



**Benemérita
Universidad Autónoma de Puebla**

FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA

INGENIERÍA EN MATERIALES

**Mecanoquímica de *m*-DIDA para la formación de
nanopartículas monometálicas de oro y plata**

TESIS PROFESIONAL

Que para obtener el Título de:

Licenciatura en Ingeniería en Materiales

Presenta:

ANAHÍ NAHUATLATO JUÁREZ

Director de Tesis:

Dr. Miguel Angel García Castro

Co-Director:

Dr. Miguel Ángel Hernández Espinosa

Puebla, Pue. Agosto de 2019

Tabla de contenido

Introducción.....	5
Objetivos	6
Objetivo General.....	6
Objetivos Específicos	6
Capítulo I Antecedentes	7
1. Contaminación por agentes químicos	7
2. Química verde	9
I. Principios de la química verde	10
3. Mecanoquímica de compuestos orgánicos	14
I. Mecanoquímica.....	14
II. Síntesis de imidas.....	19
III. Macromolécula <i>m</i> -DIDA.....	21
IV. Caracterizaciones de la <i>m</i> -DIDA.....	21
i. Espectroscopía de Infrarrojo con Transformada de Fourier y Reflectancia Total Atenuada (FTIR-ATR).....	21
ii. Espectrometría de Masas (EM).....	23
iii. Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear (RMN).....	24
4. Síntesis coloidal de nanopartículas metálicas.....	28
I. Resonancia de plasmón superficial.....	31
II. Aplicaciones.....	31
III. Caracterizaciones de las nanopartículas	32
i. Espectrofotometría Ultravioleta-Visible (UV-Vis).....	32
ii. Microscopía Electrónica de Barrido de Emisión de Campo (FE-SEM).....	32

Capítulo II Metodología	34
1. Mecanoquímica de <i>m</i> -DIDA	34
I. Preparación y purificación de <i>m</i> -DIDA	34
II. Preparación de electrolito a partir de <i>m</i> -DIDA.....	36
2. Síntesis de nanopartículas	37
Capítulo III Resultados y discusión	38
1. Rendimiento obtenido de la <i>m</i> -DIDA.....	38
2. Caracterización de la <i>m</i> -DIDA.....	38
I. FTIR-ATR.....	38
II. EM	39
III. RMN.....	43
3. Caracterización de las nanopartículas	47
I. UV-Vis.....	49
II. FE-SEM	53
Conclusiones.....	64
Bibliografía	65

La presente tesis se realizó con el apoyo de
PRODEP (Programa para el Desarrollo
Profesional Docente, tipo superior), proyecto
511-6/18-9344.

Introducción

Las últimas décadas demandan síntesis de materiales que cumplan las exigencias para la calidad de vida que la sociedad requiere y que a su vez cuenten con un enfoque amigable al medio ambiente. Sin embargo, varias metodologías para la preparación de materiales tanto en la industria como en investigación, involucran el uso de disolventes orgánicos volátiles, se generan residuos como disoluciones acuosas de metales pesados, o bien, los procesos están ligados a la excesiva dependencia de la producción de energía a partir de combustibles fósiles.

Aunque no ha sido ampliamente reconocido, existen claras evidencias de que los cambios en la biodiversidad están repercutiendo directa e indirectamente sobre el bienestar humano, ya que comprometen el funcionamiento mismo de los ecosistemas y su capacidad de generar servicios esenciales para la sociedad (Diaz, Fargione, Chapin, & Tilman, 2006).

La química verde implementa acciones donde los procesos y productos minimicen en lo más posible la concentración excesiva de agentes perjudiciales en un ambiente que va desde un organismo hasta un ecosistema (Herradón, Pérez, & Mann, 2012). Entre otros principios, involucra la prevención de desechos, maximiza la economía atómica y utiliza sustancias auxiliares inocuas, así como trata de aplicar métodos de síntesis a temperatura y presión ambiente incluyendo catalizadores con alta selectividad; en palabras simples, diseña procesos y tecnologías que contribuyan a la sostenibilidad de la economía, la sociedad y el medio ambiente (Anastas & Eghbali, 2010).

Un ejemplo de síntesis verde es la mecosíntesis, que hace referencia a reacciones normalmente entre sólidos, libre de disolventes donde la reacción es inducida por un aporte de energía mecánico (Browmaker, 2013). La técnica ha despertado interés en diversos grupos de investigación que involucran reacciones con compuestos orgánicos como por ejemplo bases de Schiff, α -diiminas y α -cetoiminas debido a su sencillez, bajo impacto ambiental y donde solo dependen del tiempo de reacción (Vázquez, y otros, 2008).

Por otra parte, el mundo de los materiales nanométricos brinda la oportunidad de aprovechar sus singulares propiedades para múltiples aplicaciones (Jain P. , Huang, El-Sayed, & El-Sayed, 2008). Las nanopartículas de oro, por ejemplo, han despertado interés en el sector biomédico para tratamientos contra el cáncer (Chen, Mwakwari, & Oyelere, 2008). Mientras que las nanopartículas de plata aprovechan sus propiedades antimicrobianas como parte integrante de envases resistentes a la abrasión (De Azeredo, 2013).

Objetivos

Objetivo General

Sintetizar nanopartículas de oro y nanopartículas de plata por el método coloidal a partir de una solución electrolítica de *m*-DIDA preparada por mecanoquímica.

Objetivos Específicos

1. Sintetizar la *m*-DIDA por mecano-síntesis a partir de anhídrido trimellítico (TMA), *m*-fenilendiamina (*m*-FDA) y catalizador 1,4-Diazabicyclo [2.2.2] octano (DABCO).
2. Caracterizar a la *m*-DIDA por espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier y reflectancia total atenuada (FTIR-ATR), por espectrometría de masas (MS) y por espectroscopía de resonancia magnética nuclear por protones (RMN¹H).
3. Preparar un electrolito con la *m*-DIDA.
4. Sintetizar por suspensión coloidal con el electrolito previamente elaborado, nanopartículas de oro y de plata.
5. Caracterizar por espectrofotometría de ultravioleta visible (UV-Vis) a las nanopartículas e identificar su resonancia de plasmón de superficie.
6. Caracterizar por microscopía electrónica de barrido con emisión de campo (FE-SEM) la morfología de las nanopartículas.

Capítulo I Antecedentes

1. Contaminación por agentes químicos

Desde la revolución industrial, la concentración de CO₂ en la atmósfera, el principal gas de efecto invernadero, ha ido aumentando cerca del 30%, como consecuencia de la combustión de derivados del petróleo, de industrias fundadas en el acero, la química, la electricidad y de la reducción de la masa forestal, dando lugar al calentamiento global. La razón de este incremento puede estar ligada con procesos naturales, sin embargo, hay una contribución humana significativa (Caballero, Lozano, & Ortega, 2007). Pues la explotación exagerada de la naturaleza con patrones dominantes de producción y consumo excesivo, terminan provocando una devastación ambiental con agotamientos de recursos y desequilibrios mortales a la biota (Díaz, Fargione, Chapin, & Tilman, 2006).

Bernardo Herradón propone el término de contaminación química y lo acuña a la concentración excesiva y perjudicial de agentes químicos en un ambiente determinado que va desde un organismo hasta un ecosistema. Él menciona que este es uno de los mayores problemas de la sociedad contemporánea, pues acarrea implicaciones sanitarias y medioambientales (Herradón, Pérez, & Mann, 2012).

Uno de los ejemplos mejor estudiado por parte de Koss y Tesseraux es la relación entre la exposición a agentes químicos y el cáncer. En 1775 el británico Percival Pott describió una incidencia elevada de cáncer en los genitales de los deshollinadores con cierta edad y dedujo que, tras años y años de exposición al hollín, algunos trabajadores acababan por desarrollar este peculiar y poco común tipo de tumor maligno. Cien años después, von Volkmann, describió una elevada proporción de cánceres entre los operarios de la industria del alquitrán de hulla y la parafina. En 1915, los patólogos japoneses Yamagawa e Ichikawa dejaron establecido que el alquitrán inducía cáncer de piel (Koss & Tesseraux, 1999).

Con ejemplos más específicos en cuanto a la elaboración de imidas cíclicas se puede mencionar el más común, que es por calentamiento de diácidos con amoníaco, el cual es irritante para los ojos, la piel, la garganta y los pulmones (Villalba Salinas, 2017).

A pesar de existir regulaciones de actividades de alto riesgo en cuanto a la exposición de sustancias químicas en México, como la NOM-028-STPS-2004 que establece elementos para organizar la seguridad en los procesos que manejan sustancias químicas y modelos de gestión integral de sustancias químicas, a fin de prevenir accidentes mayores y proteger a los trabajadores, la Organización Internacional del Trabajo menciona que la exposición a los productos químicos juegan un papel clave en las enfermedades laborales.

Según la Organización Internacional del Trabajo, las sustancias peligrosas matan alrededor de 438, 000 trabajadores anualmente y se estima que 10% de los cánceres de piel son atribuibles a la exposición a sustancias peligrosas en los puestos de trabajo. La OIT estima además que se producen unos 270 millones de accidentes laborales y unos 160 millones de enfermedades relacionadas con el trabajo en el mundo (Organización Internacional del Trabajo, 2002).

De igual manera, se pone en riesgo al medio ambiente cuando se utilizan disolventes como el anhídrido acético que junto al éter dietílico en el caso de la síntesis de N-(o-nitrofenil) maleimida son reactivos altamente explosivos (Albeiro Valencia, Cortes Hernández, & Martínez Yépes, 2007). También ocurre cuando se purifican por recristalización a los precursores y productos, en el caso de la síntesis de poliimidias aromáticas con nitrobenzeno para el dianhídrido 3, 8-difenilpireno - 1, 2, 6, 7-tetracarboxílico (Pimienta Cerna, 2017).

Por lo tanto, ya que el ser humano se adapta, transforma y utiliza al medio ambiente para satisfacer sus necesidades, es urgente que estas acciones deriven en el deterioro de este, ya que la salud de los ecosistemas tiene un rol importante en la calidad de vida de la biota, pues depende directamente del equilibrio de los ecosistemas naturales.

2. Química verde

La química verde se define como el diseño, desarrollo e implementación de procesos y productos químicos para reducir o eliminar el uso y la generación de sustancias peligrosas para la salud humana y el medio ambiente, así como también maximizar la eficiencia en la utilización de recursos materiales y energéticos. Se caracteriza por una cuidadosa planificación de la síntesis química, el diseño molecular y la disminución de las adversidades para la salud humana y el medio ambiente (Anastas & Warner, 1998).

Hasta antes de este término, se había valorado el éxito de una reacción o proceso utilizando casi exclusivamente el concepto de rendimiento. Un avance significativo para cuantificar los residuos químicos fue introducido por Trost en 1991 con el concepto de economía atómica, es decir, la cantidad de átomos de los reactivos que son incorporados en el producto. Se refiere al concepto de maximizar el uso de materias primas para que el producto final contenga el número máximo de átomos de los reactivos (Trost, 1991). Más adelante en 1998 Paul Anastas y John Warner incluyeron el aporte de Trost a los doce principios de la química verde con criterios que buscan valorar cuán respetuosa es una reacción, un proceso o un producto químico con el medio ambiente.

Los doce principios de la química verde son “reglas de diseño” para ayudar a los químicos a lograr el objetivo intencional de la sostenibilidad. Debido a este objetivo, no es sorprendente que se haya aplicado a todos los sectores de la industria. Desde la aeronáutica, automotriz, cosmética, electrónica, farmacéutica, agrícola, etc., hay cientos de ejemplos de aplicaciones exitosas.

Uno de los principios establece el uso de disolventes benignos, que no sean inflamables, tóxicos y no produzcan emisiones de compuestos orgánicos volátiles derivados de su uso como medio de reacción en la industria química, con el fin de minimizar la producción de contaminantes y subproductos.

Por otra parte, también se propone la aplicación de tecnologías catalíticas que reduzcan la producción de residuos líquidos o sólidos, o su purificación, proporcionando una fácil separación del producto, eliminando la necesidad de utilizar métodos como la destilación o la extracción (Anastas & Warner, 1998). Este par de principios regirán por sobre todo a lo largo del presente trabajo.

I. Principios de la química verde

A continuación, se enlista una concepción de lo que haría un proceso o producto más ecológico.

I. Prevención

Es mejor prevenir el desperdicio que tratar o limpiar el desecho después de que se haya creado.

II. Economía atómica

Los métodos sintéticos para un producto deben ser diseñados para maximizar la incorporación de todos los materiales utilizados durante el proceso.

La economía atómica se mide como la relación del peso molecular del producto deseado sobre los pesos moleculares de todos los reactivos utilizados en la reacción.

Para ilustrar este concepto, se ejemplifica la reacción de Diels-Alder en la Figura 1, perteneciente a la categoría de ciclo-adición, donde todos los átomos de los reactivos se incorporan al producto final. Estas reacciones se encuentran entre las más verdes en la química tradicional.



Figura 1. Reacción de Diels-Alder

III. Síntesis químicas menos peligrosas

Siempre que sea posible, los métodos sintéticos deben diseñarse para usar y generar sustancias que tengan poca o ninguna toxicidad para la salud humana y el medio ambiente.

IV. Diseñar productos químicos más seguros

Los productos químicos deben diseñarse para preservar la eficacia de la función y reducir la toxicidad.

V. Solventes más seguros y auxiliares

El uso de sustancias auxiliares (por ejemplo, disolventes, agentes de separación, etc.) debe hacerse innecesario siempre que sea posible e inocuo cuando se usa.

Los solventes son quizás el área más activa de la investigación de química verde, porque a menudo representan la gran mayoría de la masa desperdiciada en síntesis y procesos. Además, muchos disolventes convencionales son tóxicos, inflamables y / o corrosivos. Su volatilidad y solubilidad han contribuido a la contaminación del aire, el agua y la tierra, han aumentado el riesgo de exposición de los trabajadores y han provocado accidentes graves. La recuperación y la reutilización, cuando es posible, a menudo se asocia con una destilación que consume mucha energía y, a veces, con contaminación cruzada.

En un esfuerzo por abordar todas esas deficiencias, los químicos comenzaron una búsqueda de soluciones más seguras. Algunos sistemas sin disolventes, agua, fluidos supercríticos (SCF) y, más recientemente, líquidos iónicos son algunos ejemplos.

Donde sea posible, la situación ideal sería no usar ningún solvente porque la decisión de incluir un auxiliar siempre implica esfuerzos y energía para eliminarlo de un sistema designado. Por lo tanto, se han dedicado esfuerzos al desarrollo de sistemas sin disolventes.

El agua es la molécula más abundante en el planeta y, a veces, se la denomina solvente universal benigno. Puede ser un disolvente útil para la química de procesos a gran escala. Incluso se ha conducido a mejores tasas de reacción a través del

efecto hidrofóbico y una separación más fácil ya que muchas sustancias orgánicas no se disuelven en el agua.

Otro ejemplo de disolventes verdes son los líquidos iónicos, conformados de sales líquidas a temperatura ambiente, no tienen prácticamente presión de vapor y presentan muy baja inflamabilidad.

Por su parte, los fluidos supercríticos han demostrado ser una alternativa valiosa a los solventes tradicionales. Son sustancias que se han calentado y comprimido simultáneamente sobre sus puntos críticos, comúnmente se generan a partir de agua, dióxido de carbono, metano, metanol, etanol o acetona y resultan ser solventes versátiles, seguros y fáciles de manejar.

VI. Diseño para la eficiencia energética

Los requerimientos de energía deben ser reconocidos por sus impactos ambientales y económicos y deben minimizarse. Los métodos sintéticos deben procurar realizarse a temperatura y presión ambiente.

El diseño de reacciones químicas o sistemas que no requieran un uso intensivo de energía es altamente deseable. Reducir la barrera energética de una reacción química o elegir los reactivos apropiados para que la transformación pueda realizarse a temperatura ambiente es un ejemplo de lo que los químicos pueden hacer para reducir los requisitos energéticos, con todos los beneficios directos e indirectos asociados.

VII. Reducir los derivados

La derivación innecesaria (uso de grupos de bloqueo, protección/desprotección, modificación temporal de procesos físicos/químicos) debe minimizarse o evitarse si es posible, porque tales pasos requieren reactivos adicionales y pueden generar residuos.

VIII. Catálisis

Los reactivos catalíticos deben de ser lo más selectivos posible pues son superiores a los reactivos estequiométricos.

En muchos casos, la formación de residuos está vinculada al uso tradicional de una cantidad estequiométrica de reactivos. El cambio de metodologías estequiométricas a procesos catalíticos se percibe como una forma importante de mejorar la eficiencia de la caja de herramientas sintética. La catálisis puede mejorar la eficiencia de una reacción al disminuir el aporte energético requerido, evitando el uso de una cantidad estequiométrica de reactivos y mediante una mayor selectividad del producto. Esto implica menos energía, así como menos residuos.

La biocatálisis es otro ejemplo más de química verde, ya que es un enfoque biomimético que se basa en enzimas naturales o modificadas. Las condiciones de reacción son relativamente suaves, ya que la transformación se puede realizar en agua a presión atmosférica y temperatura ambiente. Además, las enzimas han demostrado ser más quimio, regio y estereoselectivas.

IX. Diseño para la degradación

Los productos químicos deben diseñarse de modo que al final de su función se descompongan en productos inocuos de degradación y no se conserven en el medio ambiente.

X. Análisis en tiempo real para la prevención de la contaminación

Las metodologías analíticas deben desarrollarse aún más para permitir el monitoreo y el control del proceso en tiempo real antes de la formación de sustancias peligrosas.

XI. Química intrínsecamente más segura para la prevención de accidentes

Las sustancias y la forma de una sustancia utilizada en un proceso químico se deben elegir para minimizar la posibilidad de accidentes químicos, incluidas las emisiones, explosiones e incendios (Anastas & Eghbali, 2010).

3. Mecanoquímica de compuestos orgánicos

I. Mecanoquímica

Recientemente se ha afirmado que, si bien los métodos de síntesis tradicionales han tenido un éxito increíble, son inherentemente inútiles y, a medida que las materias primas se vuelven más limitadas, es esencial un esfuerzo por hacer que la química sintética sea más eficiente. Algunos métodos de síntesis tradicionales son procesos por lotes basados en soluciones, y las ineficiencias asociadas con ellos se derivan principalmente de la necesidad de usar grandes cantidades de solvente en la reacción, con la consiguiente necesidad de separación de productos por cromatografía, cristalización, etc.

El comentario anterior se realiza en relación con las propuestas para reemplazar procesos por lotes con procesos de flujo basados en soluciones en síntesis orgánica, pero se aplican igualmente al reemplazo de procesos basados en soluciones con métodos de síntesis en estado sólido.

Hay dos tipos principales de síntesis en estado sólido: Síntesis en estado sólido a alta temperatura y síntesis mecanoquímica.

En el primero, los reactivos en polvo se mezclan y se hacen reaccionar en un horno a una temperatura suficientemente alta para provocar la reacción, generalmente sin fundir los reactivos. Este método se limita principalmente a la síntesis de compuestos inorgánicos, por ejemplo, las perovskitas que son estables a las altas temperaturas utilizadas en la síntesis. Por el contrario, la síntesis mecanoquímica, que implica la molienda mecánica de los reactantes secos sin calentamiento (aparte de cualquier calentamiento que resulte de la conversión de la energía mecánica de la molienda en calor), además de inorgánicos, también es adecuada para reacciones que involucran compuestos orgánicos.

Si bien la historia de la mecanoquímica se remonta a casi dos siglos, es solo en los últimos 30 años que el método se ha aplicado a reacciones que involucran compuestos moleculares a diferencia de utilizar exclusivamente metales.

El aumento de la actividad en esta área también ha generado una serie de artículos de revisión, principalmente basada en la amigabilidad ambiental que conlleva el aspecto libre de disolventes de este método.

