



# **Benemérita Universidad Autónoma de Puebla**

FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA

**“SÍNTESIS DE UN ELECTROLITO A PARTIR DE  
UNA *p*-DIDA OBTENIDA POR MECANOSÍNTESIS  
PARA LA FORMACIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE  
Au”**

**TESIS PROFESIONAL**

**Que para obtener el Título de:**

**Licenciatura en Ingeniería en Materiales**

**Presenta:**

**MONSERRAT RODRIGUEZ VILLAGOMEZ**

**Directores de Tesis:**

**DR. MIGUEL ÁNGEL GARCÍA CASTRO**

**DRA. ANA MARÍA HERRERA GONZÁLEZ**

**El presente trabajo se realizó con apoyo del PRODEP  
con fondos del proyecto 511-6/18-9344**

**M.C.**

**Puebla, Pue. AGOSTO 2019**

*El presente trabajo se realizó con apoyo del  
PRODEP*

*Con fondos del proyecto 511-6/18-9344*

*GRACIAS*

AGRADECIMIENTOS:

*A Dios por permitirme disfrutar de una vida plena y llena de retos que involucran grandes aprendizajes.*

*A mi familia, abuelos Eva y Felipe por su ejemplo, consejos y los gratos momentos compartidos.*

*A mi madre Ignacia, mis hermanos Yonatan, Adolfo, Gabriela, Alejandra y tío Juan por su amor, ejemplo y apoyo incondicional.*

*A mi director de tesis el Dr. Miguel Ángel García Castro por compartir sus conocimientos, por su apoyo y motivación constante, que fue de gran ayuda para poder culminar este trabajo.*

*A la Dra. María Elena Hernández Torres por su apoyo absoluto en la realización de análisis de UV-Vis en el “Laboratorio de propiedades ópticas y pruebas fotocatalíticas” de la facultad de Ingeniería Química.*

*Al Dr. Nicolas Rutilo Silva González por su ayuda y paciencia en los análisis por FESEM realizados en el laboratorio del Instituto de Física (Buap), la Dra. María Patricia Amador Ramírez, Mtra. Maribel López Badillo y el Dr. José Alberto Galicia Aguilar por permitirme llevar a cabo parte de la metodología experimental en sus respectivos laboratorios.*

*A mis compañeros de estudio por hacer más agradable mi estancia durante estos años en la facultad, así como a cada uno de los profesores que intervinieron en mi formación académica.*

*Gracias*

## CONTENIDO

ÍNDICE DE FIGURAS .....	i
ÍNDICE DE TABLAS .....	ii
INTRODUCCIÓN .....	iii
CAPÍTULO I. ANTECEDENTES .....	1
1.1 Nanociencia y Nanotecnología .....	2
1.2 Nanomateriales .....	3
1.3. Nanopartículas (NPs) metálicas.....	4
1.3.1 Nanopartículas de Oro.....	4
1.3.2 Aplicaciones de Nanopartículas de Oro.....	5
1.4 Clasificación general de los métodos de síntesis de nanopartículas .....	5
1.4.1 Métodos de Síntesis de Nanopartículas de Oro .....	6
1.5 Formación y Estabilidad de nanopartículas de oro .....	7
1.5.1 Nucleación, Crecimiento y Estabilización .....	7
1.5.2 Estabilidad de nanopartículas de oro.....	8
1.6 Agentes Reductores y Estabilizantes en la síntesis de AuNPs.....	10
1.7 Macromoléculas utilizadas en la síntesis de Nanopartículas .....	11
1.7.1 Copolímeros de Bloque .....	12
1.7.2 Dendrímeros.....	13
1.7.3 Homopolímeros no electrolitos .....	14
1.7.4 Polielectrolitos .....	15
1.7.5 Macromolécula DIDA.....	16
1.8 Mecanoquímica.....	16
1.9 Técnicas de caracterización .....	17
1.9.1 Espectroscopia infrarroja (IR) .....	17
1.9.2 Espectrometría de masas (MS) .....	19
1.9.3 Resonancia magnética nuclear (RMN) .....	20
1.9.4 Espectrofotometría en el ultravioleta- visible (UV-Vis).....	21

