), obteniendo concentraciones de 0.165 mg/L en promedio para el caso del recubrimiento de los pines y 5.7 mg/L para los cristales obtenidos como reactivo precursor; y su relación con el Cu, considerado el elemento más abundante en este tipo de desechos, obteniendo relaciones Au:Cu de 1:767 y 1:2.2 mg/L respectivamente. Estos resultados nos permiten generar un panorama que permita estimar la cantidad necesaria de este tipo de desechos para considerar posible la síntesis de AuNPs. Además, los resultados obtenidos también sugieren la posibilidad de síntesis de otro tipo de nanomateriales pudiendo ser un ejemplo de ellos nanopartículas de plata, aunque también se abre la oportunidad de utilizar

estos desechos para la síntesis de distintas nanoestructuras, pudiendo hablar incluso de nanopartículas bimetálicas, pero para ello, se requiere en primera instancia, el conocer la composición específica de los metales presentes en estos desechos para así evaluar dicha posibilidad.

Recomendaciones.

Derivado de los resultados obtenidos en este caso de estudio se recomienda, como trabajo a futuro, lo siguiente:

- Para la síntesis de AuNPs a partir de oro comercial y HAuCl_4 comercial, evaluar diferentes temperaturas del agente reductor para determinar la temperatura exacta que permita la menor dispersión de tamaños.
- Caracterizar las partículas obtenidas de las soluciones sintetizadas a partir de desechos electrónicos por el método de Turkevich-Frens por la técnica micro-analítica de EDXS, para identificar la naturaleza de dichas partículas y en caso de ser partículas de plata, determinar las condiciones necesarias de síntesis para asegurar que las partículas formadas entren en el rango nanométrico, así como también, se sugiere el uso de otro agente reductor, pudiendo mencionarse al Borohidruro de Sodio.
- Caracterizar los pines de microprocesadores de computadora y otros tipos de desechos electrónicos, para conocer su composición e identificar todos los metales presentes y generar así, para la obtención de AuNPs, la metodología adecuada para separar los metales y/o maximizar la concentración de oro en el reactivo precursor. Además, una vez identificada la composición exacta de los desechos, se podría evaluar la posibilidad de generar otro tipo de nanoestructuras pudiendo ser monometálicas o bimetálicas.

- Las AuNPs obtenidas en este proyecto de investigación podrían ser utilizadas en el campo de la medicina, pudiendo mencionar, su funcionalización con el anticuerpo antiCD20, formando nano-conjugados para el tratamiento del linfoma no Hodking [Miranda, 2014] o con su acoplamiento con estreptavidina para la detección electroquímica del gen BRCA1 asociado a cáncer de mama y ovario [Wang, 2001] [Chávez, 2015]. Otra posible aplicación es el diseño de biosensores de AuNPs con anticuerpos para la detección electroquímica de Escherichia Coli en agua [Chávez, 2015].
- La síntesis de AuNPs a partir de oro comercial podría volverse un proceso más económico y eco-amigable al utilizar agentes reductores naturales, libres o con una mínima cantidad de químicos, como por ejemplo el extracto de nopal, cebolla, pera, café, laurel, entre otros [Rico, 2010] [Chávez, 2015].

Anexo 1

Parámetros para la cuantificación de metales por la técnica de AAS.

ELEMENTO	λ (nm)	SLIT (nm)	Sensitivity Check (mg/l)	Linear to (mg/l)
Ag	328.07	2.7/0.8	1.1	1
Au	242.8	2.7/1.35	7	50
Cu	324.75	2.7/0.8	1.3	1.6

(PerkinElmer, 2013)

PerkinElmer, 2013, "WinLab32 for AA". Software. Versión 7. Atomic Absorption Spectrophotometry cookbook.

Anexo 2

Longitudes de onda y energías de rayos X de las series *K*, *L* y *M*.