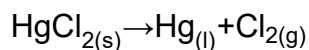
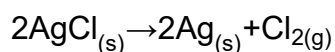
En este contexto, es necesario aclarar el término "sin disolventes". En su forma más simple o pura, la síntesis mecanoquímica implica una reacción entre reactantes secos, es decir, en ausencia de cualquier líquido agregado que pueda actuar como un disolvente. Sin embargo, algunas reacciones en esta categoría pueden resultar en la generación de líquido durante la reacción, por ejemplo, cuando uno de los reactivos es un hidrato, donde se genera agua líquida durante la reacción, o cuando los subproductos líquidos como el agua o el ácido acético se generan como condensados durante la reacción. Se ha observado que las reacciones avanzan más rápidamente, lo que sugiere que el líquido generado durante la reacción puede acelerarlas (Browmaker, 2013).

La mecanoquímica o mecanosíntesis es una técnica de producción de soluciones sólidas basada fundamentalmente en reacciones en estado sólido, los procesos involucrados en la evolución de la microestructura ocurren sin salir de la fase sólida; por lo tanto, no requiere pasar por los puntos de fusión de los elementos participantes de la reacción (Dávila Vasquez, 2005).

El parámetro más importante de esta técnica es el tiempo de molienda, porque tiempos largos de síntesis pueden provocar la formación de fases indeseables, además de que el tamaño de partícula está directamente relacionado con el tiempo (Santillana Marín, Martínez Luévanos, Sánchez Castro, Saucedo Zendejo, & Núñez Briones, 2012).

Theophrastus de Eresus describió lo que se cree que es el primer testimonio sobreviviente sobre la relación entre la molienda, como un medio para introducir una fuerza mecánica y un cambio químico como consecuencia de ello. Fue mediante una reducción del cinabrio nativo al mercurio líquido en presencia de vinagre, realizado en un mortero de cobre, el vinagre se utilizó para eliminar las reacciones secundarias que a menudo tienen lugar durante la molienda en el aire.

Al ingresar a la Edad Media, gran parte del conocimiento recolectado durante los tiempos antiguos se perdió y olvidó. Sin embargo, el mortero y la maja continuaron siendo la herramienta principal para el tratamiento mecánico de sustancias, y no se podía imaginar un laboratorio alquimista sin este equipo de molienda. Más tarde, Michael Faraday realizó la reducción del cloruro de plata con zinc, cobre, estaño y hierro mediante molienda manual, demostrando que los cambios químicos inducidos mediante agitación mecánica era un conocimiento común, fue solo con Walthère Spring y Matthew Carey Lea cuando los fenómenos mecanoquímicos comenzaron a ser investigados de manera sistemática. Spring, liderado por la aspiración de captar la formación de minerales dentro de la corteza terrestre, centró su investigación en el efecto de la alta presión en las transformaciones de fase y las reacciones químicas. Carey Lea por su parte, exploró el comportamiento de los haluros de plata, oro, mercurio y platino (Cl, Br y I) bajo las condiciones de presión estática y fuerzas de corte durante la agitación manual. En particular, el resultado más importante y citado de la investigación de Lea sobre la mecanoquímica, que le valió el título de "padre de la mecanoquímica", es la observación de que la molienda mecánica conduce a efectos diferentes a los inducidos por el calor en reacciones termoquímicas. Los dos ejemplos fueron la descomposición mecanoquímica de cloruro de plata en plata, y cloruro de mercurio en mercurio líquido y para ambos casos gas de cloro, en oposición a la fusión (AgCl) y la sublimación (HgCl₂) sin descomposición al exponerse al calor.



En lo que respecta a la síntesis mecanoquímica de moléculas orgánicas, el primer ejemplo documentado se remonta a 1893 en un artículo publicado por Ling and Baker. En su contribución, una mezcla equimolar de metadichloroquinol y metadichloroquinona se trituró en un mortero para producir tetrachloroquinhidrona co-cristal. A los químicos les llevó casi 100 años participar nuevamente en reacciones orgánicas promovidas de forma mecánica.

El trabajo publicado por Paul a principios de la década de 1980 trataba de la síntesis de complejos de transferencia de carga de quinhidrona en estado sólido mediante molienda con un mortero. Específicamente, la co-cristalización de benzoquinona con varias hidroquinonas, por ejemplo, naftaleno-1,4-diol y metilhidroquinona dio lugar a complejos moleculares de transferencia de carga que son difíciles de sintetizar en solución debido a la autoisomerización redox.

El siguiente paso en la utilización de esta nueva reactividad mecanoquímica fue la de avanzar desde la construcción de conjuntos supramoleculares a través de enlaces de hidrógeno o halógeno hasta la formación de enlaces covalentes. Más tarde, se aplicaron los métodos mecanoquímicos de trituración limpia y molienda asistida por líquido (LAG) para una síntesis cuantitativa de derivados de mono- y bis-tiourea, típicamente utilizados como órgano-catalizadores y sensores de aniones, mediante una reacción de tipo click entre diaminas alifáticas y aromáticas e isotiocianatos aromáticos. También, diferentes condiciones de reacción como el tiempo de molienda, el tamaño de la bola y la molienda pura o LAG se optimizaron en la síntesis de mono-tiourea y bis-tiourea derivada de *o*-fenilendiamina. La estequiometría del producto se controló simplemente mediante la relación amina: isotiocianato, es decir, la mono-tiourea resultó de la reacción 1:1, mientras que los bis-productos se obtuvieron en reacciones 1:2, respectivamente. Se demostró entonces que el LAG es una forma efectiva de lograr conversiones cuantitativas en tiempos de reacción cortos.

La estrategia mecanoquímica, en comparación con la síntesis de la solución convencional, demostró ser superior con respecto al control de la estequiometría del producto en reacciones orgánicas, similar al control estequiométrico reconocido previamente durante la mecanosíntesis de co-cristales de hidrógeno y halógenos y polímeros de coordinación.

Además de LAG, se han descubierto otros dos métodos mecanoquímicos que influyen en la reactividad en el estado sólido. Estos son, la molienda asistida por iones y líquidos (ILAG) y la molienda asistida por polímero (POLAG). ILAG se realizó con una extensa investigación sobre la aplicación de la mecanoquímica en el campo

de la síntesis de estructuras metálicas-orgánicas (MOF). En 2010, el equipo de trabajo de Friščić demostró que la adición de una pequeña cantidad catalítica de una sal inorgánica tenía un efecto profundo en la velocidad de síntesis del MOF, así como en el control del resultado polimórfico de dicha síntesis. Como compuesto modelo, se seleccionó un MOF con pilares de $[Zn_2(ta)_2]$ (DABCO) que cristaliza en forma polimórfica tetragonal o hexagonal.

En los últimos años, la mecanoquímica se ha vuelto cada vez más popular entre los químicos sintéticos como un medio respetuoso con el medio ambiente y altamente eficiente para realizar reacciones químicas, especialmente en los campos de la ingeniería de cristales y la síntesis orgánica.

Una gran parte de los artículos publicados todavía se basa en la forma tradicional de realizar reacciones mecanoquímicas mediante el uso de morteros. Si bien esta pieza de equipo se considera casi como una marca registrada de mecanoquímica, también presenta varios inconvenientes. Pues la entrada de energía en estas reacciones es el resultado del trabajo manual y dependen de la fuerza del usuario, por lo que es probable que la energía introducida en el sistema no sea constante. Por lo general, esto se convierte en un problema si se requieren tiempos de molienda más largos, lo que, por consiguiente, afecta la mezcla adecuada y la transferencia de energía, lo que conduce a resultados irreproducibles. Además, los morteros de laboratorio típicos tienen una capacidad de procesamiento limitada y no están diseñados para la síntesis a gran escala. Finalmente, existe un problema de seguridad a medida que la persona que realiza un experimento se expone a numerosos peligros. Sin embargo, la aplicación de molinos de bolas automatizados evita estos problemas ya que permiten un control preciso sobre la entrada de energía al ajustar la frecuencia y el tiempo de molienda, los accesorios (tarros y bolas) influyen en el proceso al seleccionar el material de molienda, escogiendo adecuadamente el número y el tamaño y otros parámetros técnicos.

El desarrollo de molinos de bolas comerciales comenzó en la segunda mitad del siglo XIX, cuando el primer molino de tambor revolucionó el procesamiento del Clinker de cemento. En 1961, la empresa Fritsch lanzó el primer modelo de molino

de bolas planetario, mientras que al mismo tiempo SPEX SamplePrep lanzó su molino mezclador SPEX 8000. La mayoría de las reacciones mecanoquímicas orgánicas se han llevado a cabo típicamente a escala de laboratorio en un molino planetario de bolas o en un molino mezclador (también conocido como molino de agitación) que son robustos, energéticos y fáciles de usar.

Pero cabe mencionar sobre la contaminación por desgaste en el molino de bolas de alta energía ha sido reconocida durante mucho tiempo como un problema técnico en la química inorgánica, donde estos procesos pueden llevar a efectos sustanciales en la composición del material que se está moliendo, como lo muestran los informes sobre lixiviación de metales en mecánicos y orgánicos.

Si bien los métodos analíticos estándar que se basan en la disolución del analito en el solvente apropiado se han utilizado para el análisis de reacciones mecanoquímicas en estado sólido, por ejemplo, IR, RAMAN, RMN y HPLC. La difracción de rayos X en polvo (PXRD) es el análisis de primera elección en química de estado sólido. Si bien esta técnica analítica está tradicionalmente relacionada con la química inorgánica, los materiales orgánicos también pueden ser susceptibles de análisis PXRD. Los productos de las reacciones mecanoquímicas suelen ser polvos finos, y la PXRD permite un análisis cualitativo rápido de las mezclas y productos de reacción comparando los patrones de PXRD de los materiales de partida y los productos (Margetić & Štrukil, Mechanochemical Organic Synthesis Capítulo 1. Practical Considerations in Mechanochemical Organic Synthesis, 2016).

II. Síntesis de imidas

Las imidas son grupos funcionales derivadas del ácido carboxílico, que contienen dos grupos acilo unidos a un nitrógeno mediante enlaces simples. Las imidas cíclicas se pueden preparar por calentamiento de diácidos con amoníaco, generalmente su síntesis utiliza disolventes como el caso de la N-(o-nitrofenil) maleimida que utiliza éter dietílico (Albeiro Valencia, Cortes Hernández, & Martínez Yépes, 2007), o bien, los productos se purifican por recristalización en etanol como en la síntesis de naftalimidas.

Se han sintetizado monómeros de diimida-ácido di carboxílico mediante la condensación de una diamina con dos equivalentes molares de TMA en ácido acético glacial a reflujo (Browmaker, 2013). Estas técnicas si bien ofrecen buenos rendimientos, también proponen el uso de solventes que emiten compuestos orgánicos volátiles.

Una de las reacciones mecanoquímicas pioneras fue la reacción selectiva en estado sólido del anhídrido ftálico y la amina aromática reportada por Boldyrev et al. En la Figura 2 se observa que se llevó a cabo la molienda estequiométrica de anhídrido ftálico y sulfatiazol y se obtuvo sulfonamida antibacteriana ftalazol (ácido ftálmico), exclusivamente. No se encontraron productos secundarios de bis-amida o imida, que generalmente acompañan a la reacción en la solución o en la masa fundida.

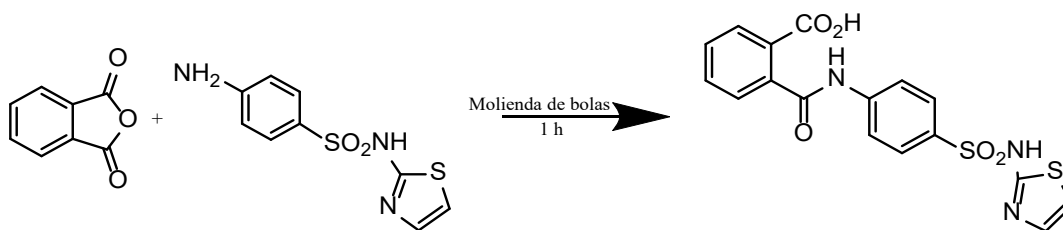


Figura 2. Síntesis del ácido ftálmico

Cuando el anhídrido ftálico y la 4-toluidina se sometieron a la reacción sólido-sólido mediante molienda de bolas en una proporción de 1:1, se obtuvo un rendimiento cuantitativo de la imida. Kaupp et al. han encontrado que la reacción mecanoquímica sólido-sólido del anhídrido y la amina difiere de la reacción sólido-gas del anhídrido tetracloroftálico y la etilamina gaseosa, que proporciona un tipo diferente de producto, la sal carboxílica amídica, Figura 3 (Margetić & Štrukil, Mechanochemical Organic Synthesis Capítulo 3. Carbon–Nitrogen Bond-Formation Reactions, 2016).

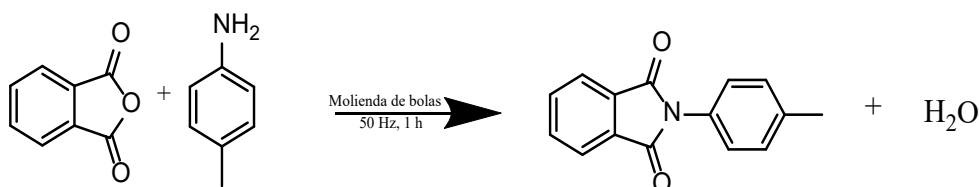


Figura 3. Síntesis de ftalimida

III. Macromolécula *m*-DIDA

Se describe a la macromolécula *m*-DIDA, Figura 4, como una diimida-dicarboxílica (DIDA), el prefijo *m*- deriva del patrón de sustitución de las imidas-carboxílicas que se unen al grupo fenilo, ocupando las posiciones 1 y 3 o bien, posición meta (*m*).

Son los ácidos carboxílicos quienes pueden ser reemplazados para formarse una neutralización con una base fuerte. Será este electrolito quien tenga las características para reducir iones metálicos mientras que la parte orgánica se disponga para la estabilización en el crecimiento de síntesis de nanopartículas metálicas con carácter noble como lo es el oro y la plata.

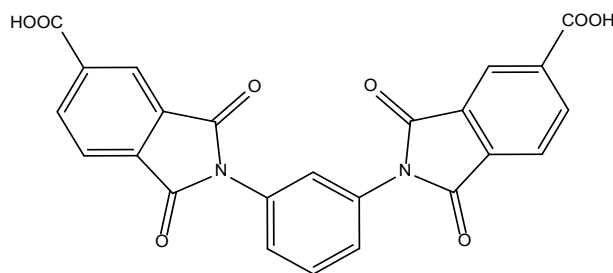


Figura 4. Macromolécula *m*-DIDA

IV. Caracterizaciones de la *m*-DIDA

i. Espectroscopía de Infrarrojo con Transformada de Fourier y Reflectancia Total Atenuada (FTIR-ATR)

Esta técnica utiliza la región infrarroja del espectro electromagnético y se basa en el hecho de que los enlaces químicos de las sustancias tienen frecuencias de vibración específicas, que corresponden a los niveles de energía de la molécula. Estas frecuencias dependen de la forma de la superficie de energía potencial de la molécula, la geometría molecular, las masas atómicas y el acoplamiento vibracional. Los enlaces pueden vibrar de seis maneras: estiramiento simétrico, estiramiento asimétrico, tijereteo, rotación, giro y aleteo.

Esta técnica funciona casi exclusivamente en enlaces covalentes y se divide en tres regiones que se muestran en la Tabla I.

Tabla I. Longitud de onda para distintos rangos en el infrarrojo.

Infrarrojo	cm⁻¹
Lejano	10 a 650
Medio (IR)	650 a 4000
Próximo	4000 a 12500

Con la espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR) en lugar de registrar los datos variando la frecuencia de luz infrarroja monocromática, se guía la luz (con todas las longitudes de onda de pista utilizada) a través de un interferómetro, después de pasar por la muestra, la señal medida da el interferograma. Cabe mencionar que los espectrofotómetros FT-IR son más baratos que los convencionales, porque es más simple construir un interferómetro que un monocromador.

Otro método conocido como reflectancia total atenuada (ATR, por su sigla en inglés), aprovecha la capacidad de un cristal semitransparente en la región del infrarrojo para producir reflexiones internas y que, al contacto con la muestra, produce la absorción de la radiación en el material. Cuando un rayo IR se enfoca en un material particulado fino, el rayo incidente puede reflejarse desde la superficie superior de la partícula sin penetrarla, o bien, la luz experimenta múltiples reflejos de las superficies de las partículas sin penetración. Este método no es destructivo, requiere un mínimo o nulo tratamiento de la muestra, minimiza el daño ambiental y es una técnica multianalítica de alta precisión que permite predecir varios factores simultáneamente (Skoog, 2003).

Qianfeng Zhang y colaboradores sintetizaron una serie de nuevas poliimidias aromáticas que contienen bencimidazol, las estructuras de los polímeros resultantes se caracterizaron por espectroscopía FTIR, RMN y análisis elemental. Las bandas asignadas en el análisis por FTIR de los grupos C-H se detectaron a 3065 cm⁻¹, a 1780 cm⁻¹ (C=O estiramiento asimétrico), 1723 cm⁻¹ (C=O estiramiento simétrico), 1379 cm⁻¹ (C-N estiramiento) y 742 cm⁻¹ (C=O flexión) correspondiente a las bandas características de la imida (Zhang, Xu, Sun, & Zhang, 2016).

ii. Espectrometría de Masas (EM)

El principio básico de la espectrometría de masas es generar iones a partir de compuestos inorgánicos u orgánicos mediante cualquier método adecuado, separar estos iones por su relación masa/carga (m/z) y detectarlo cualitativa y cuantitativamente por su respectiva m/z y abundancia. El analito puede ionizarse térmicamente, mediante campos eléctricos o impactando electrones, iones o fotones energéticos. Los iones pueden ser átomos ionizados únicos, clusters, moléculas o sus fragmentos asociados.

Un espectrómetro de masas consiste en una fuente de iones, un analizador de masas y un detector que funcionan bajo condiciones de alto vacío, Figura 5. Una mirada más cercana al extremo frontal de un dispositivo de este tipo podría separar los pasos de introducción de muestras, evaporación e ionización sucesiva o desorción/ionización, respectivamente, pero no siempre es trivial identificar cada uno de estos pasos claramente separados entre sí.

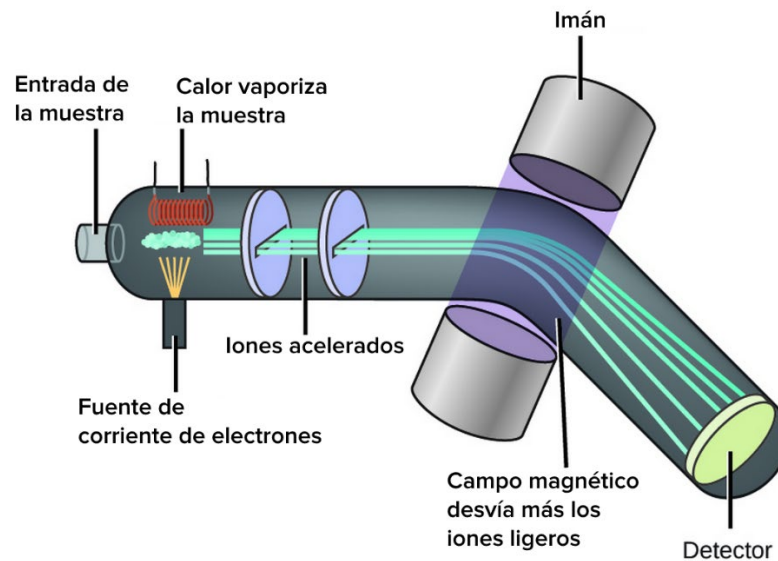


Figura 5. Diagrama de un espectrómetro de masas

Mientras que otros métodos espectroscópicos como la resonancia magnética nuclear (RMN), infrarrojo (IR) o Raman permiten la recuperación de la muestra, la espectrometría de masas es destructiva, es decir, consume el analito. Este se desprende del proceso de ionización y movimiento de traslación a través del analizador de masas hasta el detector durante el análisis.