1.9.5 Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM) ....	24
<b>CAPÍTULO 2. PARTE EXPERIMENTAL.....</b>	<b>26</b>
2.1 Síntesis de macromolécula <i>p</i> -DIDA .....	27
2.1.1 Reactivos y equipos.....	27
2.1.2 Metodología.....	27
2.1.3 Caracterización.....	28
2.2 Síntesis de electrolito.....	30
2.2.1 Reactivos y equipos.....	30
2.2.2 Metodología.....	30
2.3 Síntesis de nanopartículas de oro (AuNPs) .....	31
2.3.1 Reactivos y equipos.....	31
2.3.2 Metodología para la formación de AuNPs .....	31
2.3.3 Caracterización.....	32
<b>CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....</b>	<b>35</b>
3.1 Síntesis de <i>p</i> -DIDA .....	36
3.2 Caracterización de <i>p</i> -DIDA. ....	36
3.2.1 FT-IR .....	36
3.2.2 RMN <sup>1</sup> H .....	38
3.2.3 MS .....	39
3.4.1 UV-VIS.....	42
3.4.2 FESEM .....	46
CONCLUSIONES .....	52
BIBLIOGRAFÍA .....	53
ANEXOS .....	58

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Mecanismo de nucleación-crecimiento para nanopartículas de oro. ....	8
Figura 2. Diferentes tipos de estabilización de un sistema coloidal. ....	9
Figura 3. a) Agentes reductores, b) Agentes estabilizantes más utilizados en estudios de síntesis de nanopartículas de plata.....	10
Figura 4. Copolímeros empleados en la síntesis de nanopartículas: a) PEO-co-PMAA; b) PPO-co-PEO; c) PEO-co-PPO; d) PEO-co-PPO-co-PEO; e) PS-co-11T-co-PS. ....	12
Figura 5. Dendrímeros usados en síntesis de nanopartículas: a) PAMAM; b) PEI; c) PPI. ....	13
Figura 6. Homopolímeros no electrolitos empleados en la síntesis de nanopartículas: a) PVP; b) PEO; c) PVA; d) PAAM; e) PDF; f) PANI; g) PMHS; i) POMA. ....	14
Figura 7. a) Vibración de estiramiento; b) Vibración de flexión. ....	18
Figura 8. Mecanismo de absorción de luz en una muestra. ....	21
Figura 9. Representación del efecto oscilante de los electrones de superficie en nanopartículas metálicas y su interacción resonante con la luz (línea negra). ....	23
Figura 10. Síntesis en fase sólida de una Dimida Diácida (p-DIDA). ....	27
Figura 11. Espectrofotómetro Infrarrojo Perkin Elmer Instruments (ATR). ....	28
Figura 12. Espectrómetro de masas Varían 400 MHz (RMN- <sup>1</sup> H). ....	29
Figura 13. Espectrómetro de masas JEOL JMS 700 (MS). ....	30
Figura 14. Estequiometría para la formación de electrolito con p-DIDA. ....	30
Figura 15. Espectrómetro UV-Vis Lambda 35. ....	32
Figura 16. Centrifuga marca 16M. ....	33
Figura 17. Preparación de la muestra. ....	33
Figura 18. Microscopio electrónico de barrido de emisión de campo JSM-7800F. ....	34
Figura 19. p-DIDA obtenida por meanosíntesis. ....	36
Figura 20. Espectro FT-IR de p-DIDA. ....	37
Figura 21. Espectro de RMN <sup>1</sup> H de p-DIDA. ....	39