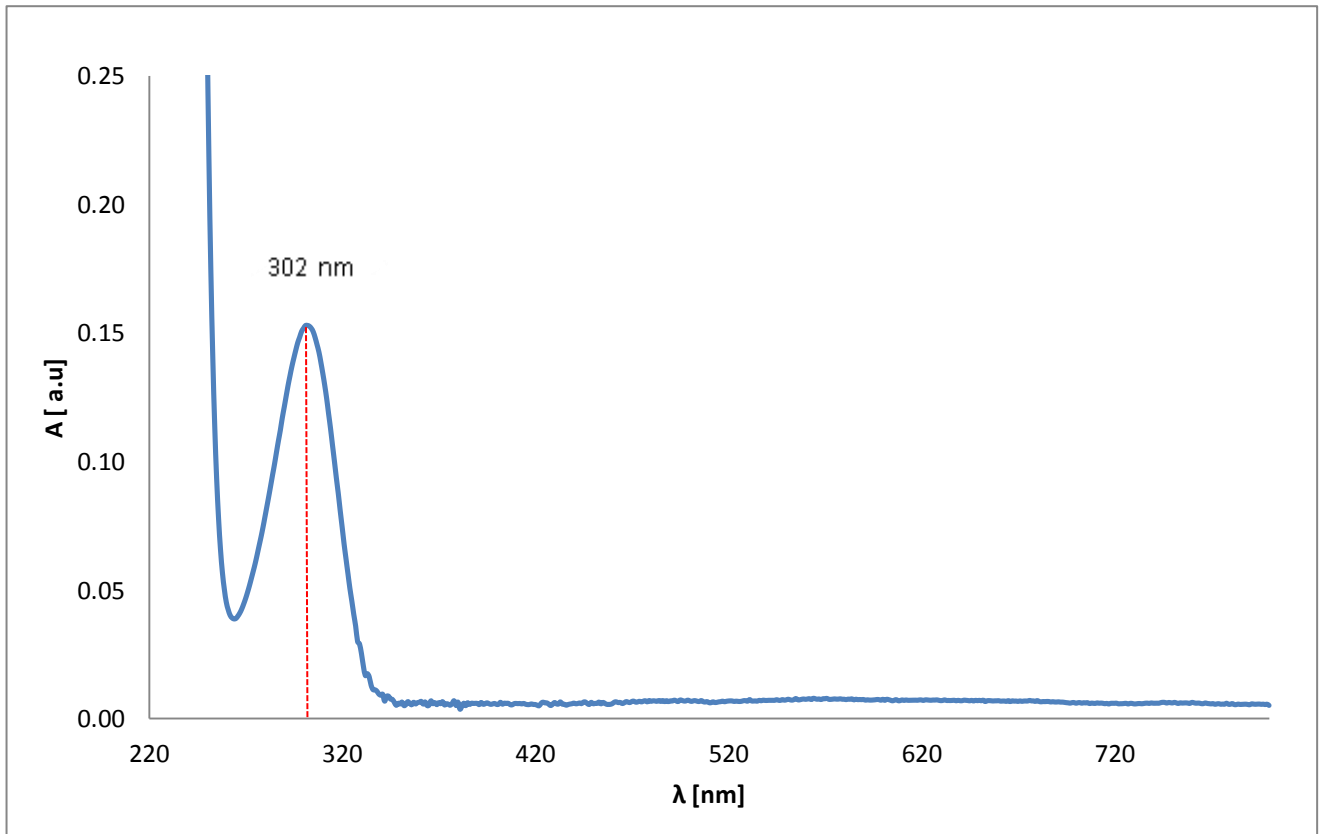
TABLAS DE ENERGÍAS				
Elemento	<i>K</i> α_1		<i>K</i> edge	
Au	λ (Å)	<i>E</i> (keV)	λ (Å)	<i>E</i> (keV)
	0.1851	66.99	0.1536	80.72
	<i>L</i> α_1		<i>L</i> ₃ edge	
	λ (Å)	<i>E</i> (keV)	λ (Å)	<i>E</i> (keV)
	1.276	9.713	1.040	11.92
	<i>M</i> α_1		<i>M</i> ₃ edge	
	λ (Å)	<i>E</i> (keV)	λ (Å)	<i>E</i> (keV)
	5.840	2.123	5.58	2.220

(Goldstein, 1994)

Joseph I. Goldstein, Dale E. Newbury, Patrick Echlin, David C. Joy, A.D. Romig, Jr., Charles E. Lyman, Charles Fiori and Eric Lifshin. "Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis". 343-352, 778-781

Anexo 3

Espectro *UV-Vis* experimental del AgNO_3



REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. (Abril, 2000)

Nieves Abril Díaz, José Antonio Bárcena Ruiz, Aurora Galván Cejudo, Jesús Jorrín Novo, José Peinado Peinado, 2000, "*Espectrofometría: Espectros de absorción y cuantificación colorimétrica de biomoléculas*". Universidad de Córdoba. Departamento de Bioquímica y Biología Molecular. Córdoba, España, p.3.