Se ha adoptado el uso de una escala de masa atómica por número de cargas elementales y se le ha denominado relación masa-carga (m/z). La relación m/z no tiene dimensiones por definición y puede entenderse como la relación del valor numérico de la masa iónica en la escala de masa atómica y el número de cargas elementales del ion respectivo.

Un espectro de masas es la representación bidimensional de la intensidad de la señal (ordenada) frente a m/z (abscisa). La posición de un pico, como se suele llamar a las señales, refleja la m/z de un ion que se ha creado a partir del analito dentro de la fuente de iones. La intensidad de este pico se correlaciona con la abundancia de ese ion. A menudo, pero no necesariamente, el pico en el m/z más alto resulta de la detección de la molécula ionizada intacta, el ion molecular, M^+ . El pico de ion molecular suele ir acompañado de varios picos a m/z más bajos causados por la fragmentación del ion molecular para producir iones de fragmentos. En consecuencia, los picos respectivos en el espectro de masas pueden denominarse picos de iones fragmentarios. El pico más intenso de un espectro de masas se llama pico base. En la mayoría de las representaciones de datos espectrales de masas, la intensidad del pico base se normaliza al 100% de intensidad relativa. Esto ayuda en gran medida a hacer que los espectros de masas sean más fácilmente comparables (Gross, 2011).

iii. Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear (RMN)

La resonancia magnética nuclear es una de las herramientas más poderosas que existen en la actualidad para dilucidar estructuras de moléculas, principalmente moléculas orgánicas. Para ello, esta técnica se basa en una característica intrínseca de los núcleos: sus propiedades magnéticas.

Por lo tanto, es necesario colocar el analito en un intenso campo magnético, con el fin de que aparezcan los estados de energía de los núcleos que hagan posible la absorción de la radiación electromagnética en la región de las radiofrecuencias aproximadamente de 4 a 900 MHz, esto como consecuencia del desdoblamiento de niveles de energía inducido por el campo magnético.

Los núcleos de los átomos tienen carga eléctrica, pero a su vez se comportan como imanes, dado que tienen momento magnético intrínseco, al cual se lo conoce como spin nuclear. La palabra spin significa girar y hace referencia a una propiedad macroscópica de las cargas eléctricas: cualquier cuerpo macroscópico cargado en rotación genera un campo magnético perpendicular al plano de giro. Se les atribuyó inicialmente a los núcleos la propiedad de ser cargas que giran y, por eso, se le dio a su momento magnético el nombre de spin nuclear. Sin embargo, esta idea clásica aplicada a las partículas subatómicas (regidas por la mecánica cuántica) puede generar problemas conceptuales. En resumen, la mecánica cuántica proporciona una útil relación entre las frecuencias de absorción y los estados de energía de los núcleos, mientras que la mecánica clásica proporciona una descripción física clara del proceso de absorción y de la forma de medirlo, es decir, que los núcleos están dotados de un momento magnético que apunta en alguna dirección.

Los cuatro núcleos que han sido de más interés son: ^1H , ^{13}C , ^{19}F y ^{31}P . El número cuántico de espín de esos núcleos (I) es $1/2$. Por lo tanto, cada núcleo tiene los estados de espín, que corresponden a $I = +1/2$ e $I = -1/2$. El valor de I depende de la paridad del número atómico (Z) y del número másico (A).

En presencia de un campo magnético, cada spin nuclear puede adoptar diferentes orientaciones. Para el caso de RMN de protón, el núcleo del isótopo ^1H posee un número cuántico de spin de un medio y si se somete a un campo magnético externo B_0 , su momento magnético se orientará en una de las dos direcciones posibles con respecto al campo, en función de su estado cuántico magnético ($m = +1/2$ y $m = -1/2$): a favor o en contra del campo, Figura 6.

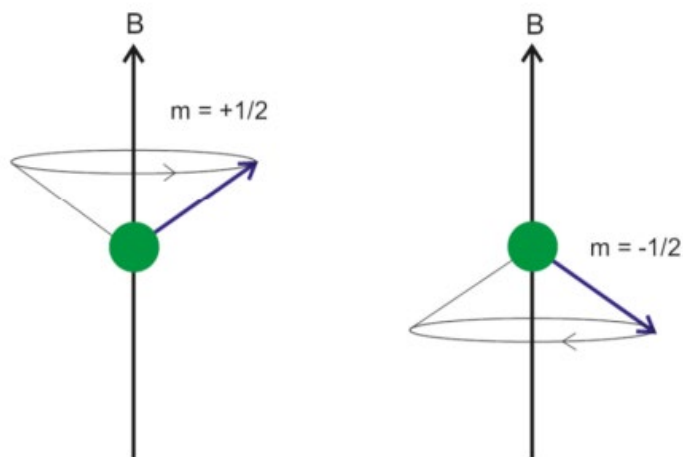


Figura 6. Precesión del spin nuclear en presencia de campo magnético externo para $l=1/2$

A los protones que orientan su spin a favor del campo se les denomina protones α ; mientras que aquellos cuya orientación este en contra del campo, se denominan protones β .

La frecuencia de absorción depende del núcleo medido y del campo magnético aplicado. Si los electrones que rodean al núcleo del protón generan una corriente que induce un campo contrario al externo. Este efecto se denomina protección o apantallamiento. Los electrones que hay alrededor del núcleo lo protegen, es decir, hacen que el campo magnético en el entorno del mismo sea ligeramente menor al campo externo aplicado. Por lo tanto, cada núcleo percibe un campo local ligeramente distinto y, por ende, absorbe a una frecuencia ligeramente diferente.

El desplazamiento químico δ se origina por los pequeños campos magnéticos secundarios que se generan debido al movimiento de los electrones alrededor de los núcleos, que, por lo general, se oponen al campo aplicado. Como consecuencia, los núcleos están expuestos a un campo efectivo que suele ser algo menor que el campo externo.

Es por eso que se elige una sustancia como referencia para medir, y ya no frecuencias, sino diferencias de frecuencia, pues esta no depende el campo magnético aplicado. Dicha sustancia es usualmente el tetrametilsilano (TMS), Figura 7, que presenta valores muy bajos de frecuencia dado que la densidad electrónica sobre sus hidrógenos es alta debido a que el silicio es menos electronegativo que el carbono. Por convención, se le asigna al TMS el valor de delta cero ($\delta_{\text{TMS}} = 0$).

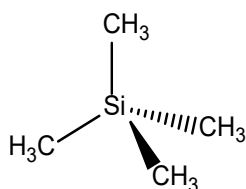


Figura 7. Estructura del tetrametilsilano (TMS), compuesto de referencia para RMN¹H

El fenómeno que ocurre dentro de un espectrómetro afecta a todos aquellos átomos cuyos núcleos posean spin distinto de cero, es por eso que la muestra a analizar debe evitar contener impurezas.

Los espectros RMN suelen mostrar un gráfico de absorbancia vs. δ , que es equivalente a un gráfico de absorbancia vs frecuencia aplicada. En los mismos, se grafica δ en la escala horizontal con el 0 del lado derecho (es decir, δ aumenta hacia la izquierda). Aquellos protones que absorben a δ altos, absorben a campo bajo. Por el contrario, para los que absorban a δ bajo es que absorben a campo alto. Por lo tanto, el protón de δ más alto es el más desprotegido, el de menor densidad electrónica protegiendo al núcleo (Laurella, 2017).

4. Síntesis coloidal de nanopartículas metálicas

Dentro de la síntesis química, los métodos de preparación de nanopartículas en disolución son los más extendidos. En este ámbito, la mayor parte de los métodos consisten en provocar una reducción de los iones metálicos mediante el empleo de un agente reductor en disolución acuosa en presencia o no de agentes estabilizantes. A partir de esta idea las variaciones de todos los parámetros (precursor metálico, agente reductor, agente estabilizante, disolvente, etc.) han dado lugar a un amplio abanico de métodos sintéticos para la producción de nanopartículas de metales nobles y/u óxidos (Villanueva Barrio, 2012).

Algunas metodologías, por ejemplo, si se trabaja con oro, parten de soluciones diluidas del ácido tetracloroáurico $\text{H}[\text{AuCl}_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, y se exponen en presencia de reductores ya sea orgánicos, como el citrato trisódico $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, el tartrato de sodio y potasio $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ o inorgánicos como el borohidruro sódico NaBH_4 (Corzo, 2012).

Un aspecto crucial en la síntesis de nanomateriales es evitar la coalescencia, es decir, estabilizar para eludir los fenómenos de agregación o coagulación. Esto se puede llevar a cabo por efectos estéricos o electrostáticos (Note, Koetz, Kosmella, & Tiersch, 2005). Para este paso se añade entonces un agente estabilizante como el alcohol polivinílico (PVA), el poliacrilato de sodio o la polivinilpirrolidina (PVP) (Corzo, 2012). Pero pese a los beneficios que ofrecen como un buen control de crecimiento y dispersidad del tamaño de partícula, también afectan severamente al ecosistema.

Muchos métodos de preparación coloidal se han desarrollado para la síntesis de nanopartículas de metales nobles, donde se busca minimizar el impacto al medio ambiente, tales como, la reducción directa en solución acuosa, o reacciones de transferencia de fase, con agentes reductores extraídos de plantas, métodos asistidos con microondas y ultrasónico, entre otros (Shabir, Rani, Garkoti, & Mozumdar, 2017).

El método poliol, por ejemplo, ha sido considerado uno de los mejores métodos de reducción directa porque se pueden preparar nanopartículas metálicas pequeñas con un control de la composición y de tamaños muy preciso. En esta técnica se utilizan disolventes que sirven también de agentes reductores; como, por ejemplo: alcoholes, α -dioles y éteres de glicoles. Para estabilizar las nanopartículas y modificar su superficie se puede utilizar polivinilpirrolidina (PVP), pero a temperaturas cercanas a 130°C la cinética de nucleación y el crecimiento de las nanopartículas se ven alterados (Belmares Perales, Torres López, Coparán Elizondo, Arriaga Garza, & Elizondo Villareal, 2013).

Recientemente ha habido un aumento en el uso de soluciones con agentes que funcionan como reductores - estabilizantes para nanopartículas de oro y plata.

Tal es el caso del equipo de trabajo de Javaid Shabir quienes sintetizaron una dispersión altamente estable de nanopartículas de plata en medios acuosos utilizando ácido nitrilotriacético biodegradable (NTA) como agente reductor y estabilizador, también comparó las nanopartículas estabilizadas con PVP para la catálisis de 4-nitrofenol (4-NP) y concluyó que las largas cadenas poliméricas dificultaban la difusión de las moléculas reactivas hacia el núcleo catalítico de la plata. Cabe mencionar que los parámetros que variaron fueron: la concentración de la solución de NTA (M), el tiempo de reducción (min) y la temperatura (°C) mientras que mantuvieron la molaridad del precursor a 0.2 mmol.

Entre sus resultados exponen que las nanopartículas de plata preparadas a diferentes concentraciones de NTA a 60°C exhibieron una banda de absorción en el rango de 400 a 430 nm, típica para la plata. Otra observación fue que los tamaños de las nanopartículas de plata dependían de la concentración de NTA. También que a bajas concentraciones de NTA, el tamaño promedio de las partículas fue de alrededor de 80nm, 90nm y 120nm para 0.02M, 0.05M y 0.08M de NTA respectivamente. Sin embargo, a una mayor concentración de NTA, es decir, 0.1M, 0.2M y 0.3M, se encontró que el tamaño promedio de las partículas era de 50 nm, 30 nm y 20 nm, respectivamente. Por último, no se pudieron sintetizar a temperaturas menores a 60°C. (Shabir, Rani, Garkoti, & Mozumdar, 2017).

Otro ejemplo con Ana M. Herrera et al obtuvieron dos polielectrolitos, modificando al poli(4-acrilóiloxibenzaldehído) usando *o*- y *p*-aminofenilsulfónico respectivamente, para reducir iones metálicos obteniendo nanopartículas de oro y plata en soluciones coloidales. Caracterizaron por espectrofotometría ultravioleta visible y microscopía electrónica de transmisión y encontraron que los polímeros iónicos no solo son capaces de reducir los iones metálicos, sino que también influyen en la estabilización de las nanopartículas en solución coloidal, siendo entonces una síntesis de un solo paso y usando como disolvente agua a temperatura ambiente. En el artículo se reporta que el rango de las nanopartículas de oro ronda entre 2 a 9 nm. También se reportó que los primeros minutos de reacción, se detectó una banda de 569 nm aproximadamente atribuida a la resonancia de plasmón superficial característica del metal. Con el aumento del tiempo de reacción, la banda cambió gradualmente desde su punto de inicio hasta 538 nm aproximadamente durante un tiempo de reacción de tres días, mientras que su intensidad aumenta.

El cambio gradual a una menor longitud de onda puede estar asociado con la disminución en el tamaño promedio de las partículas y el aumento en la intensidad de la banda se debe al aumento en la cantidad de partículas formadas, que alcanza un valor máximo de aproximadamente cuatro días. Con el paso de varios meses la solución coloidal se mantuvo estable ya que no se observaron precipitados indicando que las nanopartículas son estables en las soluciones.

Mientras que para la formación de las nanopartículas de Ag utilizando los polielectrolitos se confirmó la presencia de la banda de resonancia del plasmón superficial característica a 442 nm aproximadamente y un conjunto de tamaños de entre 17 y 42 nm con formas irregulares, pero a diferencia de los resultados similares entre los polielectrolitos respecto a los tamaños con las nanopartículas de oro, el segundo electrolito obtuvo un rango de entre 5 y 10 nm (Herrera González, Caldera Villalobos, García Serrano, & Peláez Cid, 2016).

I. Resonancia de plasmón superficial

Las propiedades ópticas de las nanopartículas de algunos metales como el oro, plata y los semiconductores, se producen por la interacción entre el plasmón de la superficie de la nanopartícula y la onda electromagnética incidente (luz natural, láser), produciéndose un efecto cuántico como consecuencia del cambio de la estructura electrónica inducida por el tamaño y la forma de la nanopartícula. Por lo tanto, una de sus principales aplicaciones radica en el mejoramiento de propiedades ópticas.

La peculiaridad de las propiedades ópticas y fototérmicas de las nanopartículas metálicas proviene de las oscilaciones resonantes de sus electrones libres en presencia de luz, es decir, para determinadas frecuencias de la energía incidente, se produce un acoplamiento entre las frecuencias de la onda incidente y de la oscilación del polaritón; este fenómeno se llama resonancia del plasmón de superficie y tiene la capacidad de absorber determinadas frecuencias de la luz incidente y de transmitir las frecuencias no absorbidas que se asocian a un determinado color (Cornejo Álvarez, 2015).

Siendo así que, si en una dispersión coloidal, las nanopartículas de oro poseen un tamaño alrededor de 80 nm, bajo un ambiente de luz común, se observan longitudes de onda largas de color naranja.

Este fenómeno depende también fuertemente de otros factores como la concentración de las nanopartículas, de su distribución espacial y de las propiedades de la matriz que rodea a las nanopartículas metálicas (Chen, Mwakwari, & Oyelere, 2008).

II. Aplicaciones

Las nanopartículas de oro han sido ampliamente estudiadas por sus propiedades ópticas, electroquímicas, fototérmicas, catalíticas y por sus aplicaciones biológicas como sensores de glucosa, además pueden funcionalizarse con una amplia gama de ligandos por lo que despierta un gran interés en el área clínica por su posible biocompatibilidad y baja toxicidad según la morfología del material (Chen, Mwakwari, & Oyelere, 2008) (Jain P. , Huang, El-Sayed, & El-Sayed, 2008).

En cuanto a las nanopartículas de plata, tienen especial interés debido principalmente a su reconocido efecto bactericida aplicado en dispositivos médicos y tratamiento de aguas. Sus propiedades electroquímicas ofrecen la posibilidad de usarse como sensores, por otra parte, sus propiedades ópticas se enfocan en dispositivos electroluminiscentes o marcadores biológicos, así como su actividad catalítica (Villanueva Barrio, 2012).

III. Caracterizaciones de las nanopartículas

i. Espectrofotometría Ultravioleta-Visible (UV-Vis)

Esta técnica mide la interacción de moléculas con la radiación electromagnética acotada al rango del ultravioleta visible, la energía de la luz es usada para promover electrones de un estado de excitación a otro. Un espectro es obtenido cuando la absorción de luz es medida en función de una frecuencia o longitud. Debido a esto, las longitudes de onda de las bandas de absorción se pueden correlacionar con los tipos de enlaces de la especie en estudio. Por tanto, la espectroscopía de absorción molecular es valiosa para identificar grupos funcionales en una molécula. Pero lo más importante son las aplicaciones de la espectroscopía de absorción ultravioleta y visible en la determinación cuantitativa de compuestos que contienen grupos absorbentes (Skoog, 2003).

ii. Microscopía Electrónica de Barrido de Emisión de Campo (FE-SEM)

El microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (FE-SEM por sus siglas en inglés), es un instrumento que al igual que el SEM es capaz de ofrecer una amplia variedad de información procedente de la superficie de la muestra, pero con mayor resolución y con un rango de energía mucho mayor. El funcionamiento es igual al de un SEM convencional; se barre un haz de electrones sobre la superficie de la muestra mientras que en un monitor se visualiza la información de interés a en función de los detectores disponibles.

La diferencia entre un FE-SEM y un SEM reside en el sistema generación de electrones. El FE-SEM utiliza como fuente de electrones un cañón de emisión de campo que proporciona haces de electrones de alta y baja energía muy focalizados,

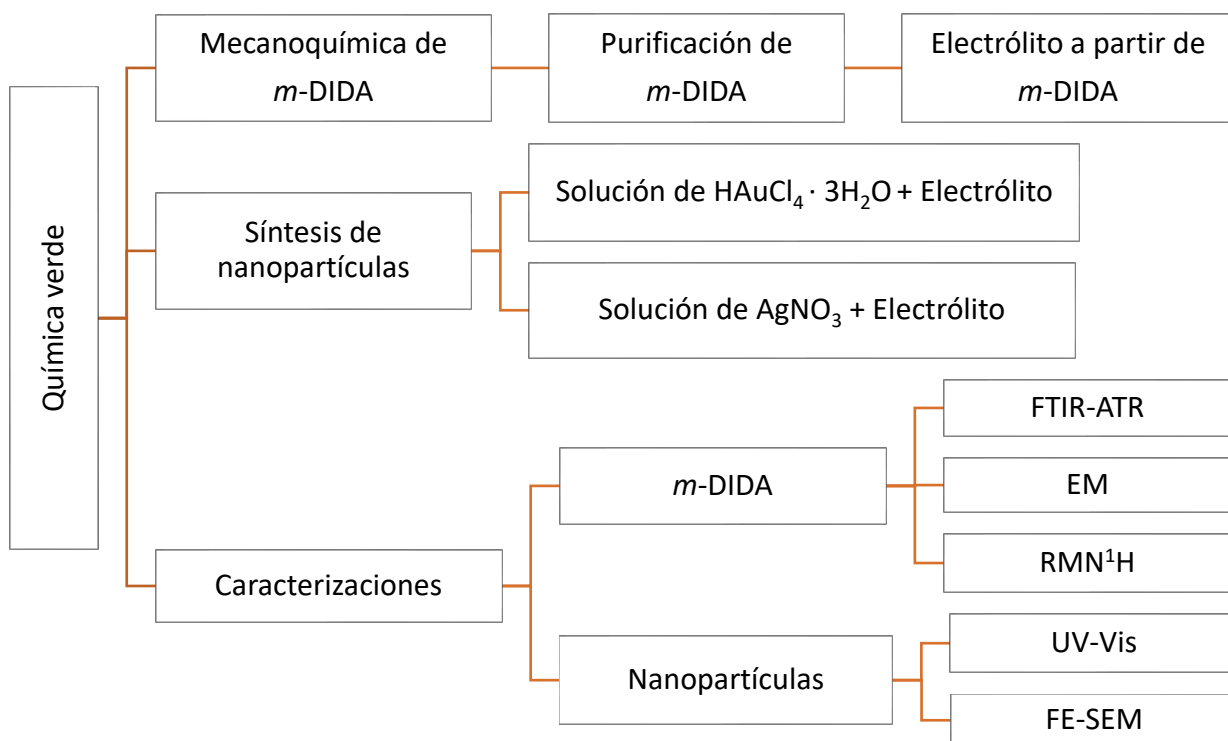
lo que mejora notablemente la resolución espacial y permite trabajar a muy bajos potenciales, esto ayuda a minimizar el efecto de carga en especímenes no conductores y a evitar daños en muestras sensibles al haz electrónico.