Figura 22. Espectro de masas de p-DIDA.....	40
Figura 23. Ruta de fragmentación propuesta en el análisis por MS de p-DIDA. ....	40
Figura 24. Coloración final para las distintas soluciones de AuNPs.....	41
Figura 25. Espectros de absorción a diferentes tiempos de reacción para AuNPs sintetizadas a una proporción en volumen de 1.5: 1.5 mL. ....	43
Figura 26 .a) Solución a los 15 min de reacción; b) Solución con precipitado. a los 15 días de reacción.....	44
Figura 27. Espectros de absorción a diferentes tiempos de reacción para AuNPs sintetizadas a una proporción en volumen de 2:1 mL. ....	45
Figura 28. Espectros de absorción a diferentes tiempos de reacción para AuNPs sintetizadas a una proporción en volumen 3:1 mL. ....	46
Figura 29. Micrografía de AuNPs a 30,000 X (sin lavados). ....	47
Figura 30. Micrografía de AuNPs a 150,000 X (sin lavados). ....	48
Figura 31. Análisis elemental por EDS muestra de AuNPs sin lavar. ....	48
Figura 32. Lavados para muestra 3:1 ml.....	49
Figura 33. a) Lavado 1; b)Lavado 15. ....	49
Figura 34. Micrografía de AuNPs a 200,000X (10 lavados) .....	50
Figura 35. Micrografía de AuNPs a 150,000X (15 lavados). ....	51

## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Longitud de onda para distintos rangos en el infrarrojo.....	18
Tabla 2. Proporciones propuestas para la formación de AuNPs.....	31
Tabla 3. Asignación de señales de RMN <sup>1</sup> H de la macromolécula p-DIDA.....	38

## INTRODUCCIÓN

Los materiales a escala nanométrica se vuelven más interesantes para la investigación científica debido al cambio observado en sus propiedades fisicoquímicas, su estructura, la composición química y los métodos de síntesis utilizados para su obtención, un ejemplo de ello son las nanopartículas (NPs).

En el área de la nanotecnología las NPs, en especial las metálicas, tienen un papel importante debido a la amplia variedad de aplicaciones que pueden presentar en diversas áreas tales como la biomédica, óptica, magnética, electrónica entre otras. (Delgado, Bullón, & Salager, 2015).

Los métodos para su obtención comúnmente suelen agruparse en dos categorías, las aproximaciones “Top Down” y las “Bottom-Up”, siendo esta última mucho más popular, debido a que se lleva a cabo mediante la condensación de átomos o entidades moleculares en una fase gaseosa o en solución. Siendo la síntesis coloidal una de las metodologías en solución más representativas, pues consiste en disolver una sal del precursor metálico, un reductor y un estabilizante en una fase continua o dispersante, este último puede jugar el papel de reductor, de estabilizante o ambos (Zanella, 2012).

Sin embargo, los disolventes y agentes reductores utilizados en este tipo procesos afectan las características físicas y morfológicas de las NPs, y a su vez, el uso en exceso, pueden repercutir considerablemente en el nivel de toxicidad liberado al medio ambiente (Anastas & Kirchhoff, 2002).

Por lo que surge la necesidad de obtener métodos de síntesis más ecológicos, que incluyan el uso de químicos no peligrosos y que sean amigables con el ambiente.

Actualmente la mecanoquímica y/o mecanosíntesis, resulta ser una alternativa viable para la obtención de macromoléculas que puedan actuar como agentes estabilizadores y reductores para la síntesis de NPs, puesto que esta técnica implica

la reacción entre reactivos "secos", es decir, en ausencia de cualquier líquido añadido que pueda actuar como disolvente (Stuart J, 2013).

De modo que en el presente trabajo se obtuvieron nanopartículas de oro (AuNPs), a partir de la formación de un electrolito, empleando la macromolécula (*p*-DIDA) sintetizada por mecano-síntesis, en la que sus grupos funcionales actuaron como agentes reductores y a su vez la estructura orgánica actuó como agente estabilizante. Además, de no involucrar el uso de disolventes para su purificación, cumpliendo así con dos (disminución energética y disminución de sustancias auxiliares) de los 12 principios de la química verde (Cabildo, y otros, 2006).