2. (Adeva, 1996)

Paloma Adeva Ramos, Miguel Aballe Carride, José López Ruiz, José María Badía Pérez, 1996, "*Microscopía Electrónica de Barrido y Microanálisis por Rayos X*", editorial Consejo Superior de Investigaciones Científicas. Madrid, España p. 74.

3. (Almanza, 2011)

María Guadalupe Almanza Núñez, Armando Almendárez Camarillo, Gloria María Martínez González, José Francisco Louvier Hernández y Juan Carlos Fierro González, 2011, "*Síntesis, caracterización y aplicación de nanomateriales en catálisis y polímeros*". Revista electrónica Ide@s CONCYTEG, Vol. 6, N° 72, p. 693-713.

4. (Al-Qadi, 2009)

Sonia Al-Qadi, Carmen Remuñán López, 2009, "*Nanopartículas metálicas: oro*". Monografía XXVIII: Nanotecnología Farmacéutica. Universidad de Santiago de Compostela. Departamento de Farmacia y Tecnología farmacéutica. Facultad de Farmacia. Madrid, España, p. 223-230.

5. (Alvarenga, 2012)

Silvana Alvarenga Venutolo, Ricardo Coy, Karla Valerín Berrical, 2012, “*Determinación del efecto de diferentes nanopartículas sobre la producción de brotes en células de hoja y callo de Uncaria tomentosa*”, Informe Final, Instituto Tecnológico de Costa Rica, p.13.

6. (Álvarez, 2003)

María de los Ángeles Álvarez, 2003, “*Métodos Cuantitativos De Análisis Empleados Eaa Y Eaa Con Llama*”. Universidad Central de Venezuela. Escuela de Química. Facultad de Ciencias Instrumental Analítico. Laboratorio de Instrumental Analítico, p.4

7. (Arévalo, 2016)

Ana Graciela Arévalo Hidalgo, 2016, “*Evaluación de un método por espectroscopía UV-Vis para la determinación de contaminantes orgánicos en agua*”. Tesis Licenciatura. Universidad de San Carlos de Guatemala, p. 20-21.

8. (Bustamante, 2010)

Jhon Elmer Bustamante Botero, Luis Mauricio Carrascal, 2010, “*Estandarización de la técnica espectrofotométrica (UV-Vis) para la cuantificación de antraquinonas presentes en productos a base de Aloe Vera*”. Tesis Licenciatura. Universidad Tecnológica de Pereira, p. 33-34.

9. (Carralero, 2009)

Verónica Carralero Sanz, 2009, “*Preparación de Biosensores Enzimáticos e inmunosensores basados en electrodos modificados con nanopartículas de oro*”, Tesis Doctoral. Universidad Complutense de Madrid. Facultad de Ciencias Químicas. Madrid, España. p. 7-12.

10.(Carrero, 2016)

Oscar Ivan Carrero Sandoval, Jairo Mauricio Rincón Cepeda, 2016, "*Obtención de recubrimientos de carburos ternarios y cuaternarios por medio de la técnica de difusión termoreactiva (trd), y caracterización de la resistencia al desgaste frente a un recubrimiento de diamante policristalino conforme a la técnica de pin on disc*". Proyecto de Investigación. Fundación Universitaria los Libertadores. Facultad de Ingeniería. Bogotá, Colombia, p. 51.

11. (Castillo, 2012)

Felipe Díaz Castillo Rodríguez, 2012, "*Introducción a los Nanomateriales*". Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán (UNAM). Laboratorio de tecnología de materiales. Revista UNAM, lecturas de ingeniería N° 20, p.5-6.

12.(Castro, 2009)

María Luisa Castro de Esparza, Marta I. Litter, María Wong, Vilma Mori, 2009, "*Metodologías analíticas para la determinación y especiación de Arsénico en aguas y suelos*". RED IBEROARSEN, El arsénico en Iberoamérica: Distribución, metodologías analíticas y tecnologías económicas de remoción, p. 50.