Otra característica muy destacable de la FE-SEM es la utilización de detectores dentro de la lente. Estos detectores están optimizados para trabajar a alta resolución y muy bajo potencial de aceleración.

El detector de energía dispersiva de Rayos X (EDS por sus siglas en inglés) recibe los Rayos X procedentes de cada uno de los puntos de la superficie sobre los que pasa el haz de electrones. Como la energía dispersada de los Rayos X es característica de cada elemento químico, proporciona información analítica cualitativa y cuantitativa de puntos, líneas o áreas seleccionadas en la superficie de la muestra. Esta técnica se conoce como Microanálisis por EDS (Universitat Politècnica de València, 2012).

Capítulo II Metodología

El Esquema I muestra las actividades generales que se realizaron. Con un enfoque global a la química verde, se realizó la mecano-síntesis de la macromolécula *m*-DIDA, la síntesis de nanopartículas por reducción química en una solución coloidal para cada metal y posteriormente sus respectivas caracterizaciones.



Esquema I. Actividades generales

1. Mecanoquímica de *m*-DIDA

I. Preparación y purificación de *m*-DIDA

La Figura 8 muestra la estequiometría de reacción por mecanoquímica para obtener la meta diimida dicarboxílica (*m*-DIDA). Los reactivos para llevar a cabo la reacción fueron de grado analítico, se utilizó el anhídrido 1, 2, 4-bencenotricarboxílico o anhídrido trimellítico (TMA), tratado a una temperatura de 100 °C en un horno de secado al vacío, el 1,4-diazabicyclo [2.2.2] octano (DABCO) como catalizador y la *m*-fenilendiamina (*m*-FDA).

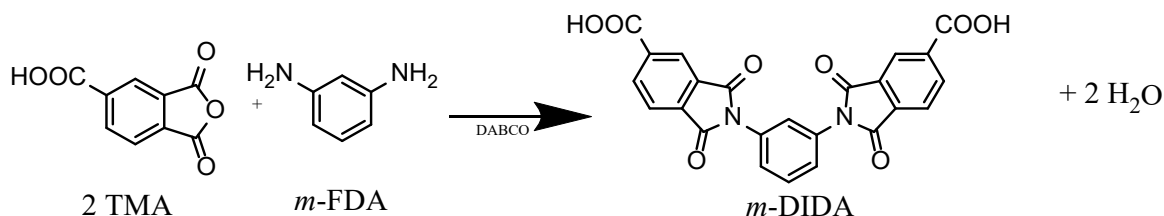


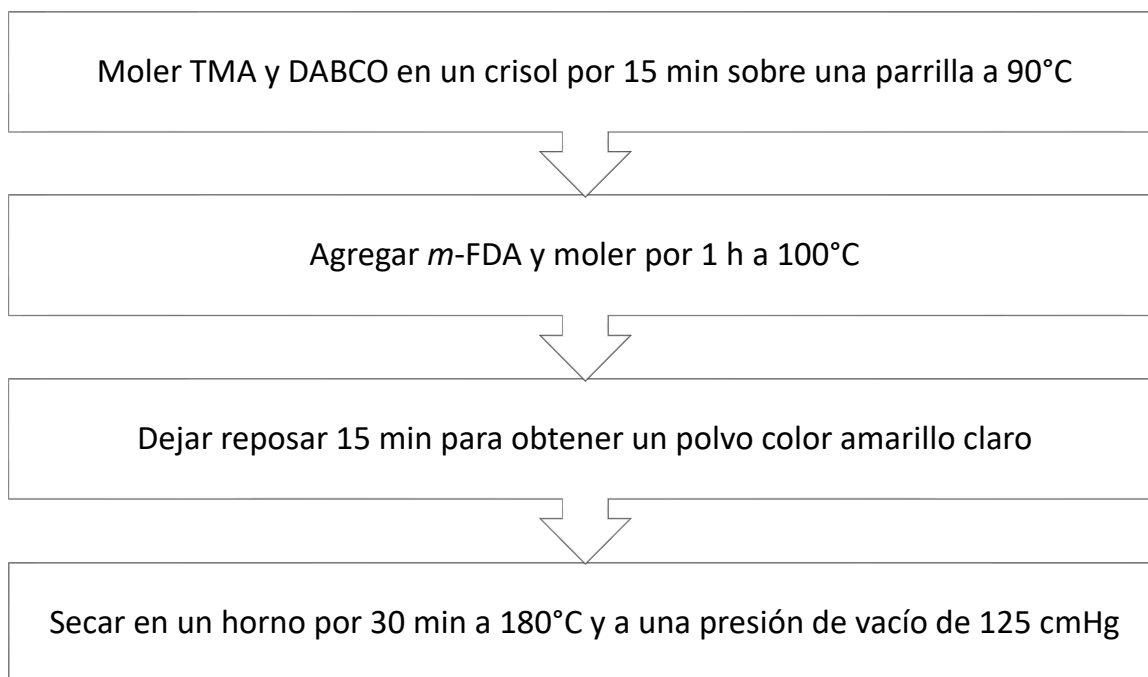
Figura 8. Estequiometría de reacción de la *m*-DIDA

Pesos moleculares

TMA	<i>m</i> -FDA	DABCO	<i>m</i> -DIDA	H ₂ O
192.13 g/mol	108.14 g/mol	112.172 g/mol	456.3 g/mol	18.01528 g/mol

Partiendo de la estequiometría y con un ajuste por la pureza de los precursores, se estableció pesar 0.515 g de TMA y 0.142 g de *m*-FDA para obtener 0.5935 g de *m*-DIDA. Para el catalizador (DABCO) se utilizaron 0.5 mmol por cada gramo de TMA (Howell, Dangalle, & Al-Omari, 2011) (Heravi, Shoar, & Pedram, 2005).

A continuación, se presenta un diagrama en el Esquema II explicando los pasos de la mecanoquímica.



Esquema II. Mecanoquímica de *m*-DIDA

II. Preparación de electrolito a partir de *m*-DIDA

La Figura 9 representa la reacción de neutralización de la *m*-DIDA para preparar el electrolito. Se utilizó la *m*-DIDA, hidróxido de sodio (NaOH) con una pureza del 97% y agua desionizada.

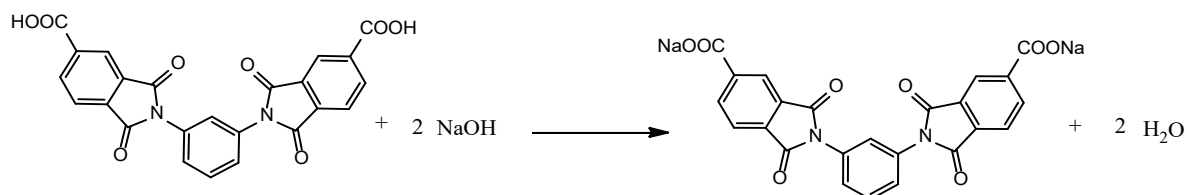
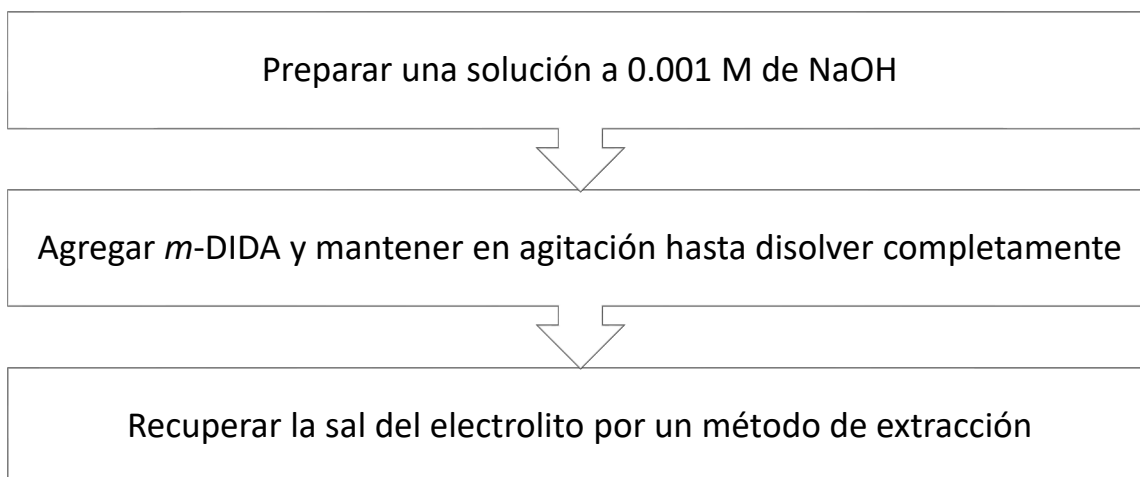


Figura 9. Neutralización de la *m*-DIDA

Pesos moleculares

<i>m</i> -DIDA	NaOH	Sal	H ₂ O
456.3 g/mol	39.99 g/mol	500.38 g/mol	18.01528 g/mol

El Esquema III, muestra los pasos para la preparación del electrolito a una concentración 0.001 M, el cual se utilizó para la reducción de los iones de oro y de plata. De acuerdo a la estequiometría de reacción y el ajuste de pureza de la base se propuso preparar 50 mL, pesando 0.02314 g de *m*-DIDA y 0.00418 g de NaOH. Cabe mencionar que la recuperación de la sal se obtuvo para caracterizarla por espectroscopía de infrarrojo, pero para la síntesis de las nanopartículas no debe de realizarse este último paso.



Esquema III. Neutralización de la *m*-DIDA

2. Síntesis de nanopartículas

Para las nanopartículas de oro se preparó una solución de ácido cloroáurico trihidratado ($\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), mientras que para las nanopartículas de plata se utilizó nitrato de plata (AgNO_3) y como disolvente etanol. Dichas soluciones se prepararon a la misma concentración que el electrolito, 0.001 M.

La Tabla II muestra las relaciones que se llevarán a cabo con el electrolito a partir de la *m*-DIDA y las soluciones metálicas de oro y plata.

Tabla II. Relación de las soluciones de las nanopartículas metálicas.

Soluciones	Electrolito de <i>m</i> -DIDA (mL)	Solución de la sal metálica (mL)
I	1.5	1.5
II	2	1
III	3	1

A continuación, en la Figura 10 se ejemplifica la síntesis de las nanopartículas.

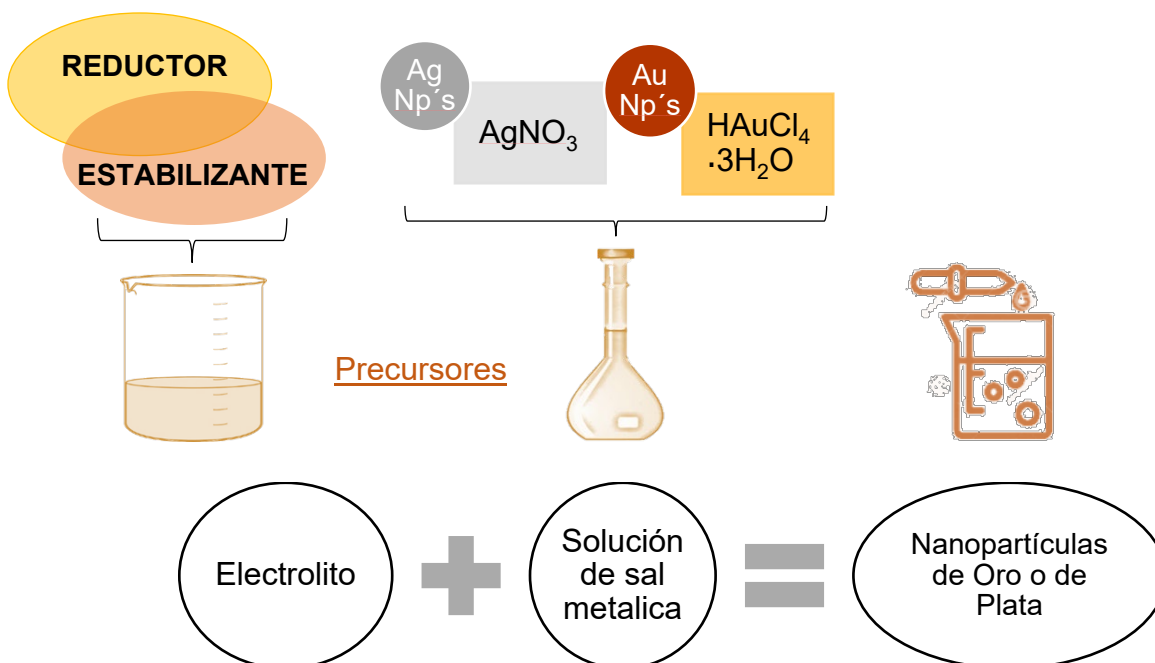


Figura 10. Síntesis de nanopartículas

Capítulo III Resultados y discusión

1. Rendimiento obtenido de la *m*-DIDA

La *m*-DIDA, Figura 11, que se obtuvo fue un polvo de color amarillo claro el cual se tornó más oscuro cuando se sublimaron las impurezas en el horno al vacío.



Figura 11. Apariencia de la *m*-DIDA

Con las condiciones de trabajo establecidas se obtuvo el siguiente rendimiento.

$$\% \text{Rendimiento} = \frac{\text{rendimiento real}}{\text{rendimiento teórico}} \times 100$$

$$\% \text{Rendimiento} = \frac{549 \text{ mg}}{593.5 \text{ mg}} \times 100$$

$$\% \text{Rendimiento} = 92.50\%$$

2. Caracterización de la *m*-DIDA

I. FTIR-ATR

Para el análisis por espectroscopía de infrarrojo se utilizó un espectrofotómetro de infrarrojo FT con ATR marca Perkin Elmer modelo spectrum one con el accesorio para polvos tanto de la macromolécula *m*-DIDA como de la sal recuperada.

En la Figura 12, se muestran los espectros IR de la *m*-DIDA y de la sal recuperada, donde en este último, se puede observar el desvanecimiento de la banda asociada al O-H perteneciente al grupo funcional del ácido carboxílico que se observa en el espectro perteneciente a la *m*-DIDA. En cambio, se observan bandas asociadas al grupo funcional de una sal ácida.

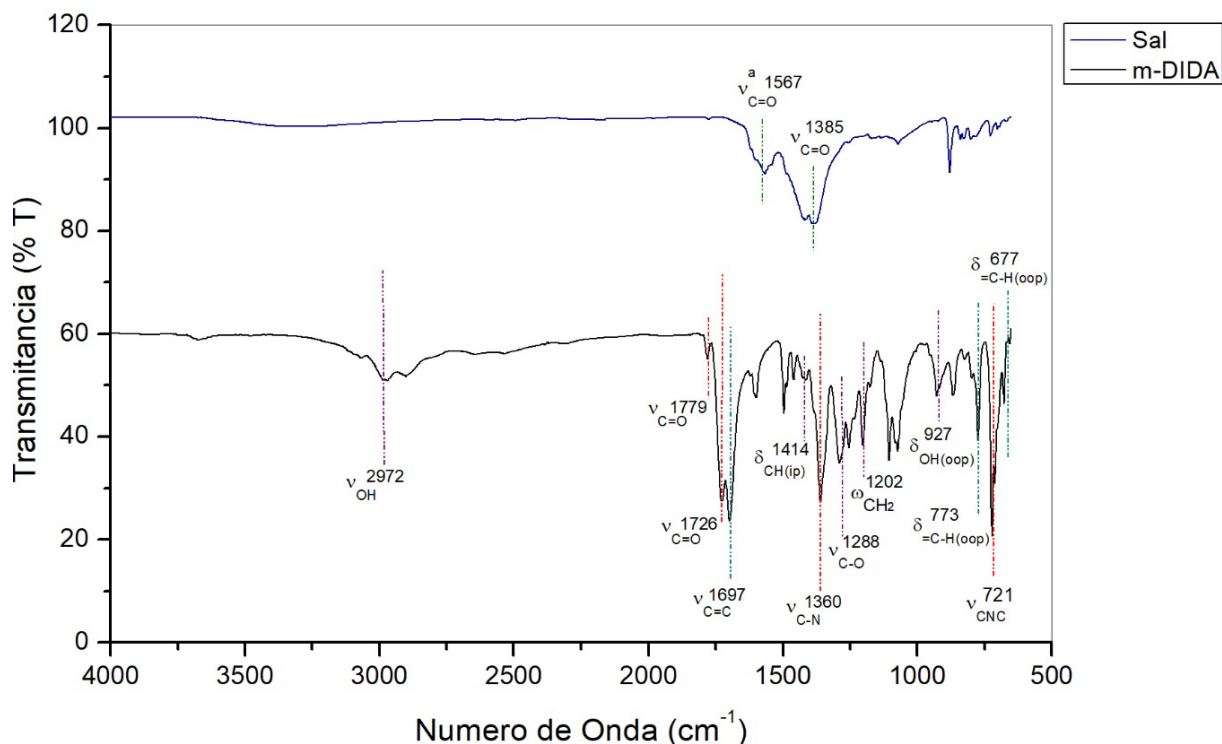


Figura 12. Espectros de infrarrojo de *m*-DIDA y la sal obtenida del electrolito

***m*-DIDA FTIR-ATR (cm⁻¹):** Ácido carboxílico formación de dímeros: 2972 s (ν OH), 1726 s (ν C=O), 1414 w (δ CH(ip)), 1288 m (ν C-O), 1202 m (ω CH₂) y 927 w (δ OH_(oop)); Imida cíclica: 1779 w (ν C=O), 1726 s (ν C=O), 1360 m (ν C-N) y 721 s (ν CNC); Aromático: 1697 s (ν C=C), meta-disustitución: 773 w (δ OH_(oop)) y 677 w (δ OH_(oop)).

Sal recuperada FTIR-ATR (cm⁻¹): Sal ácida: 1567s (ν^a C=O), 1385m (ν^s C=O).

II. EM

La caracterización por espectrometría de masas brinda principalmente información de la distribución de la abundancia relativa de cada isótopo.

Un espectrómetro de masas ioniza los átomos y las moléculas con un haz de electrones de alta energía y luego desvía los iones a través de un campo magnético según la relación masa carga (m/z) del ion.

En la Figura 13, se muestra el espectro de masas de la *m*-DIDA que registra los valores de *m/z* para cada ion a lo largo del eje x, y la abundancia relativa de cada ion en el eje y, mientras que el grado con el que se desvían los iones es inversamente proporcional a su relación masa carga.