# **CAPÍTULO I.**

## **ANTECEDENTES**

## 1.1 Nanociencia y Nanotecnología

La nanociencia y nanotecnología son relativamente, dos disciplinas recientes en el campo de la ciencia, en la que científicos e ingenieros de múltiples áreas descubren y proveen nuevas herramientas para diseñar novedosos materiales y componentes que tengan aplicaciones en diferentes áreas, tales como la física, la química, la biología molecular, la medicina, el medio ambiente, las industrias químicas, las farmacéuticas, etc. (Delgado, Bullón, & Salager, 2015) (Mendoza & Rodriguez, 2007).

El prefijo “*nano*” viene del griego que significa “enano” y su uso se denota en una amplia gama de fenómenos, objetos y materiales cuyas dimensiones son de una millonésima parte de un milímetro, por tanto, 1 nanómetro (nm) =  $10^{-9}$  metro.

Por lo que la *nanociencia* se define como el estudio de los procesos que ocurren en estructuras de un tamaño entre 1-100 nm, las cuales se conocen como nanoestructuras, mientras que *nanotecnología* es el área de investigación que estudia, diseña y fabrica materiales o sistemas a escalas nanoscópicas además de darles una aplicación práctica (Takeuchi, 2009).

Las referencias iniciales a la nanotecnología fueron presentadas en 1959 por el físico norteamericano Richard Feynmann en una conferencia titulada: “There’s Plenty of Room at the Bottom”, en la cual destaco la posibilidad de manipular materiales a escala atómica y molecular. Sin embargo, el término “nanotecnología” fue usado por primera vez en 1974 por Norio Taniguchi, un investigador de la Universidad de Tokio, quien resaltó la capacidad de manejar materiales a nivel nanométrico (Mendoza & Rodriguez, 2007).

De modo que estudiar y/o manipular materiales a escala nanométrica tiene como objetivo principal realzar sus propiedades o adquirir otras totalmente diferentes. Por

ejemplo, si comparamos una moneda de oro con un lingote del mismo material, se puede observar que la moneda tendrá las mismas características (color, dureza, punto de fusión, densidad etc.) que el lingote, sin embargo al dividir la moneda varias veces pasando de los centímetros a milímetros y de los milímetros a los micrómetros y de los micrómetros a los nanómetros, todo cambia puesto que ese fragmento nanoscópico de oro ya no tendrá el mismo color ni propiedades físicas ni químicas que la moneda tenía en un inicio (Mendoza & Rodriguez, 2007).

## **1.2 Nanomateriales**

Una de las clasificaciones propuestas más acertada para los nanomateriales se divide con base en sus dimensiones. De modo que se establecen cuatro categorías: 0D, 1D, 2D y 3D, indicándose con esta nomenclatura cuántas de las dimensiones de la nanoestructura caen el rango de la nano escala (1-100 nm). (Garcia, Abellán, Carrillo, & Linares, 2006).

*Dimensión cero (0D):* Tienen un tamaño de entidad nanométrica en todas las direcciones (fullerenos, nanopartículas o clústeres).

*Unidimensionales (1D):* Tienen un tamaño de entidad nanométrica en dos direcciones (nano fibras, nano hilos, nanotubos).

*Bidimensionales (2D):* Son láminas de materiales atómicamente delgadas (grafeno y películas).

*Tridimensionales (3D):* Son materiales nanoporosos o nanoestructurados, en los que se utilizan nanoestructuras (0D, 1D o 2D) como bloques de construcción, replicándose en las 3 direcciones del espacio de forma ordenada.