13.(Chávez, 2015)

Blanca Estela Chávez Sandoval, 2015, "*Síntesis y caracterización de nanopartículas de oro, para su funcionalización con sondas específicas de DNA de Achlya sp. y Escherichia coli*". Tesis Doctoral. Universidad Autónoma Metropolitana. Unidad Azcapotzalco. Doctorado en Ciencias e Ingeniería Ambiental.

14.(Christian, 2010)

Paul Christian, M. Bromfield, 2010, "*Preparation of small silver, gold and cooper nanoparticles which disperse in both polar and non-polar solvents*". Journal of Materials Chemistry. Issue six, p. 1135-1139.

15.(Cordón, 2012)

Jesús Cordón Moreno, 2012, "*Síntesis de nuevos catalizadores de Au (III). Estudio mecanístico de la hidratación catalizada de fenilacetileno*". Tesis de Maestría. Universidad de la Rioja Logroño. España, p. 11-12.

16.(Cortés, 2013)

Jesús Isaac Cortés Cervantes, 2013, "*Aplicación de la espectrofotometría de absorción atómica en el laboratorio de química forense*". Tesina. Universidad Nacional Autónoma de México Facultad de Estudios Superiores Zaragoza. México, D.F., p. 127-149.

17.(Corthey, 2008)

Gastón Corthey, 2008, "*Deposición de películas ultradelgadas de metales sobre un metal extraño mediante cuplas rédox*". Tesina de licenciatura. Universidad Nacional de la Plata. Buenos Aires, Argentina, p. 3-29, 68-77.

18.(Cruz, 2012)

Daniel A. Cruz, Miriam C. Rodríguez, Juan M. López, 2012, "*Nanopartículas metálicas y plasmones de superficie: una relación profunda*". Revista Avances en ciencia e Ingeniería, Vol. 3, N°2. Tenerife, España, p. 67-76.

19. (De la Torre, 2003)

Florencio De la Torre Yugueros, 2003, "*Apuntes de espectrofotometría*". Universidad de Gerona. Departamento de Ingeniería Química. Catálogo general del fondo editorial, p. 16-18.

20. (De la Venta, 2009)

José de la Venta Granda, 2009, "*Propiedades Magnéticas de Nanopartículas de Oro*". Tesis Doctoral. Universidad Complutense de Madrid. Facultad de Ciencias Físicas. Madrid, España, p.6-11,77-84.

21.(De Lamo Santamaría, 2015)

Beatriz De Lamo Santamaría, 2015, "*Obtención y caracterización de nanopartículas de oro a partir de mostos*", grado en Ingeniería Química, Universidad de Valladolid. Escuela de Ingenierías Industriales, p. 28.

22. (Díaz, 2013)

María Guadalupe Díaz Ovando, 2013, "*Obtención de nanopartículas de plata por ablación laser soportadas en hilo de sutura de seda*". Tesis Licenciatura. Universidad Autónoma del Estado de México. Facultad de Química, p. 6-10.

23.(Domínguez, 2007)

Irene Domínguez Pérez, 2007, "*Catalizadores de Oro y sus aplicaciones en reacciones de formación de enlaces C-C, C-N y C-O*". Tesis Doctoral. Universidad Politécnica de Valencia. Valencia, España, p. 2-14.

24.(Domínguez, 2011)

Sonia Domínguez Domínguez, 2011, "*Síntesis de nanopartículas metálicas y de zeolitas para catálisis y separación de gases*". Tesis Doctoral. Universidad de Alicante. Departamento de Química Inorgánica. España, p.9.

25. (Dosal, 2008)

María Antonia Dosal, Marcos Villanueva, 2008, "*Introducción a la metrología Química, Curvas de calibración en los métodos analíticos*". UNAM. Facultad de Química. Administración de manuales y documentos de la Facultad de Química, p.1-2.

26.(El Oro y el BCV, 2010)

El Oro y el BCV. Diversidad Económica y Armonía Ambiental, 2010, "*¿Qué es el Oro?*". Banco Central de Venezuela.

27. (FEI Company, 2002)

FEI Company, 2002, *"All you wanted to know about electron microscopy"*, magazine FEI Company Tools for Nanotech. Hillsboro, Oregon. USA, p. 4-18.

28.(Fernández, 2001)

Cristian Ibarra Fernández, Rodrigo Muñoz Ortúzar, Marcelo Ramírez Salgado, 2001, *"Microscopia electrónica de barrido"*. Tesina. Seminario ID42A Ciencia de los Materiales II. Universidad de Chile. Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas IDIEM., p. 5-14.