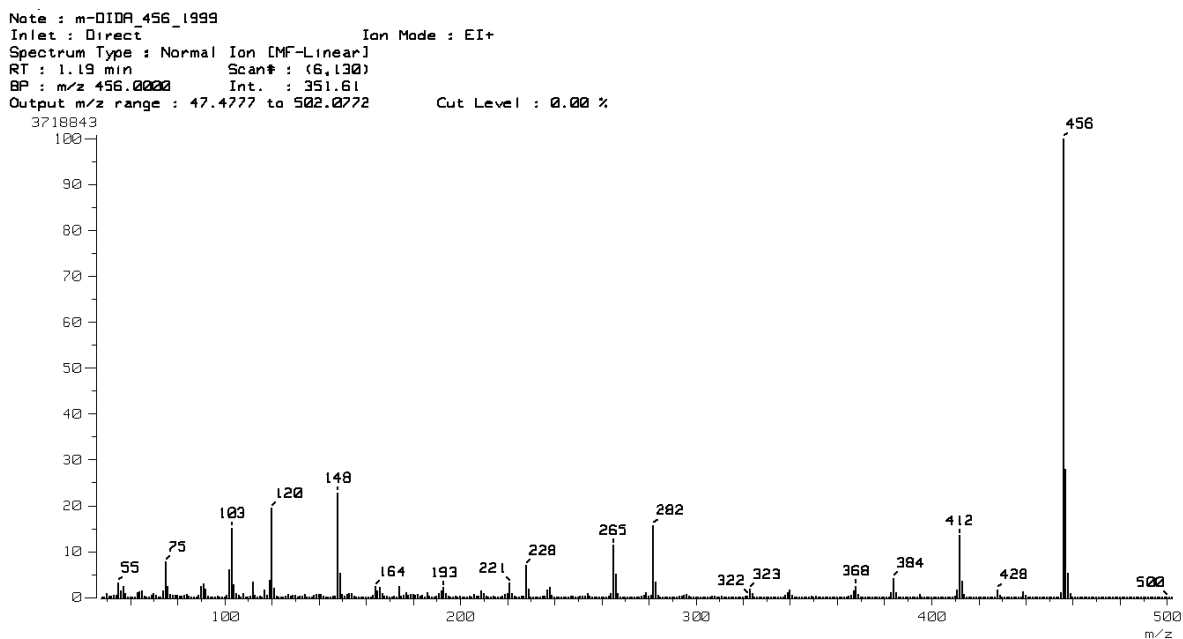


Figura 13. Espectro de masas de *m*-DIDA

Al momento de chocar un electrón con la muestra, se retirará uno de está convirtiendo a la molécula en un catión molecular.

Al hacer un conteo de las masas moleculares de la muestra y al dividirlo entre la única carga positiva, se determinará la relación *m/z*, el cual recibe el nombre de ion común y que en este caso es justamente la molécula con la que se está trabajando, Figura 14.

$$\frac{m}{z} = \frac{24C \left(12.0107 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \right) + 12H \left(1.00784 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \right) + 8O \left(15.999 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \right) + 2N \left(14.0067 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \right)}{1}$$

$$\frac{m}{z} = 456.3562 \sim 456$$

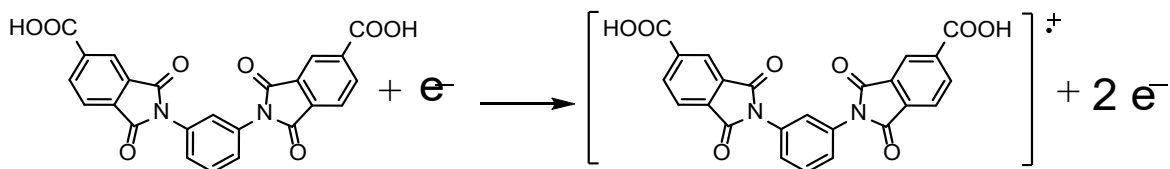


Figura 14. Ion común de la *m*-DIDA

Por ejemplo, el pico más intenso del espectro de la Figura 13, pertenece al ion común de la *m*-DIDA en 456 m/z, sin embargo, en otras muestras puede que el ion molecular no sea el más común, el cual se refleja con la altitud de los picos, y al que se le denomina pico base representando el mayor porcentaje de la abundancia relativa del ion en que se encuentra dicha fragmentación tomándolo como 100 por ciento.

Sin embargo, el ion común también se puede fragmentar. Estas fragmentaciones pueden no contener carga por lo que no aparecerán en el espectro, o bien, estas pueden conservar la carga positiva. Estos cationes luego se aceleran a través de placas eléctricas en paralelo y posteriormente se desvían por un campo magnético antes de llegar a un detector.

Los demás picos se pueden determinar ya que son la representación de los diferentes iones formados que se han desviado con distinta intensidad. Es decir, los iones más pesados se moverán más lentamente y su desviación será menor. Mientras que los iones más ligeros tendrán una mayor desviación.

A continuación, en la Figura 15 se muestran las rutas de fragmentación propuestas a partir del espectro de masas anterior con los fragmentos iónicos más estables.

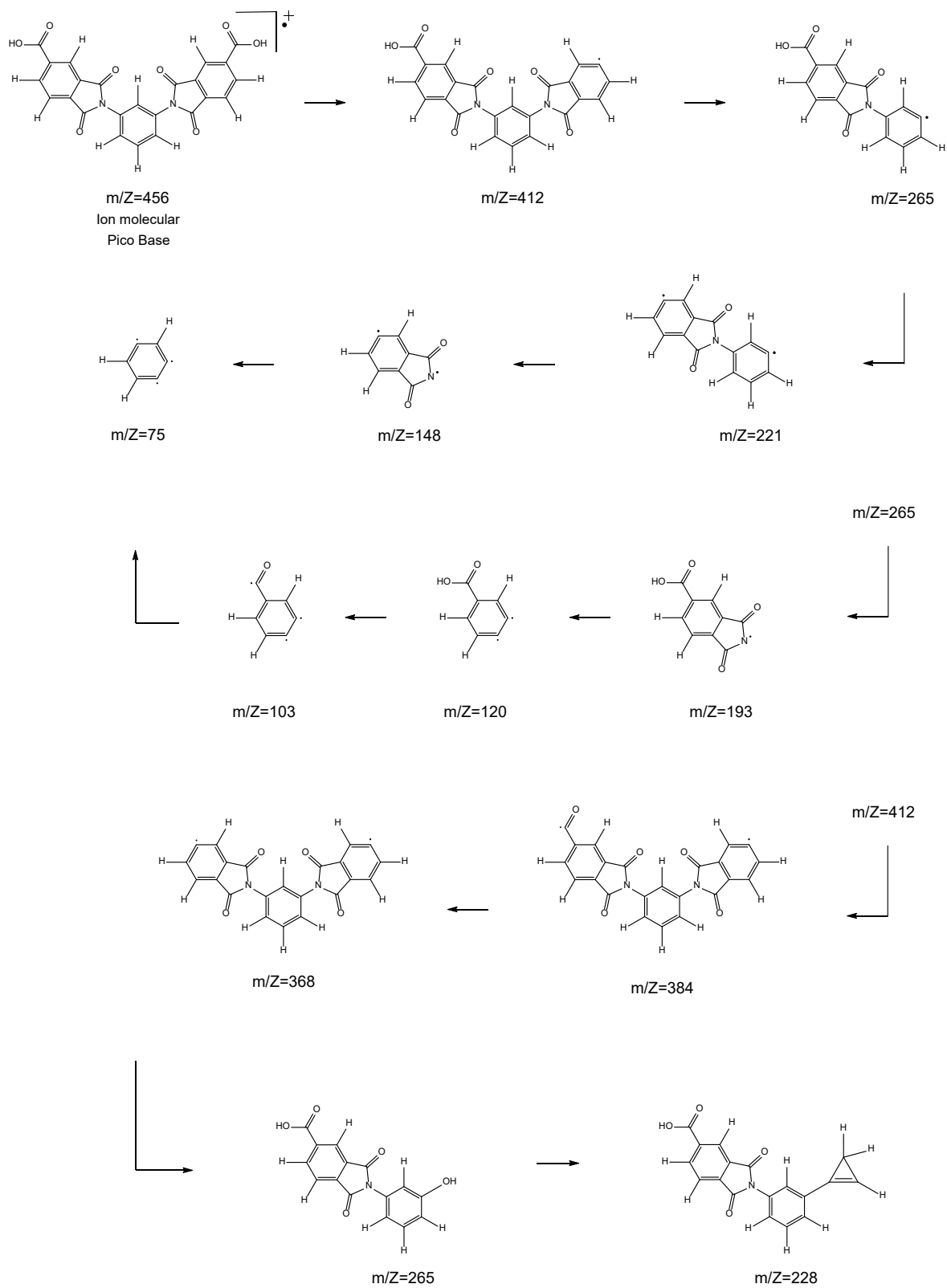


Figura 15. Ruta de fragmentación

III. RMN

La espectrometría de RMN sirve para obtener información estructural y estereoquímica.

Dos núcleos son químicamente equivalentes si se pueden intercambiar a través de un elemento de simetría (eje o plano) presente en la molécula o cuando se convierten en idénticos debido a procesos intramoleculares rápidos. Por ejemplo, en la Figura 16 se identifican 3 grupos de protones puesto que H_e y H_f son equivalentes.

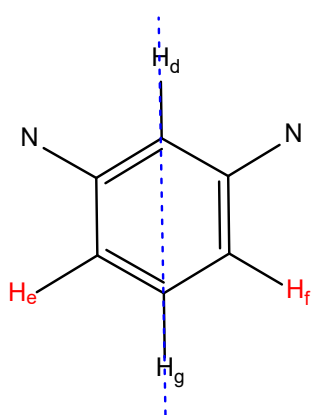


Figura 16. Grupo fenil central de la *m*-DIDA

Por otra parte, en la Figura 17, no se identifican protones químicamente equivalentes.

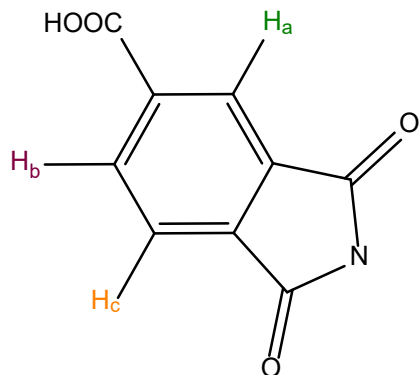


Figura 17. Parte lateral de la *m*-DIDA

Sin embargo, en la macromolécula completa de la Figura 18 se puede dibujar un eje de simetría, lo que vuelve a los protones H_a , H_b y H_c de la Figura 17 químicamente equivalentes con H_h , H_i y H_j respectivamente.

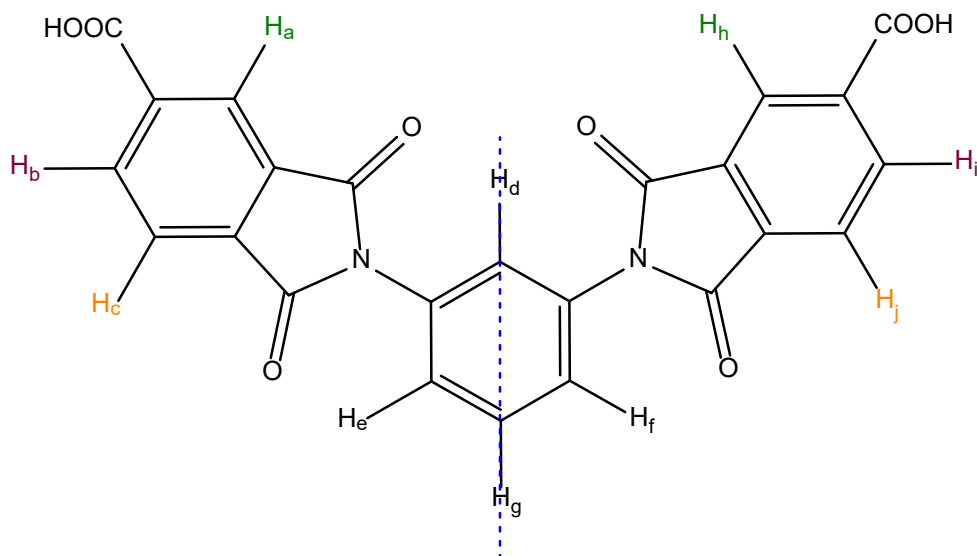


Figura 18. Macromolécula de *m*-DIDA completa

Para identificar la molécula a la que corresponde el espectro, se deben tener en cuenta los siguientes parámetros:

- Número de señales: indica el número de grupos de protones magnéticamente diferentes que tiene la molécula.
- Área bajo cada señal: cuenta el número relativo de protones a los que representa.
- Multiplicidad de las señales: informa en general del número de protones que tienen los grupos vecinos al que da la señal considerada.
- Constantes de acoplamiento: relaciona unas señales con otras, permitiendo conocer qué grupos están enlazados entre sí.
- Desplazamiento químico: informa sobre la naturaleza química del grupo que da la señal. Existen tablas que establecen rangos para diferentes grupos funcionales.

A continuación, se presenta el espectro obtenido en la Figura 19, donde se observan cinco señales, es decir, cinco tipos diferentes de protones pertenecientes al anillo aromático; el protón del ácido carboxílico no logra observarse debido a su baja intensidad, cabe mencionar que se identificaría con un desplazamiento de entre 10 y 12 ppm.

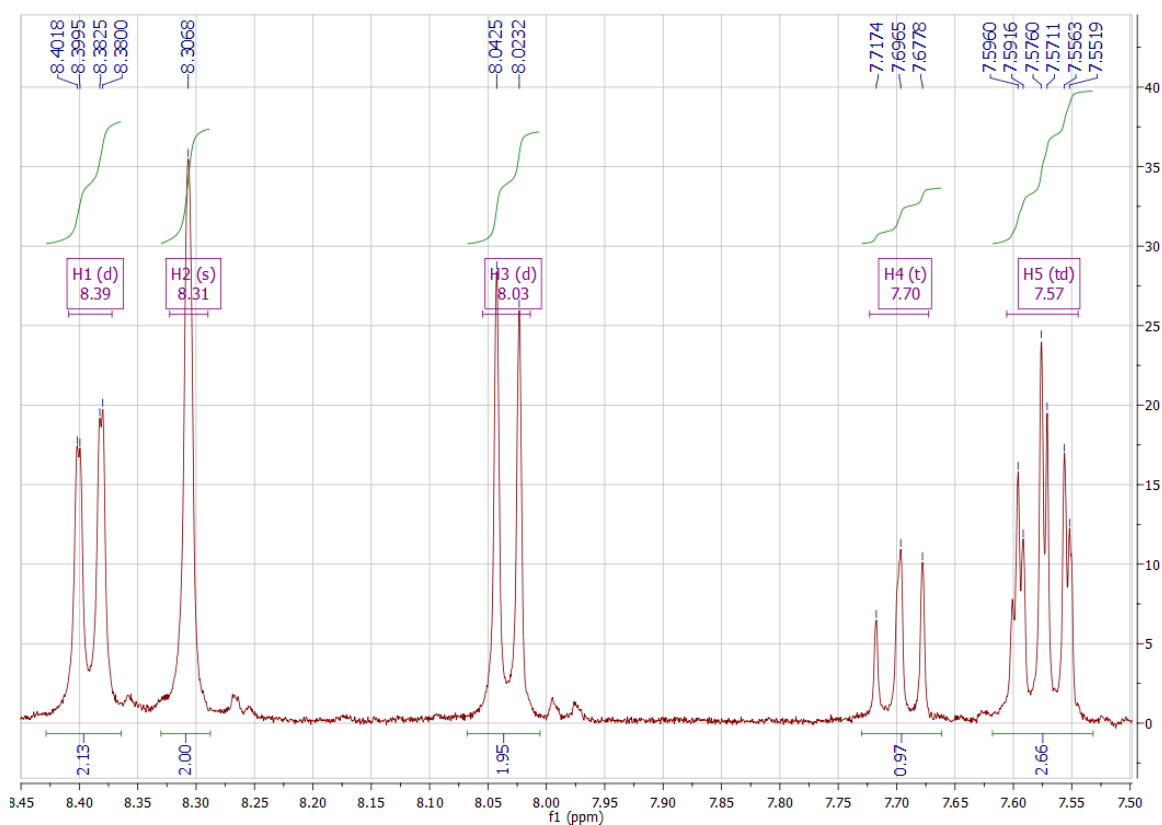


Figura 19. Espectro de RMN¹H para la *m*-DIDA

Los protones del anillo aromático de la *m*-DIDA se ubican en diferentes ambientes moleculares ubicados aproximadamente en 7 ppm, es decir, en distintas posiciones respecto a otros átomos, debido a que los electrones en los enlaces colocan un apantallamiento electrónico alrededor del núcleo, lo que les confiere un desplazamiento único.

A continuación, se enumeran los diferentes tipos de protones excluyendo a los del ácido carboxílico, puesto que no es observado en el espectro de RMN¹H. La nomenclatura queda predispuesta en la Figura 20.

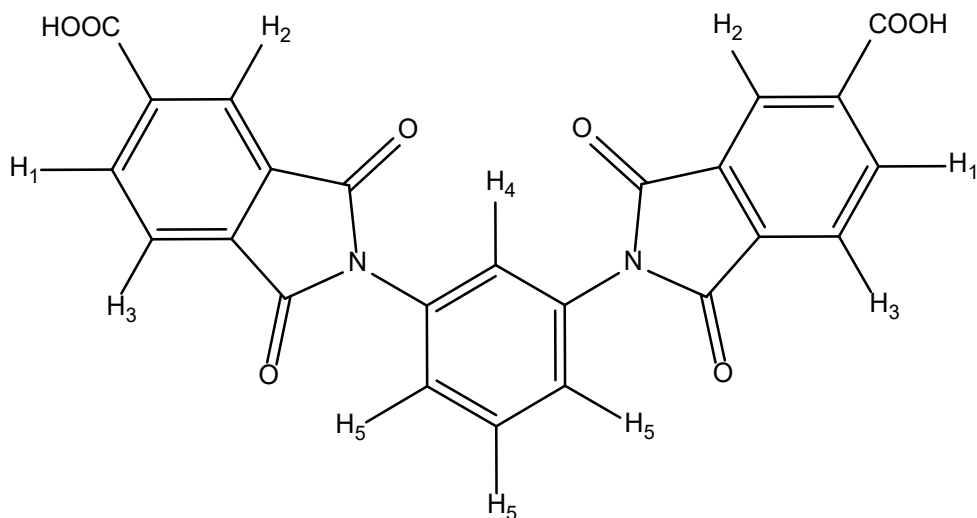


Figura 20. Nomenclatura de los protones presentes en la *m*-DIDA

Los resultados del análisis por RMN¹H muestran un desplazamiento de 8.39 ppm para el protón H₁, con un doblete que integra para 2 protones. El protón H₂ es un singulete que por su posición cerca del grupo carboxílico y el oxígeno del anhídrido tiene un mayor desplazamiento que el H₃, los cuales integran para dos protones cada uno. Para el H₄ se tiene una relación n+1 con un triplete que integra para un protón. Por su posición, el protón H₅ resuena a campos más bajos integrando para tres.

RMN-¹H (400 MHz, DMSO-d₆): δ: 8.39 (d, *J* = 0.97 y *J* = 7.76, Hz, 2H, H-Ar); 8.31 (s, 2H, H-Ar); 8.03 (d, *J* = 7.72 Hz, 2H, H-Ar); 7.70 (t, 1H, H-Ar); 7.57 (td, *J* = 1.76, y 7.76 Hz, 3H, H-Ar).

3. Caracterización de las nanopartículas

Las disoluciones coloidales de oro pueden tener un color rojizo, ya que la banda de la resonancia del plasmón superficial se posiciona entre los 510-520 nm.

Por otra parte, cuando las nanopartículas se agregan, la solución se tornará azul debido a que la banda de absorción se posiciona a longitudes de onda superiores a 600 nm.

A los pocos segundos de agregar la solución de cada metal al electrolito según su respectiva relación (v/v) se observó un cambio en la coloración de este, debido a la presencia del fenómeno de la resonancia del plasmón superficial.

Por ejemplo, la Figura 21 representa a la relación 1.5:1.5 para la síntesis de nanopartículas de oro. Se pueden observar dos fases, la superior de coloración purpura indica la formación de nanopartículas.



Figura 21. Formación de nanopartículas de oro, relación 1.5:1.15

La Figura 22 muestra las soluciones de nanopartículas de oro a las diferentes relaciones sintetizadas. La diferencia de coloración entre ellas se puede atribuir a la concentración y el tamaño de las nanopartículas.