### **1.3. Nanopartículas (NPs) metálicas.**

El término nanopartícula metálica designa a una agrupación de átomos o moléculas, de óxidos o sales metálicas que dan lugar a una partícula con dimensiones a nano escala con propiedades interesantes, fáciles de sintetizar y modificar químicamente. Este tipo de materiales presentan características ópticas (resonancia del plasmón), eléctricas (conductividad) y químicas (capacidad de quimisorción de moléculas orgánicas) diferentes a las que presenta el material masivo o en bulto. El color de las NPs dependerá de la forma y tamaño, mientras que la constante dieléctrica dependerá del medio en que se encuentren (Susie Eustis, 2006) (Kelly, Coronado, Zhao, & Schatz, 2003)

#### **1.3.1 Nanopartículas de Oro**

Las nanopartículas de oro (AuNPs) han llamado de manera considerable la atención de la investigación científica, puesto que son consideradas las más estables en comparación con los otros metales nobles. Entre sus propiedades destacan propiedades electrónicas, magnéticas y ópticas que son dependientes con el tamaño de partícula. El color de las soluciones los cuales pueden ser rojo, rosado, violeta, morado, azul o amarillo se define según se incremente el tamaño.

Una de las investigaciones de síntesis de AuNPs más destacadas a mediados del siglo XIX fue la de Michael Faraday quien reportó por primera vez la síntesis de coloides de Au por medio de la reducción del complejo  $[\text{AuCl}_4^-]$  con fósforo en un sistema de dos fases. Mientras que, en 1818, Jeremias Benjamín Richters sugirió una explicación de las diferencias de color mostradas por diversas preparaciones de oro: soluciones de color rosa o púrpura contienen oro en el mejor grado de subdivisión, mientras que las soluciones de color amarillo se encuentran cuando las partículas finas se han agregado (Daniel & Astruc, 2004).

### **1.3.2 Aplicaciones de Nanopartículas de Oro**

En los últimos años, se ha mejorado la síntesis de AuNPs, pues una de las aplicaciones más relevantes es su uso en la creación de sistemas de administración de fármacos como la terapia fotodinámica de cáncer, la cual emplea un medicamento, llamado fotosensibilizador y un tipo particular de luz. Cuando los fotosensibilizadores son expuestos a una longitud de onda de luz específica, producen una forma de oxígeno que elimina a las células cercanas (Terapia Fotodinamica para el Cancer, 2011) .

Debido a la insolubilidad del fármaco, en condiciones fisiológicas, se requiere de un sistema de administración como las AuNPs estabilizadas con polietilenglicol el cual es un polímero soluble en agua, que contiene el fármaco hidrofóbico de interés el cual se administra de manera intravenosa, y se espera a que sea absorbido para luego irradiar con luz, esta acción es capaz de transferir energía al oxígeno del tejido circundante, y posteriormente generar especies de oxígeno altamente reactivas y de esta manera inducir a la apoptosis (muerte celular) o necrosis directamente. De modo que el tiempo de administración se reduce a 2 horas comparado con los 2 días que tarda el fármaco libre en localizarse en las zonas tumorales (Cheng, Samia, Meyers, Panagopoulos, & Burda, 2008).

### **1. 4 Clasificación general de los métodos de síntesis de nanopartículas**

Los avances en los procesos para la obtención de NPs han permitido el control preciso sobre sus parámetros estructurales. De modo que los métodos de síntesis suelen agruparse en dos categorías, las aproximaciones “Top-Down” (arriba hacia abajo) y “Bottom-Up” (abajo hacia arriba).

La primera, consiste en la división de sólidos másicos en porciones más pequeñas y puede involucrar la molienda, métodos químicos, y la volatilización de un sólido, mientras que la segunda radica en la fabricación de nanopartículas a través de la condensación de átomos o entidades moleculares en una fase gaseosa o en solución, siendo este último enfoque el más popular y la síntesis coloidal el más representativo de esta aproximación. (Zanella, 2012).