29. (Fernández, 2006)

Gabriela Fernández de Lara Ortiz, 2006, *"Síntesis y caracterización de materiales híbridos a base de PMMA, SiO₂ y Nanopartículas de oro"*. Tesis Licenciatura. Benemérita Universidad Autónoma de Puebla. Facultad de Ingeniería Química. Puebla, Puebla, p. 23-28.

30.(Flores, 2011)

Viridiana Maricela Flores Murrieta, 2011, *"Síntesis y caracterización de nanopartículas de Au, Pd, Au@Pd y Pd@Au soportados sobre un matriz de nanoesferas de SiO₂, para su aplicación en conversión catalítica"*. Tesis Doctoral. Universidad de Sonora. División de Ingeniería, p. 21-23.

31.(Franco, 2011)

Marisol Franco Martínez, Daniel Huerta Ramírez, 2011, *"Proceso de obtención de Nanopartículas de Oro en Silicalita-1 sintetizada a partir de la cáscara de arroz"*. Tesis Licenciatura. UNAM. Facultad de Química. México, D.F., p.12.

32.(Franco, 2016)

Marina Olivia Franco Hernández, María del Socorro Camargo Sánchez, Faviola Rivas Hernández, Ariel Guzmán Vargas, 2016, *"Caracterización de Nanopartículas de plata y su efecto sobre E. Coli"*. Memoria en extenso. XII Congreso Participación de la mujer en la ciencia, 17-19 agosto 2016, León, Guanajuato, p.1-5.

33. (Friederici, 2013)

Mario German Friederici Muñoz, 2013, *“Nanopartículas de Au y Pd: síntesis, funcionalización y aplicaciones catalíticas”*. Tesis Doctoral. Universidad de Barcelona. Departamento de Química Inorgánica. Barcelona, España, p. 3-59.

34. (Garzón, 2005)

Ignacio Garzón L., 2005, *“Nanociencia y Nanotecnología”*. Artículo. La Crónica de Hoy. Instituto de Física, UNAM.

35. (Gholinejad, 2015)

Mohammad Gholonejad, Babak Karimi, 2015, *“One-Pot preparation of propargylamines catalyzed by heterogeneous copper catalyst supported on periodic Mesoporous Organosilica with ionic liquid Framework”*, ChemPubSoc, Europe, p. 1-4.

36. (Goldstein, 1994)

Joseph I. Goldstein, Dale E. Newbury, Patrick Echlin, David C. Joy, A.D. Romig, Jr., Charles E. Lyman, Charles Fiori and Eric Lifshin. *“Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis”*. London, p. 343-352, 778-781

37. (González, 2008)

María Rosario González Mota, 2008, *“Fotodegradación de productos plásticos elaborados con polietileno lineal de baja densidad”*. Tesis Doctoral. Posgrado Interinstitucional en Ciencia y Tecnología. Centro de Investigaciones en óptica Ac. Aguascalientes, Ags, p.33.

38. (González, 2014)

A. Laura González Mendoza, 2014, *“Diseño de un fotoánodo para celdas fotoelectroquímicas empleando técnicas electroquímicas”*. Tesis de Licenciatura. UAEM. Facultad de Química. Toluca, Estado de México, p. 9-12.

39. (González, 2016)

Rocío González Antón, 2016, "*Síntesis de nanopartículas de oro funcionalizadas con 1-dodecanotiol en un sistema bifásico. Desarrollo de sensores electroquímicos*". Tesis de Licenciatura. Universidad de Valladolid. Escuela de Ingenierías Industriales. Valladolid, España, p. 34-38.

40. (Gómez, 2011)

Diego Mauricio Gómez Hernández, 2011, "*Validación de la metodología por el método estándar 3111^a—absorción Atómica para el análisis de metales pesados en muestras de aguas y aguas residuales*". Tesis de Licenciatura. Universidad Tecnológica de Pereira. Facultad de Tecnologías. Pereira, Colombia, p. 6-14

41. (Gutiérrez, 2005)

Claudia E. Gutiérrez Wing, 2005, "*Las nanopartículas: pequeñas estructuras con gran potencial*". Revista Contacto Nuclear, Vol. 15, N° 39, p. 24-29.