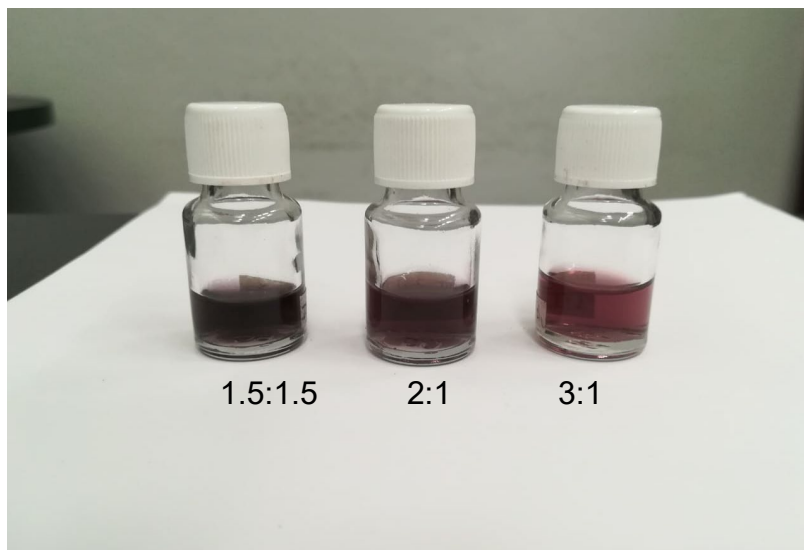


Figura 22. Nanopartículas de oro a diferentes relaciones v/v

Por su parte, la Figura 23 muestra a las nanopartículas de plata a diferentes relaciones v/v. Al igual que las de oro, se le atribuye la diferencia de coloración.

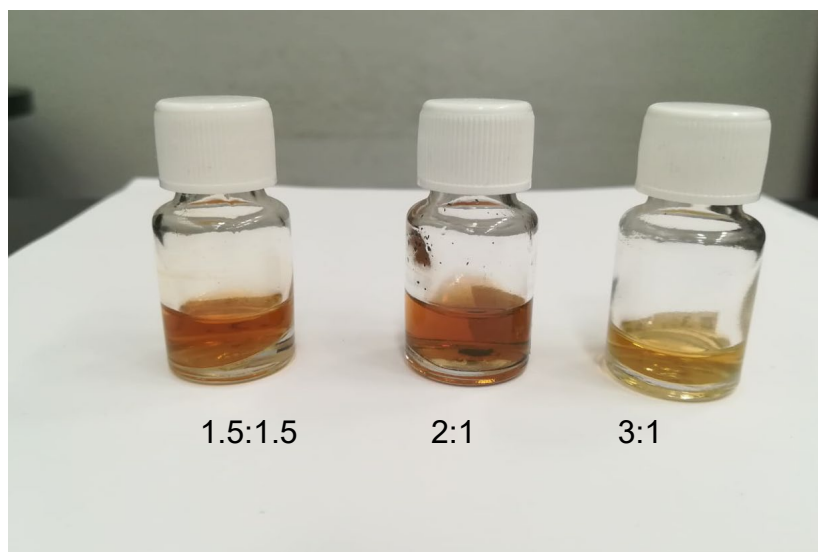


Figura 23. Nanopartículas de plata a diferentes relaciones v/v

I. UV-Vis

Esta técnica se ocupó para obtener la resonancia de plasmón superficial tanto de las nanopartículas de oro como de las de plata. Para el oro se produce el plasmón a longitudes de onda en torno a 520 nm, mientras que para la plata está en torno a 420 nm (Murray & Barnes, 2007). Además, se realizó un monitoreo cinético continuo de las soluciones coloidales, con el fin de conocer el tiempo de estabilización.

Nanopartículas de Oro

La Figura 24 representa el espectro de UV-Vis de las nanopartículas de oro para los tres lotes realizados (1.5:1.5, 2:1 y 3:1) después de 5 minutos de reacción. Se puede observar a primera instancia una pronunciada banda en torno a 550 nm, característica de la resonancia del plasmón superficial del oro. El comportamiento observado muestra una mayor intensidad en la banda correspondiente a una relación 1.5:1.5 en comparación con la muestra a 3:1, probablemente porque posee más cantidad de nanopartículas.

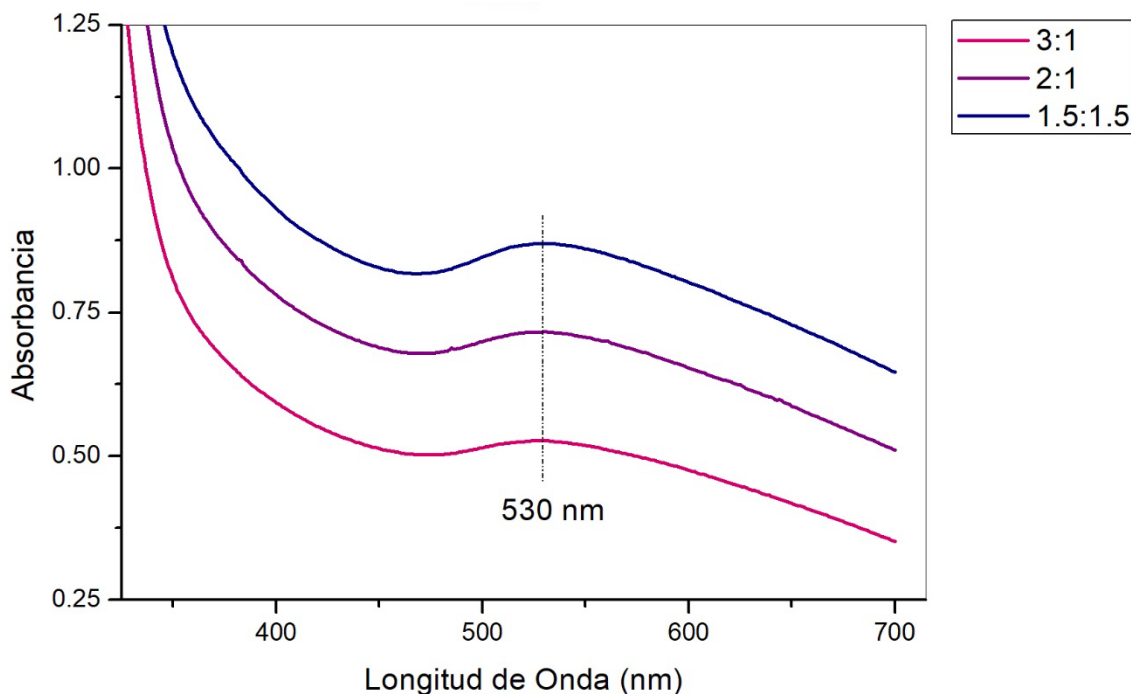


Figura 24. Espectro de UV-Vis de nanopartículas de oro sintetizados a tres diferentes relaciones en volumen

La Figura 25 por su parte, representa mediciones al lote elaborado con una relación 3:1, a diferentes tiempos de reacción. Se observa un ligero corrimiento a longitudes de onda menores, con 527 nm aproximadamente, debido a un ligero decrecimiento de las nanopartículas. Los resultados también muestran un aumento en la intensidad de la banda, por lo que se puede considerar que, debido a la disminución de tamaño, aumentó la cantidad de nanopartículas.

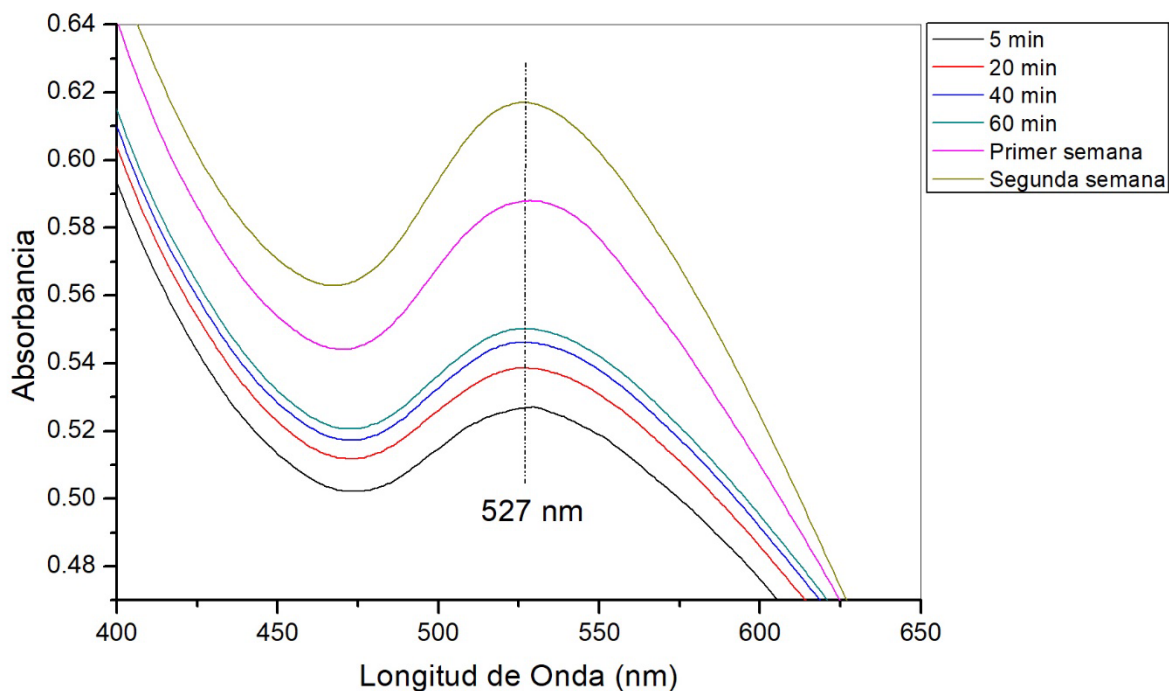


Figura 25. Espectro de UV-Vis de nanopartículas de oro a una relación 3:1 en volumen, monitoreados a diferentes tiempos

La Figura 26 representa el monitoreo de la estabilidad de las nanopartículas en relación 3:1 al cabo de once meses. No se observa un desplazamiento considerable de la banda desde su síntesis. Sin embargo, se puede observar una mayor intensidad de absorción conforme transcurre el tiempo del monitoreo.

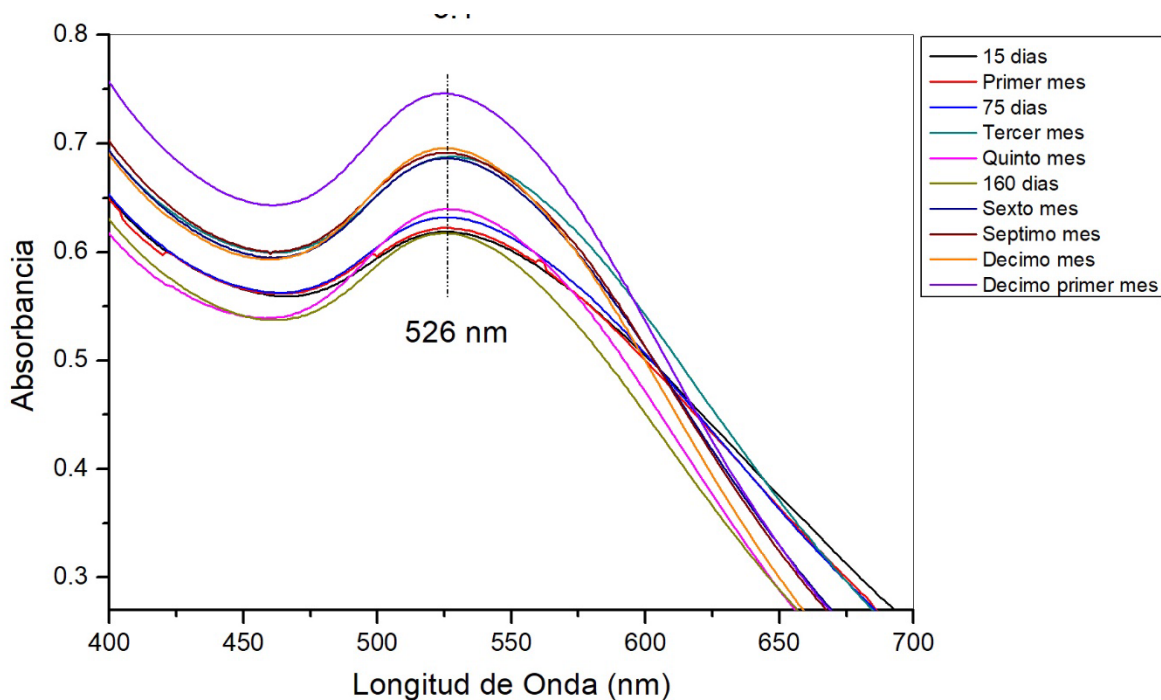


Figura 26. Espectro de UV-Vis de nanopartículas de oro a una relación 3:1 en volumen, monitoreados a diferentes tiempos

Nanopartículas de Plata

La Figura 27 representa el monitoreo de las nanopartículas de plata a una relación 3:1 a diferentes tiempos de reacción. Se detecta una banda alrededor de 408 nm, que no se desplaza conforme pasa el tiempo, lo que indica que su tamaño permaneció constante. Por otro lado, la intensidad de la banda aumenta conforme pasa el tiempo, probablemente debido al aumento de la densidad de las nanopartículas en la solución, esto se comprueba por el cambio de la coloración de la solución a una más oscura.

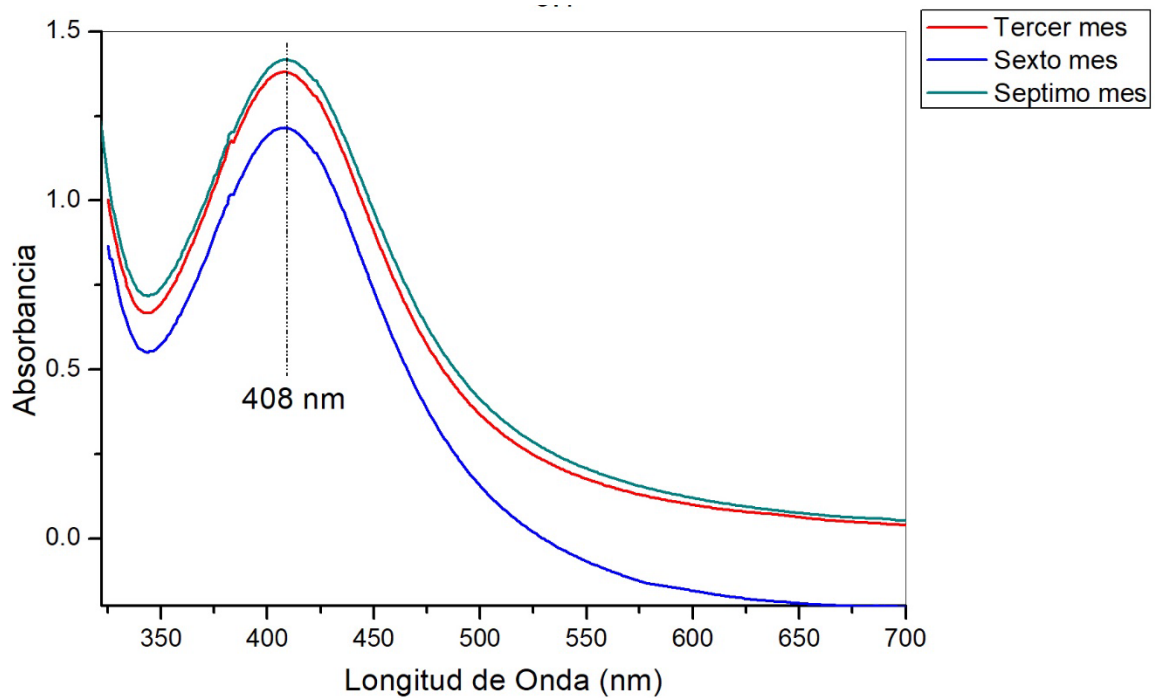


Figura 27. Espectro de UV-Vis de nanopartículas de plata a una relación 3:1 monitoreados a diferentes tiempos

II. FE-SEM

Por otra parte, se analizaron las nanopartículas por microscopía electrónica de barrido con cañón de emisión de campo (FE-SEM), esta técnica permite observar la morfología de las nanopartículas.

Para mejorar la calidad de visualización, se realizaron lavados a las soluciones coloidales ya que se observó la presencia de una fase orgánica, posteriormente se depositó una gota de la solución a analizar sobre una rejilla de cobre.

La Figura 28 ejemplifica el depósito de las nanopartículas de plata, la Figura 28 A) muestra de izquierda a derecha la solución sin lavar y después de los lavados. La Figura 28 B) muestra la rejilla de cobre donde se depositan las muestras.

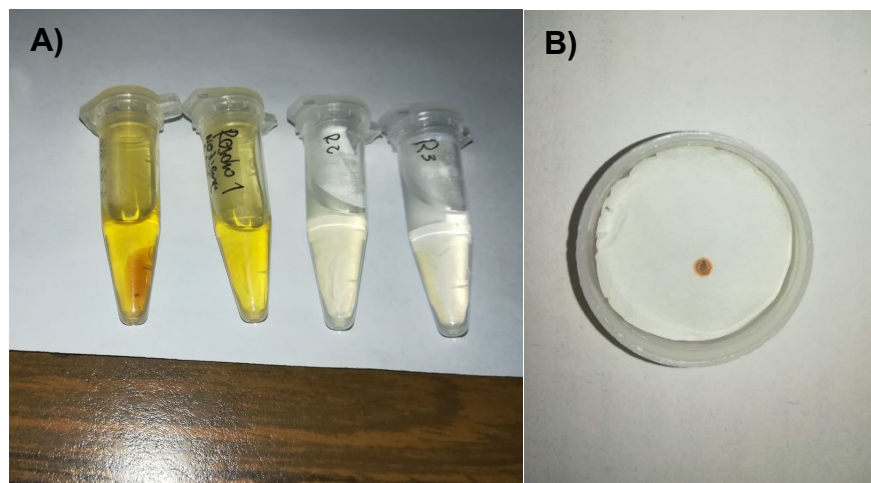


Figura 28. A) Nanopartículas de plata después de tres lavados y **B)** Rejilla de cobre

Nanopartículas de Oro

La Figura 29 muestra una micrografía tomada a campo claro de nanopartículas de oro reducidas y estabilizadas con el electrolito elaborado con la *m*-DIDA, después de seis meses de reacción. La micrografía revela la formación de nanopartículas de forma esférica y con un tamaño aproximado de 5 nm.

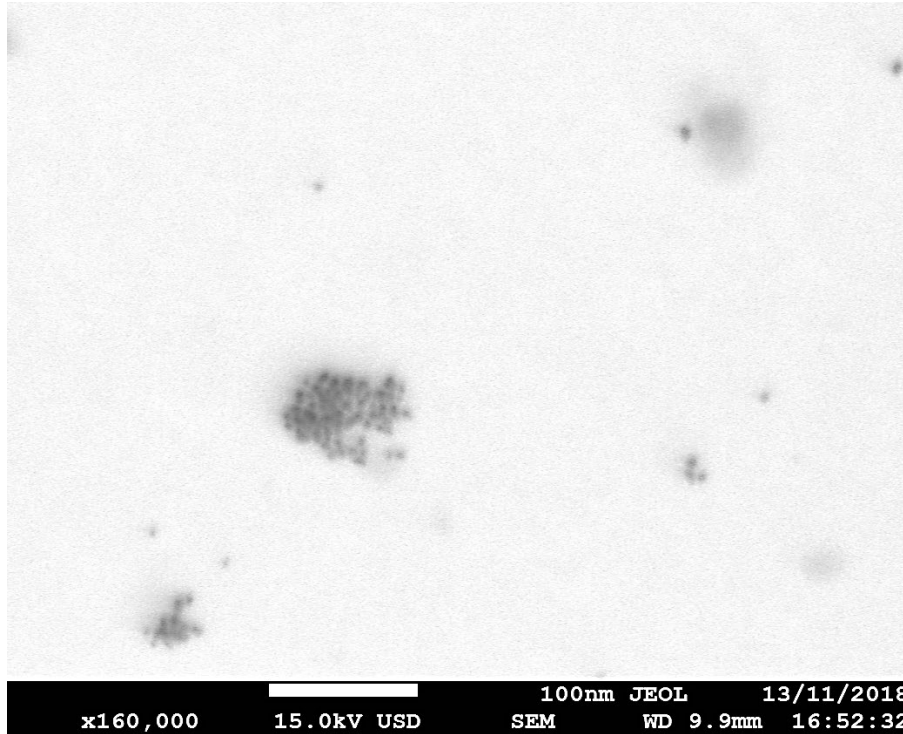


Figura 29. Micrografía FE-SEM a campo claro de nanopartículas de oro reducidas y estabilizadas con *m*-DIDA

En un análisis por EDS se grafica el número (conteo) de rayos X recibidos y procesados por el detector en función de la energía de los niveles atómicos del metal detectado.