#### **1.4.1 Métodos de Síntesis de Nanopartículas de Oro**

La preparación más sencilla y comúnmente más utilizada para la obtención de AuNPs es la reducción acuosa de sal de oro mediante citrato de sodio a reflujo. (Turkevich J, 1951) (Frens, 1973). Aunque el citrato de sodio es el agente reductor más utilizado, las nanopartículas metálicas también pueden sintetizarse mediante el uso de borohidruro de sodio y otros agentes reductores. Los métodos más conocidos son los siguientes.

##### **1.4.1.1 Método Turkevich**

Este método iniciado por Turkevich y colaboradores en 1951 y luego refinado por Frens en la década de 1970, se destaca el uso de citrato de sodio puesto que desempeña un doble papel, como agente reductor débil y agente de cobertura que estabiliza las nanopartículas. El coloide exhibe una excelente estabilidad y una distribución de tamaño relativamente estrecha para partículas de entre 10 y 20 nm de diámetro, mientras que el tamaño de partícula se controla mediante la proporción de citrato, una mayor cantidad de citrato conduce a un tamaño de partícula más pequeño. (Daniel & Astruc, 2004) (Turkevich J, 1951).

#### **1.4.1.2 Método Brust-Schiffrin**

En 1994, se descubrió el método Brust-Schiffrin para la estabilización de AuNPs, también conocido como método de transferencia de dos fases. Esta técnica utiliza ligandos de tiol y se lleva a cabo en un sistema de dos fases porque el grupo tiol puede unirse fuertemente al oro. La sal de oro de una fase acuosa se transfiere a una fase orgánica utilizando bromuro de tetraoctilamonio como agente de transferencia de fase y luego se reduce con borohidruro de sodio en presencia de un alcano tiol. Las nanopartículas se forman y se estabilizan en la fase orgánica por los ligandos de alcano tiol. De modo que esta técnica permite la obtención fácil de AuNPs mono dispersadas cubiertas por monocapa densamente compactadas y térmicamente estables (Zhou J., 2009)

### **1.5 Formación y Estabilidad de nanopartículas de oro**

La formación de nanoestructuras en el seno de una fase líquida ocurre a través de tres etapas importantes: nucleación, crecimiento y estabilización, donde las primeras dos destacan por ser las responsables de la formación de la fase sólida en la solución.

#### **1.5.1 Nucleación, Crecimiento y Estabilización**

La formación de AuNPs en solución puede explicarse mediante el mecanismo de nucleación-crecimiento propuesto por LaMer (*Figura 1*). Los iones de  $\text{AuCl}_4$  se reducen primero a Au atómico, cuya concentración se aumenta hasta alcanzar un nivel de sobresaturación, la colisión de los átomos de Au conduce a un estallido repentino de formación de núcleos (etapa de nucleación) sobre la cual se unen la mayoría de los otros átomos de oro (crecimiento). Durante esta etapa se forman aglomerados que pueden ser asociaciones reversibles de nanopartículas que permanecen en suspensión, por lo que, la presencia de un estabilizador es

necesaria para controlar el crecimiento. Por último, el tamaño final de partícula se logra al consumirse todo el reactivo precursor y cuando el tamaño de las nanopartículas es termodinámicamente estable (Cheng, Samia, Meyers, Panagopoulos, & Burda, 2008); (Turkevich J, 1951).