42. (Guzmán, 2008)

Jesús Israel Guzmán Castañeda, 2008. "*Obtención y caracterización de la capa de óxido crecida sobre la aleación Fe22% wtCr5% wtAl*". Tesis maestría. IPN, ESFM. Departamento de Ciencia de Materiales, México D.F. p. 25-32.

43. (Guzmán, 2009)

Alenka Guzmán Chávez, Alejandro Toledo Patiño, 2009, "*Las nanotecnologías: un paradigma tecnológico emergente, dinámica y especialización de la innovación en las nanotecnologías*". Revista Razón y palabra, primera revista digital en América Latina especializada en tópicos de comunicación, Vol. 14, N° 68, p. 4-8.

44. (Harris, 2006)

Daniel C. Harris, 2006, "*Análisis químico cuantitativo*", editorial reverté, sexta edición. La Llagosta, Barcelona, p. 462-463.

45. (José, 2013)

Jessica José Santillán, 2013, *“Estudio de las propiedades ópticas de materiales nanoestructurados y aplicaciones”*. Tesis Doctoral. Universidad Nacional de la Plata. Facultad de Ciencias Exactas. La Plata, Buenos Aires, Argentina, p. 20.

46. (Kaifer,2011)

Ángel E. Kaifer, 2011, *“Nanopartículas metálicas modificadas con monocapas orgánicas”*. Artículo. Centro de Ciencia Supramolecular y Departamento de Química. Universidad Miami. Coral Gables, Florida, U.S.A., p. 3-9.

47. (Lantes, 2011)

Oscar Lantes Suárez, María Pilar Prieto Martínez, Antonio Martínez Cortizas, 2011, *“Aplicación de la Microscopía Electrónica de Barrido al estudio de los acabados de cerámica antigua de Galicia”*. Artículo. Universidad de Santiago de Compostela. Revista científica Gallaecia, N° 30, p. 117-125.

48. (Ledesma, 2014)

Rocío Ledesma, 2014, *“Lo grande de lo pequeño”*. Revista del Instituto Politécnico Nacional, Conversus, n° 108, p.3.

49. (López, 2007)

Aniceto López Fernández, 2007, *“Metales preciosos: el Oro”*, Editorial Real Academia de Córdoba. España, p. 345-346.

50. (López, 2017)

Raúl Guillermo López Campos, 2017, *“Nanotecnología; una alternativa contra el cáncer”*. EXCELSIOR. (2017,02,21).

51. (Luna, 2012)

Mónica Luna Estévez, 2012, “¿Por qué el oro es verde, rojo y azul?”. Diario online “El Mundo”. Nanociencia y Nanotecnología. Instituto de Microelectrónica de Madrid (CNM-CSIC). Madrid, España.

52. (Mateo, 2013)

Diego Mateo, Paloma Morales, Alicia Ávalos, Ana Haza, 2013, “*Nanopartículas de oro: Aplicaciones y Citotoxicidad in vitro*”. Artículo. Departamento de Nutrición, Bromatología y Tecnología de los Alimentos. Facultad de Veterinaria. Universidad Complutense de Madrid. Madrid, España, p. 102-103.

53. (Mendoza, 2007)

Guadalupe Mendoza Uribe, José Luis Rodríguez López, 2007, “*La nanociencia y la nanotecnología, una revolución en curso*”. Artículo. Revista científica, Perfiles Latinoamericanos N° 29. Facultad Latinoamericana de Ciencias Sociales. México, D.F., p. 161-164.

54. (Miranda, 2014)

Rosalba Montserrat Miranda Olvera, 2014, “*Sistema multivalente para terapia de linfoma no-hodking basado en anti-CD conjugado a nanopartículas de oro*”. Tesis de Licenciatura. Universidad de Guanajuato. Departamento de Química. Guanajuato, Gto., p. 24-28, 30, 34.

55. (Monge, 2009)

Miguel Monge, 2009, “*Nanopartículas de plata: métodos de síntesis en disolución y propiedades bactericidas*”. Artículo. Anales de Química, Vol. 105, N° 1. Universidad de la Rioja, España, p. 34-37.

56. (Olmedo, 2007)

Ivonne Odette Olmedo Alegría, 2007, “*Obtención de conjugados de Péptidos nanopartículas metálicas con potenciales aplicaciones Biomédicas*”. Tesis de Licenciatura. Universidad de Chile. Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas, Santiago Chile, p. 2-4.