En la Figura 30 se puede confirmar la presencia del oro, aunque con señales de baja intensidad debido al tamaño de las nanopartículas que no acumula el suficiente material para ser detectado. Se observan cinco señales que detectan el metal a 1.75, 2.12, 2.3, 8.5 y 9.7 keV. Las señales de cobre se deben a la rejilla de cobre usada.

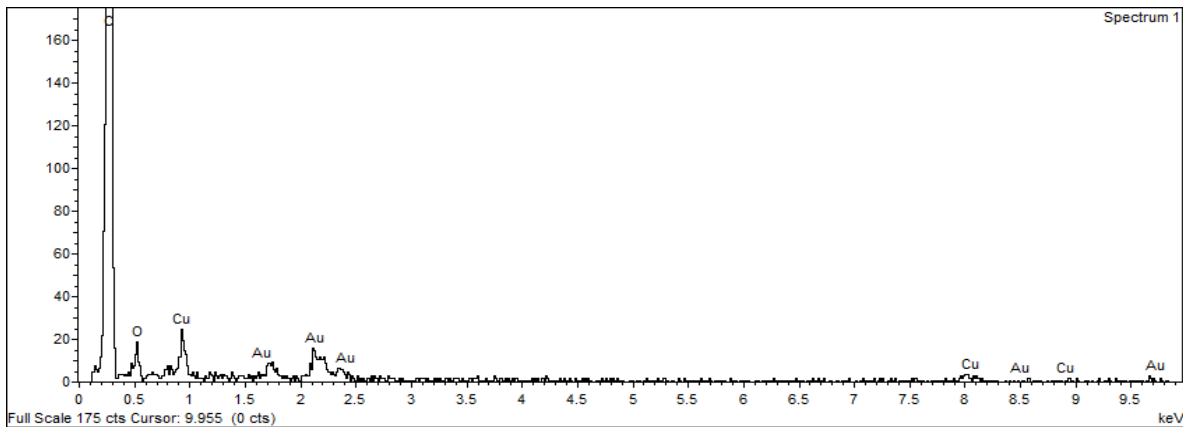


Figura 30. Análisis por EDS de las nanopartículas de oro

Por otra parte, en la Figura 31 se observan conglomeraciones de las nanopartículas recubiertas por una fase orgánica procedente del electrolito precursor.

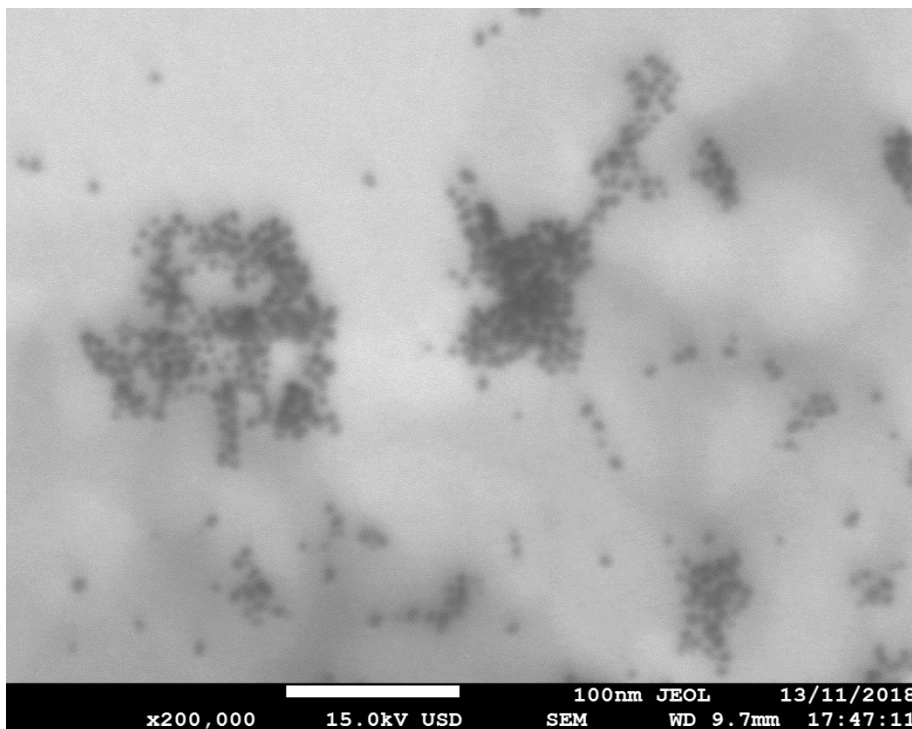


Figura 31. Conglomerados de nanopartículas de oro

Debido a conglomerados como el de la Figura 31, hubo suficiente muestra metálica lo que generó picos de elevada intensidad para el oro en el EDS. En el espectro de la Figura 32 se observa la composición de la muestra, con la presencia de elementos de oro, cobre y carbono principalmente, y en menor cantidad oxígeno.

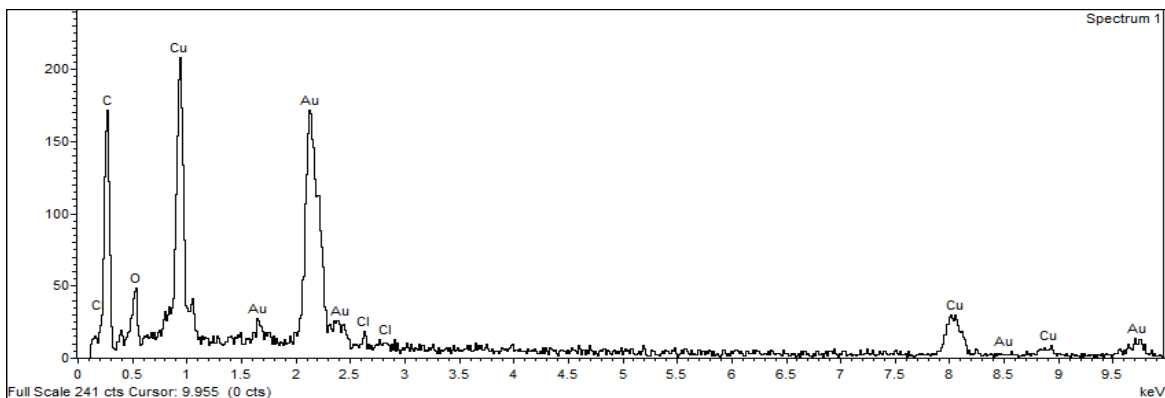


Figura 32. Análisis por EDS de las nanopartículas de oro

En la misma muestra analizada también se puede observar la presencia de dendritas conformadas de la *m*-DIDA que encapsulan a las nanopartículas, Figura 33. Para retirar esta fase orgánica se realizaron lavados que consistieron en centrifugar la solución coloidal con agua desionizada a 15 rpm por 15 minutos.

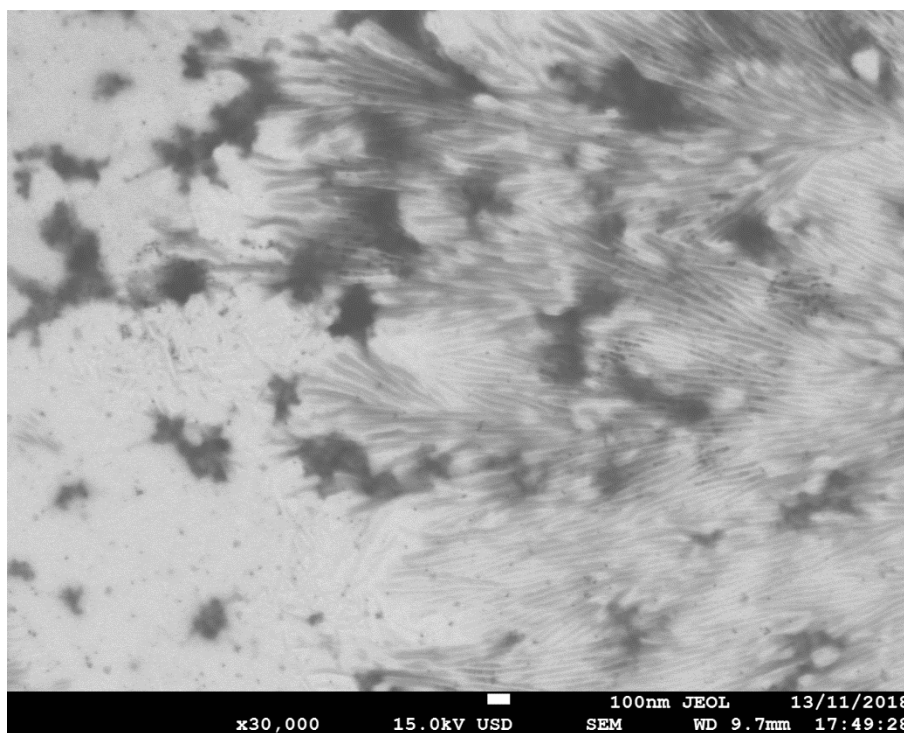


Figura 33. Nanopartículas de oro atrapadas en una fase orgánica proveniente de la *m*-DIDA

La Figura 34 muestra una micrografía tomada a campo claro de las nanopartículas de oro después de siete meses de reacción y después de ser llevadas a un segundo lavado con agua desionizada. La micrografía muestra una reducción de la fase orgánica presentando mejor dispersidad espacial.

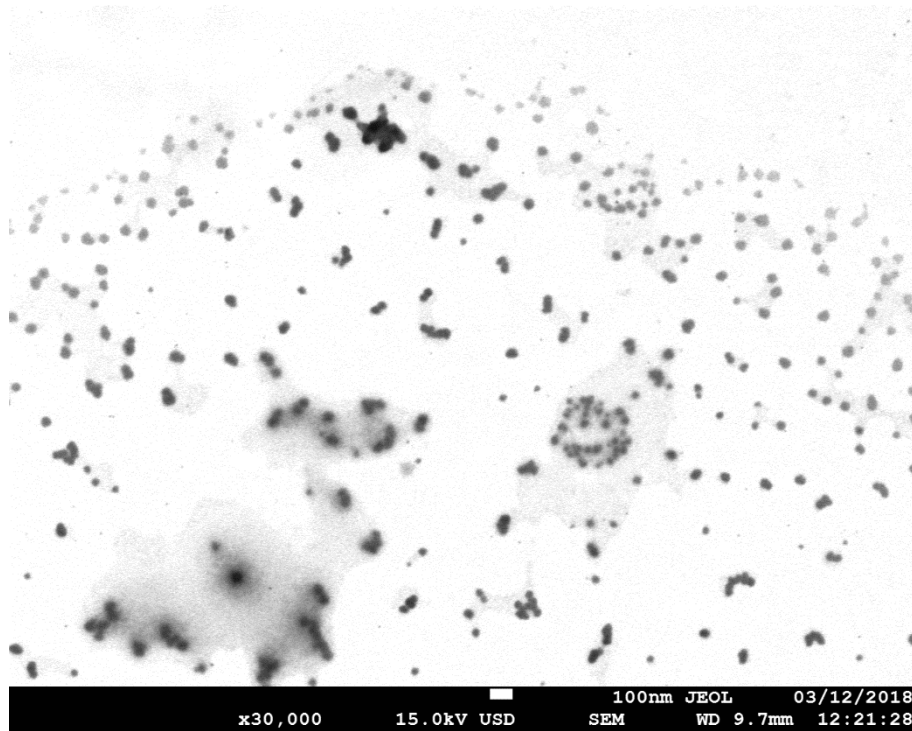


Figura 34. Nanopartículas de Au después del segundo lavado

La Figura 35, muestra los valores aproximados para las nanopartículas de oro. El eje X se presenta un valor de 5.391 nm, para el eje Y un valor de 5.859 nm, mientras que para la diagonal un valor de 7.962 nm. Sin embargo, se debe tener en cuenta que el halo alrededor de la nanopartícula genera un margen de error.

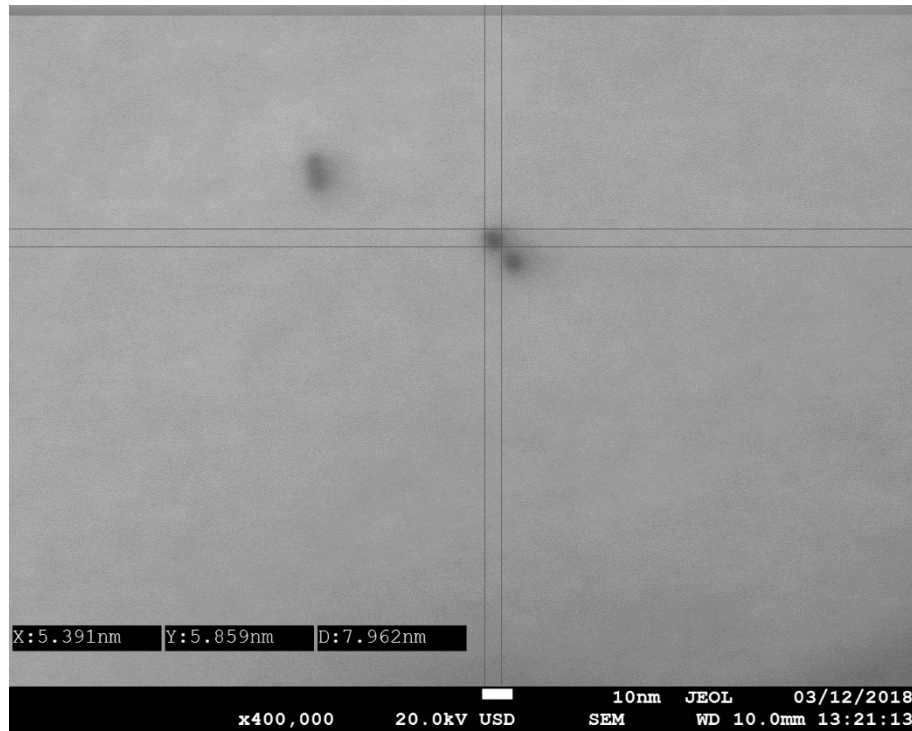


Figura 35. Tamaño aproximado de las nanopartículas de oro, segundo lavado

Como aún se observaba materia orgánica se procedió a un tercer lavado. La Figura 36 muestra un crecimiento cerca del doble tamaño de las nanopartículas de la Figura 35, probablemente debido a que se retiró la parte orgánica que mantiene la estabilidad de las nanopartículas.

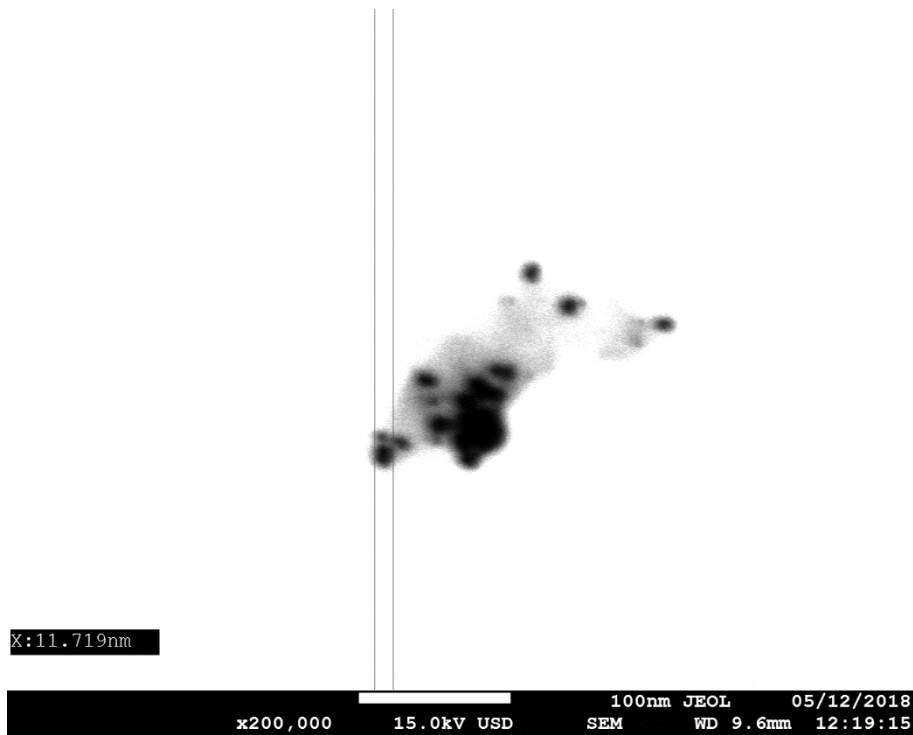


Figura 36. Tamaño aproximado de las nanopartículas de oro, tercer lavado

Nanopartículas de Plata

Para evitar la presencia de la fase orgánica como en las nanopartículas de oro, se realizaron siete lavados con ayuda de una centrifuga a 15 rpm por 15 minutos.

La Figura 37 muestra un par de micrografías tomada a campo claro de nanopartículas de plata que fueron reducidas y estabilizadas con un electrolito elaborado de la macromolécula *m*-DIDA, después de siete meses de reacción. La micrografía revela la formación de nanopartículas de forma amorfa y con un tamaño aproximado alrededor de 50 nm.

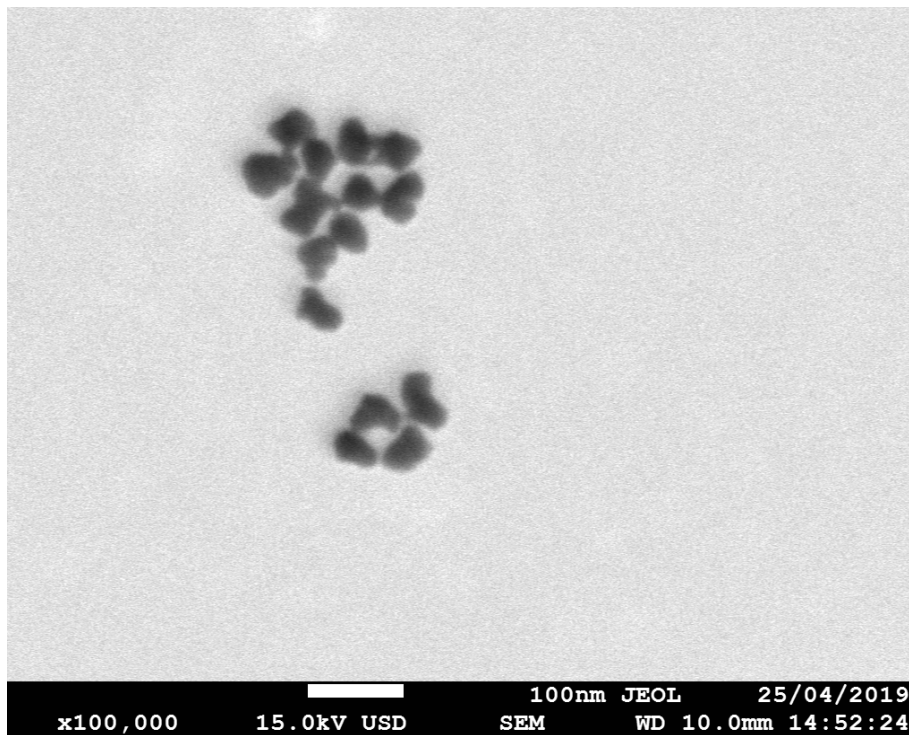


Figura 37. Micrografía FE-SEM a campo claro de nanopartículas de plata

El análisis por EDS de la Figura 38 muestra en el siguiente espectro la presencia de un pico de absorción intenso a 2.9844 keV, característico de la plata elemental. Además, el perfil también revela un pico de absorción más alto para la presencia de carbono, que se puede asociar a la fase orgánica y otro más de cobre atribuido a la rejilla portamuestra.

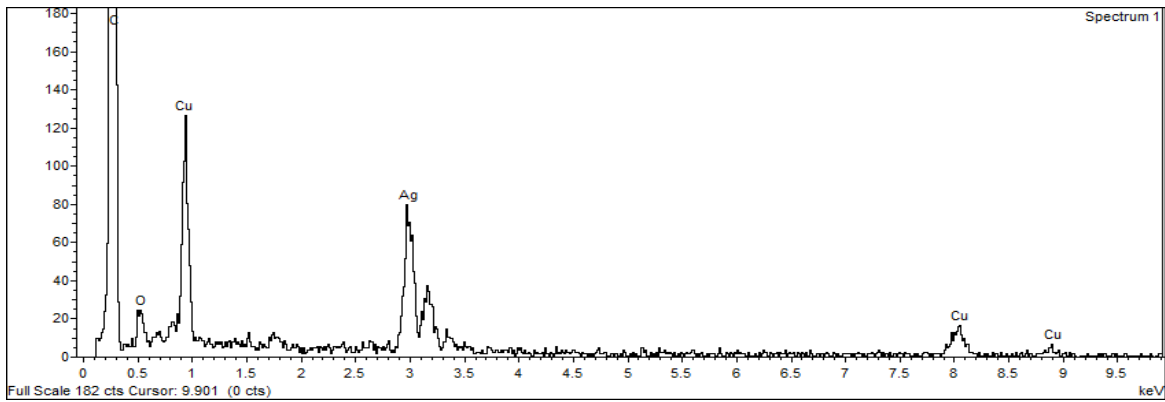


Figura 38. Análisis por EDS de las nanopartículas de plata

La Figura 39 muestra una micrografía con mayor dispersidad de tamaños incluyendo nanopartículas de entre 15 nm y 25 nm.

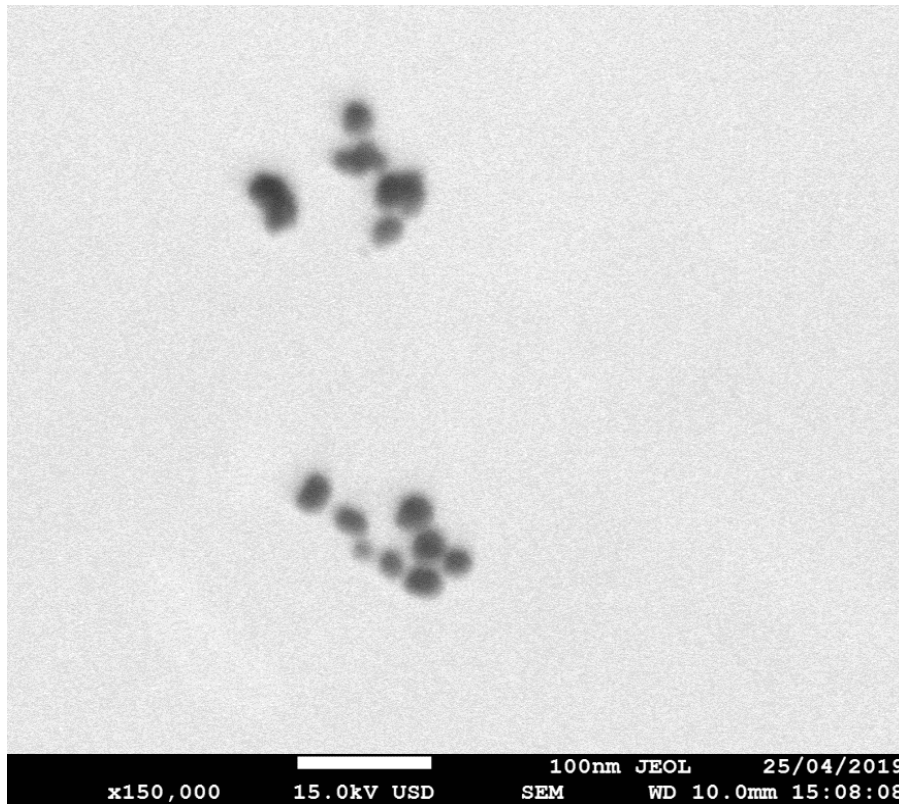


Figura 39. Micrografía FE-SEM a campo claro de nanopartículas de plata con tamaños entre 15 nm y 25 nm

La Figura 40 es una micrografía tomada a campo claro, donde se observa un conjunto de seis nanopartículas bien definidas que forman una hilera, es decir, no se conglomeran a pesar de no percibirse la fase orgánica.

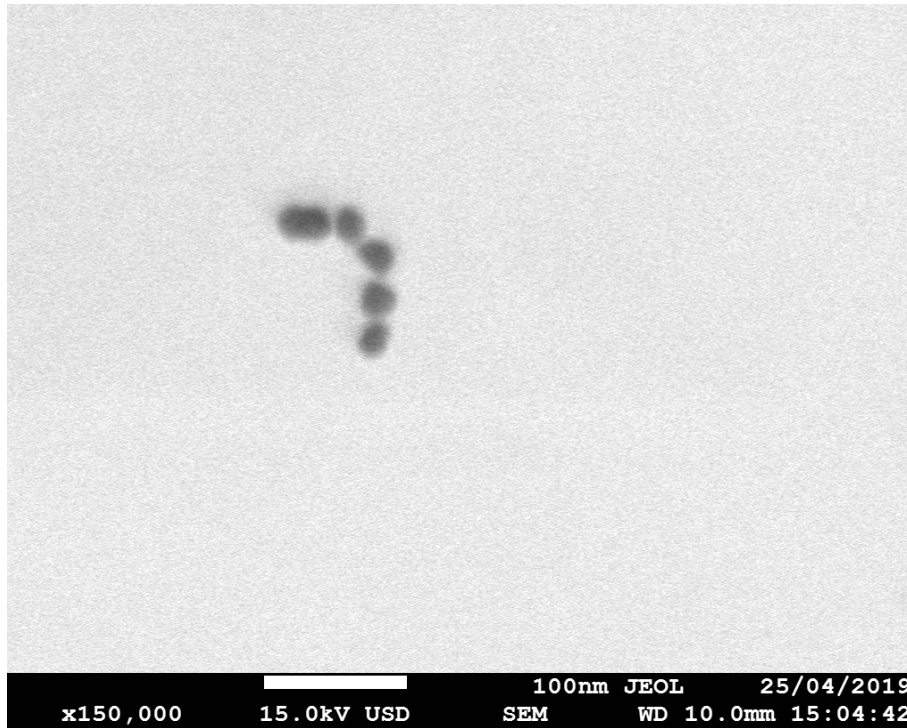


Figura 40. Nanopartículas de plata sin fase orgánica

Finalmente, se encontró un aglomerado de nanopartículas debido tal vez a que la muestra a analizar debió tener menos lavados, ya que no se encontraron tantas nanopartículas como se esperaba, Figura 41.

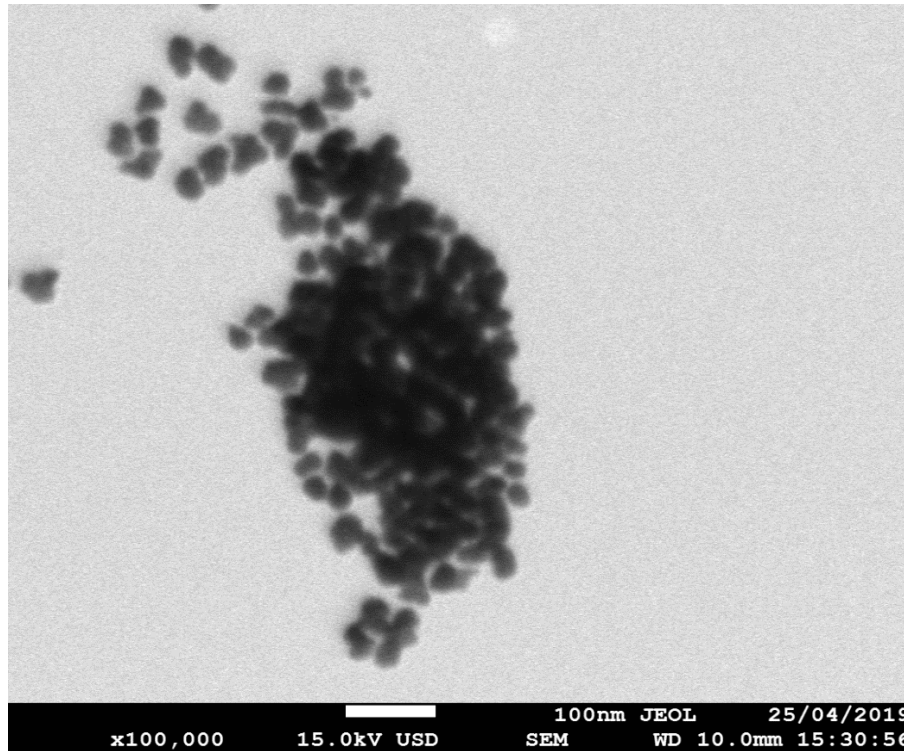


Figura 41. Conglomerado de nanopartículas de plata

Conclusiones

1. Se sintetizaron nanopartículas de oro y nanopartículas de plata por el método coloidal empleando un electrolito que actuó como agente reductor-estabilizante obtenido a partir de la *m*-DIDA preparada por mecanoquímica.
2. Se sintetizó *m*-DIDA por mecanosíntesis a partir de anhídrido trimellítico (TMA), *m*-fenilendiamina (*m*-FDA) y el catalizador DABCO.
3. Mediante la caracterización de la *m*-DIDA por espectroscopía de FTIR-ATR, se confirmó la presencia de los grupos carboxílicos y de las imidas, mientras que para la sal se observó la ausencia de los grupos carboxílicos y la presencia del grupo funcional para una sal ácida; por espectrometría de masas se determinaron las *m/z* de los fragmentos iónicos más estables y por espectroscopía de RMN¹H se obtuvo información estructural y estereoquímica de la macromolécula *m*-DIDA.
4. Se preparó un electrolito neutralizando a la macromolécula *m*-DIDA.
5. Se obtuvieron soluciones coloidales estables durante 11 meses para las nanopartículas de oro y 7 meses para las nanopartículas de plata.
6. Mediante la caracterización por espectrofotometría de UV-Vis se observó la presencia de la resonancia del plasmón superficial para el oro y la plata. Al aumentar el paso del tiempo, incrementa la intensidad de la absorbancia. Por lo tanto, el electrolito elaborado a partir de la *m*-DIDA es capaz de reducir los iones de oro y de plata y estabilizar las nanopartículas metálicas en soluciones acuosas a temperatura ambiente.
7. En la caracterización por FE-SEM se observó una morfología esférica para las nanopartículas de oro con un tamaño aproximado a 5 nm, pero al retirar la fase orgánica proveniente de la *m*-DIDA estas crecieron de un tamaño cercano a 11 nm.

Para las nanopartículas de plata se encontró dispersidad de tamaños de entre 15 hasta 50 nm con formas amorfas. Se encontraron menos nanopartículas de plata respecto a las de oro probablemente por la cantidad de lavados realizados, pero con mayor tamaño.

Bibliografía

- Albeiro Valencia, H., Cortes Hernández, H. F., & Martínez Yépes, P. N. (2007). Síntesis y caracterización del sistema N-(o-nitrofenil)maleimida. *Scientia Et Technica*, XIII(34), 541-545. Obtenido de <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=84934092>
- Anastas, P., & Eghbali, N. (2010). Green Chemistry: Principles and practice. *Chemical society reviews*, 39(1), 301-312. doi:10.1039/b918763b
- Anastas, P., & Warner, J. (1998). *Green chemistry: Theory and practice*. New York: Oxford University Press.
- Belmares Perales, S., Torres López, E., Coparán Elizondo, J., Arriaga Garza, J., & Elizondo Villareal, N. (Marzo de 2013). *Síntesis y caracterización de nanopartículas de oro, plata y fierro por el método de fisicoquímica verde*. Obtenido de Facultad de Ciencias Físico Matemáticas Universidad Autónoma de Nuevo León: : <https://www.researchgate.net/publication/271216157>
- Browmaker, G. (2013). Solvent-assisted mechanochemistry. *Chemical Communication*, 49(4), 334-348. doi:10.1039/c2cc35694e
- Caballero, M., Lozano, S., & Ortega, B. (2007). Efecto invernadero, calentamiento global y cambio climático: Una perspectiva desde las ciencias de la tierra. *Revista Digital Universitaria UNAM*, 8(10). Obtenido de http://www.revista.unam.mx/vol.8/num10/art78/oct_art78.pdf
- Chen, P., Mwakwari, S., & Oyelere, A. (2008). Gold nanoparticles: From nanomedicine to nanosensing. *Nanotechnology, Science and Applications*, 1, 45-66. doi:10.2147/nsa.s3707
- Corzo, A. (2012). Síntesis de nanopartículas de oro obtenidas por reducción de H[AuCl₄]. *Revista de la Sociedad Química del Perú*, 78(2), 79-90. Obtenido de <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=371937627003>
- Dávila Vasquez, C. A. (2005). Estudio de aleación Cu-Cr producida por mecosíntesis. Lima, Perú. Obtenido de http://sisbib.unmsm.edu.pe/bibvirtualdata/Tesis/Basic/davila_vc/davila_vc.pdf
- De Azeredo, H. (2013). Antimicrobial nanostructures in food packaging. *Trends in Food Science & Technology*, 30(1), 56-59. doi:10.1016/j.tifs.2012.11.006
- Díaz, S., Fargione, J., Chapin, F. S., & Tilman, D. (2006). Biodiversity loss threatens human well-being. *PLoS Biology*, 4(8). doi:10.1371/journal.pbio.0040277
- Gross, J. H. (2011). *Mass Spectrometry* (Segunda ed.). Alemania: Springer. doi:10.1007/978-3-642-10711-5
- Heravi, M., Shoar, R., & Pedram, L. (2005). Synthesis of N-arylphthalimides catalyzed by 1,4-diazabicyclo[2,2,2]octane [DABCO] in solventless system. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 231(1-2), 89-91. doi:10.1016/j.molcata.2005.01.005
- Herradón, B., Pérez, Y., & Mann, E. (2012). El impacto ambiental de los nanomateriales La química como herramienta en nanotoxicología. *Seguridad y medio ambiente*, 32(127). Obtenido de https://www.fundacionmapfre.org/documentacion/publico/i18n/catalogo_imagenes/grupo.cmd?path=1071731

- Herrera González, A. M., Caldera Villalobos, M., García Serrano, J., & Peláez Cid, A. A. (2016). Polyelectrolytes with sulfonic acid groups useful in the synthesis and stabilization of Au and Ag nanoparticles. *Designed Monomers and Polymers*, 19(4), 330-339. doi:10.1080/15685551.2016.1152543
- Howell, B., Dangalle, H., & Al-Omari, M. (2011). Thermal characteristics of precursors to a difunctional imide monomer. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 106(1), 129-137. doi:10.1007/s10973-011-1601-y
- Jain, P., Huang, X., El-Sayed, I., & El-Sayed, M. (2008). Noble Metals on the Nanoscale: Optical and Photothermal Properties and Some Applications in Imaging, Sensing, Biology, and Medicine. *Accounts of Chemical Research*, 41(12), 1578-1586. doi:10.1021/ar7002804
- Koss, G., & Tesseroux, I. (1999). *Toxicology*. San Diego: Academic Press.
- Laurella, S. L. (2017). *Resonancia magnética nuclear Una herramienta para la elucidación de estructuras moleculares* (Primera ed.). Argentina: Editorial de la Universidad Nacional de La Plata.
- Margetić, D., & Štrukil, V. (2016). *Mechanochemical Organic Synthesis Capítulo 1. Practical Considerations in Mechanochemical Organic Synthesis*. Boston: Elsevier. doi:10.1016/B978-0-12-802184-2.00001-7
- Margetić, D., & Štrukil, V. (2016). *Mechanochemical Organic Synthesis Capítulo 3. Carbon–Nitrogen Bond-Formation Reactions*. Boston: Elsevier. doi:10.1016/b978-0-12-802184-2.00003-0
- Murray, W., & Barnes, W. (2007). Plasmonic Materials. *Advanced Materials*, 19(22), 3771-3782. doi:doi:10.1002/adma.200700678
- Note, C., Koetz, J., Kosmella, S., & Tiersch, B. (2005). Hydrophobically modified polyelectrolytes used as reducing and stabilizing agent for the formation of gold nanoparticles. *Colloid and Polymer Science*, 283(12), 1334-1342. doi:10.1007/s00396-005-1349-7
- Organización Internacional del Trabajo. (2002). *Dos millones de muertes por accidentes laborales cada año*. Obtenido de https://www.ilo.org/global/about-the-ilo/newsroom/news/WCMS_071435/lang--es/index.htm
- Oyelere, A., Chen, P., & Mwakwari, S. (2008). Gold nanoparticles: From nanomedicine to nanosensing. *Nanotechnology, Science and Applications*, 1, 45-46. doi:10.2147/nsa.s3707
- Pimienta Cerna, J. (Marzo de 2017). Evaluación de las propiedades de transporte de gases de poliimididas a base de dianhídridos policíclicos. Mérida, Yucatán, México. Recuperado el 24 de Octubre de 2018, de https://cicy.repositorioinstitucional.mx/jspui/bitstream/1003/421/1/PCM_M_Tesis_2017_Pimienta_Janette.pdf
- Santillana Marín, R. A., Martínez Luévanos, A., Sánchez Castro, M., Saucedo Zendejo, F. R., & Núñez Briones, A. (2012). Mecanosíntesis: una ruta alternativa para la obtención de óxidos sólidos con aplicación como cátodo en celdas de combustible. *Revista de Divulgación Científica CienciAcierta*, 8(32), 17-19. Recuperado el 06 de Noviembre de 2018, de <http://www.youblisher.com/p/780841-CienciAcierta-35/>

- Shabir, J., Rani, S., Garkoti, C., & Mozumdar, S. (2017). Nitrolotriácetic acid assisted one step synthesis of highly stable silvernanoparticles in aqueous medium: Investigation of catalytic activity. *Materials Letters*, 209, 207-211. doi:<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2017.07.105>
- Skoog, D. A. (2003). *Fundamentos de Química Analítica*. Barcelona, España: Reverté.
- Trost, B. (1991). The Atom Economy-A Search for Synthetic Efficiency. *Science*, 1471-1477. Obtenido de <http://www.jstor.org/stable/2879431>
- Universitat Politècnica de València. (2012). *Field Emission Scanning Electron Microscopy*. Obtenido de <http://www.upv.es/entidades/SME/info/859071normali.html>
- Vázquez, R. A., Coreño, O., Veloz, M. A., Reyes, V. E., Martínez, M., Zamora, F., . . . Reyes, M. I. (2008). Mecanosíntesis: Síntesis en estado sólido de compuestos orgánicos nitrogenados tipo imina. León, Guanajuato, México. Obtenido de https://www.uaeh.edu.mx/investigacion/icbi/LI_RecCorr/victor_reyes/S2-BYQ.pdf
- Villalba Salinas, A. (03 de Junio de 2017). *Imidas*. Obtenido de <https://es.slideshare.net/ArielVillalbaSalinas/imidas>
- Villanueva Barrio, J. (2012). Síntesis de nanopartículas de oro y plata y estudio de su deposición sobre nanoestructuras de base silíceas. Obtenido de https://biblioteca.unirioja.es/tfe_e/TFE000187.pdf
- Zhang, Q., Xu, Y., Sun, Y., & Zhang, L. (2016). Synthesis and properties of polyimides containing N-substituted benzimidazole rings. *Polymer Science Series B*, 541-548. Recuperado el 07 de Nov de 2018, de doi:10.1134/s1560090416050158