57. (Parry, 1973)

Robert Parry, Luke E. Steiner, Phyllis M. Dietz, 1973, "*Química. Fundamentos experimentales*", editorial Reverté. Barcelona, Buenos Aires, p. 396-397.

58. (Pescador, 2006)

José Alfredo Pescador Rojas, 2006, "*Nanopartículas Bimetálicas de Au-Ag: Síntesis, caracterización y su aplicación para el transporte térmico*". Tesis Maestría. CICATA-IPN. México, D.F., p. 12, 13, 19, 21, 22, 25, 26.

59. (Ramírez, 2008)

Juan Manuel Ramírez Pelcastre, 2008, "*Recuperación de oro a partir de chatarra electrónica*". Tesis Licenciatura. Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo. Pachuca de Soto, Hgo, p. 2-16.

60. (Renau, 1994)

Jaime Renau-Piqueras, Magdalena Faura, 1994, "*Principios Básicos del Microscopio Electrónico de Barrido*". 2da. Edición, Sección de Microscopía Electrónica. Centro de investigación. Hospital "La Fé". Valencia, España, p. 73-92.

61. (Rico, 2010)

Adriana Rico Moctezuma, Alfredo Rafael Vilchis Nestor, Víctor Sánchez Mendieta, Miguel Ávalos Borja, Miguel Ángel Camacho López, 2010, "*Biosíntesis de nanopartículas de oro mediante el extracto de Opuntia ficus-indica*". Sociedad Mexicana de Ciencia y Tecnología de Superficies y Materiales, Superficies y Vacío. Vol. 23, p. 94-97.

62. (Rico, 2013)

Adriana Rico Moctezuma, 2013, "*Modificación del tamaño y de la forma de nanopartículas mono y bimetálicas de oro y plata inducidas por láser, obtenidas mediante un método biológico*". Tesis Doctoral. UAEM. Facultad de Química. Toluca de Lerdo, México, p. 1-23, 39, 42.

63. (Rocha, 2000)

E. Rocha Castro, 2000, "*Principios Básicos De Espectroscopía*", editorial UACH, México, p.123-203.

64. (Rodríguez, 2007)

Saddys María Rodríguez Llamazares, 2007, "*Obtención de nanopartículas y nanoordenamientos metálicos empleando la química de los compuestos de inclusión*". Tesis Doctoral. Universidad de Chile. Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéutica. Santiago, Chile, p. 36-37.

65. (Rossi, 2013)

Melina Brenda Rossi, 2013, "*Nanociencia y Nanotecnología en el Siglo XXI*". Revista digital de ciencias universidad de Belgrano Vol.12 N°6, p. 1.

66. (Ruiz, 2015)

Oriol Ruiz Gallardo, 2015, "*Nanomateriales y salud laboral. Estudio del impacto económico de una propuesta de solución reglamentaria*". Trabajo de fin de carrera, Universidad Politécnica de Cataluña, p. 20-23.

67. (Sáenz, 2011)

Guery Saenz, María Cristina Hernández, Luis Alfredo Martínez, 2011, "*Síntesis acuosa de Nanopartículas de Plata*". Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales. Universidad Simón Bolívar. Caracas, Venezuela, p. 34.

68. (Sánchez, 2005)

Carlos Manuel Sánchez Sánchez, 2005, "*Distintos usos del dióxido de carbono en síntesis electroquímica*". Tesis Doctoral. Universidad de Alicante. Departamento de Química Física. Alicante, España, p. 43-44.

69. (Sandoval, 2014)

Graciela del Carmen Sandoval Guerrero, 2014, "*Compósitos semi-superconductores de CdS/Bi-Pb-Sb-Sr-Ca-Cu-O preparados por mezclado, procesamiento y caracterización*". Tesis de Licenciatura. ESQIE-IPN, México, D.F., p. 25.

70. (Santillán, 2014)

María Luisa Santillán, 2014, "*Basura electrónica fuera de control*", DGDC-UNAM. Revista Ciencia UNAM, revista digital, 01/08/2014.

71. (Skoog, 2013)

Douglas A Skoog, James Holle F., 2013, "*Principios de Análisis Instrumental*", sexta edición, editorial Cengage Learning, p. 157-158, 231-249,337-353.

72. (Takeuchi, 2009)

Noboru Takeuchi, 2009, "*Nanociencia y nanotecnología: la construcción de un mundo mejor átomo por átomo*", primera edición, editorial Fondo de Cultura Económica. UNAM. Centro de Nanciencias y Nanotecnología. México, D.F.

73. (Tancredi, 2011)

Pablo Tancredi, 2011, "*Desarrollo de un sensor colorimétrico para detectar plomo*". Tesis de Licenciatura. Universidad de la República. Facultad de Ciencias, Montevideo, Uruguay, p. 20-22.

74. (Unshelm, 2011)

Carlos Emilio Amos Unshelm Báez, 2011, "*Los desechos electrónicos, La basura del siglo XXI, una realidad ambiental en Mérida*". MISREDES, portal ecológico. Universidad de los Andes. Facultad de Ciencias Forestales y Ambientales, Mérida, Venezuela, p. 2-22.

75. (Urbano, 2014)

Ricardo Urbano Lemus, 2014, "*Kernel Nanotecnología*". Revista del Instituto Politécnico Nacional, Conversus, n° 108, p.16-17.

76. (Valencia, 2013)

Johana Paulina Valencia Barrón, 2013, "*Síntesis y caracterización de cristales de oxiclورو de bismuto por métodos hidrotermal y solvotermal en presencia de diferentes agentes estabilizantes*". Tesis de Maestría. Universidad Iberoamericana, México, p. 2-3.

77. (Vandendaelen, 2014)

Alexis Vandendaelen, Steven Art, 2014, "*La sorprendente cantidad de metales en la basura electrónica*", No a la Mina, la montaña sigue en pie gracias a su gente, (10 enero 2014).

78. (Vázquez, 2006)

Roberto Vázquez Arreguín, 2006, "*Fabricación y caracterización óptica, estructural y eléctrica de películas delgadas de óxido de hafnio, depositadas por la técnica de rocío pirolítico ultrasónico*". Tesis Maestría. CICATA-IPN. México, D.F., p. 26.

79. (Verma, 2014)

Harihar Nath Verma, Praveen Singh, R. M. Chavan, 2014, "*Gold Nanoparticle: synthesis and characterization*". Veterinary World, Vol. 7(2), Research Article, p.72.

80. (Villanueva, 2012)

Justo Villanueva Barrio, 2012, "*Síntesis de nanopartículas de oro y plata y estudio de su deposición sobre nanoestructuras de base silíceas*". Tesis de Maestría. Universidad de la Rioja Logroño, España, p. 1-41.

81. (Viudez, 2011)

Alfonso J. Viudez Navarro, 2011, "*Síntesis, caracterización y ensamblaje de nanopartículas de Oro protegidas por monocapas moleculares*". Tesis Doctoral. Universidad de Córdoba, Córdoba, Argentina, p. 32.

82. (Wang, 2001)

Joseph Wang, Danke Xu, Abdel-Nasser Kawde and Ronen Polsky, 2001, "*Metal Nanoparticle-Based Electrochemical Stripping Potentiometric Detection of DNA Hybridization*". Department of Chemistry and Biochemistry. New México State University. Las Cruces, New Mexico. Analytical Chemistry. Vol. 73, Issue 22.

83. (Willard, 1981)

Hurd Willard Hobart, Lynne L., 1981, "*Métodos Instrumentales de Análisis*", editorial continental, 3ra. Edición, p. 82-85.

84. (Zanella, 2012)

Rodolfo Zanella, 2012, "*Metodologías para la síntesis de nanopartículas: controlando forma y tamaño*", Artículos Mundo Nano, Vol.5, N° 1, p. 71-79.

85. (Zhao, 2013)

Pengxiang Zhao, Na Li, Didier Astruc, 2013, "*State of the art in gold nanoparticle synthesis*". Article. Coordination Chemistry Reviews, Vol. 257, Issues 3-4. ScienceDirect, p. 636-642.

86. (Zhou, 2009)

Min Zhou, Baoxiang Wang, Zbigniew Rozynek, Zhaohui Xie, Jon Otto Fossum, Xiaofeng Yu and Steinar Raaen, 2009, "*Minute synthesis of extremely stable gold nanoparticles*". Article. Department of Physics, Norwegian University of Science and Technology (NTNU). Nanotechnology N° 20, p. 1-10.