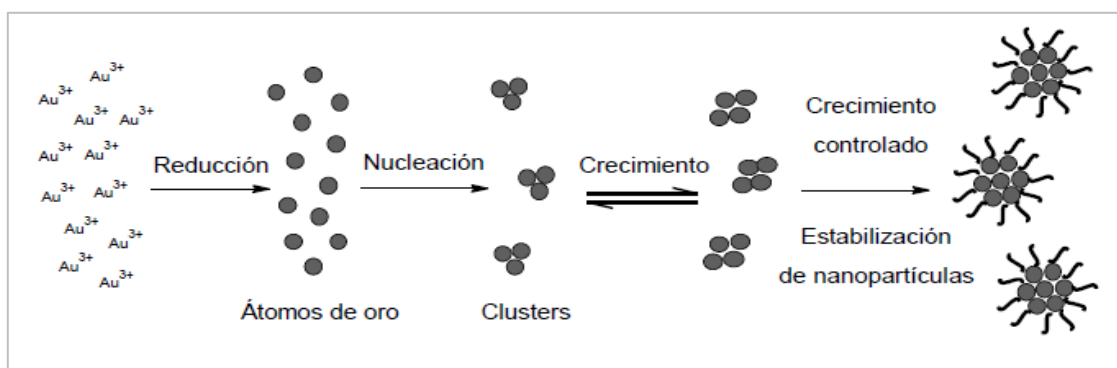


Figura 1. Mecanismo de nucleación-crecimiento para nanopartículas de oro.

Si se lleva a cabo la formación simultánea de núcleos previo a su crecimiento controlado, esto favorecerá la monodispersidad de las AuNPs, sin embargo, si los procesos de nucleación y crecimiento ocurren al mismo tiempo las nanopartículas serán polidispersas, es decir de distinto tamaño y forma.

### 1.5.2 Estabilidad de nanopartículas de oro

Es necesario el uso de agentes protectores para estabilizar los metales coloidales nanoestructurados y para prevenir la aglomeración. La estabilización se puede dar por efectos electrostáticos, por impedimento estérico o por una combinación de ambos (Figura 2) (Zhou J., 2009).



Figura 2. Diferentes tipos de estabilización de un sistema coloidal.

### 1.5.2.1 Estabilidad electrostática

La estabilización electrostática, se basa en la repulsión eléctrica de doble capa entre las partículas, los compuestos que pueden ocasionar este tipo de estabilidad son compuestos iónicos (haluros, carboxilatos o polioxoaniones) disueltos en solución generalmente acuosa. La presencia de estos compuestos sobre la superficie de las partículas y sus respectivos contraiones, producen una doble capa a su alrededor por lo que esto generara una repulsión entre las partículas y evita la agregación siempre y cuando la diferencia de potencial en la doble capa sea lo suficientemente alta (Villarraga, 2013).

### 1.5.2.2 Estabilidad estérica

Este tipo de estabilización se logra por la coordinación de moléculas orgánicas estéricamente voluminosas (polímeros, oligómeros, dendrímeros) o la coordinación de ligandos que actúan como agentes protectores en la superficie metálica. Cuando dos capas protectoras comienzan a superponerse, se da un aumento de la concentración de moléculas adsorbidas, originando una repulsión osmótica ya que el disolvente trata de restablecer el equilibrio mediante la dilución de las moléculas separando de este modo las partículas (Villarraga, 2013).

### 1.5.2.3 Estabilidad Electroestérica

Las nanopartículas metálicas pueden ser estables en solución si se combina la estabilización electrostática y la estérica. Los compuestos comúnmente usados son agentes tensoactivos iónicos los cuales contienen un grupo polar capaz de generar una doble capa eléctrica y una cadena lipofílica capaz de proporcionar la repulsión estérica (Villarraga, 2013).

### 1.6 Agentes Reductores y Estabilizantes en la síntesis de AuNPs.

Para la síntesis de NPs metálicas por ejemplo las de Au y plata (Ag), es necesario el uso de agentes reductores y estabilizantes debido a la alta reactividad de la superficie de las nanopartículas facilita la agregación. Un estudio basado en la evidencia de las sustancias utilizadas en la síntesis de NPs metálicas, en su caso de Ag, indica que el borohidruro de sodio (23%) y el citrato de sodio (10%) (Figura 3-a) representaron el 33% de los agentes reductores más usados en los métodos de síntesis; y a su vez el citrato de sodio (27%) (Figura 3-b) fue el agente estabilizante más utilizado seguido por la polivinilpirrolidona (Thabet M., 2010).

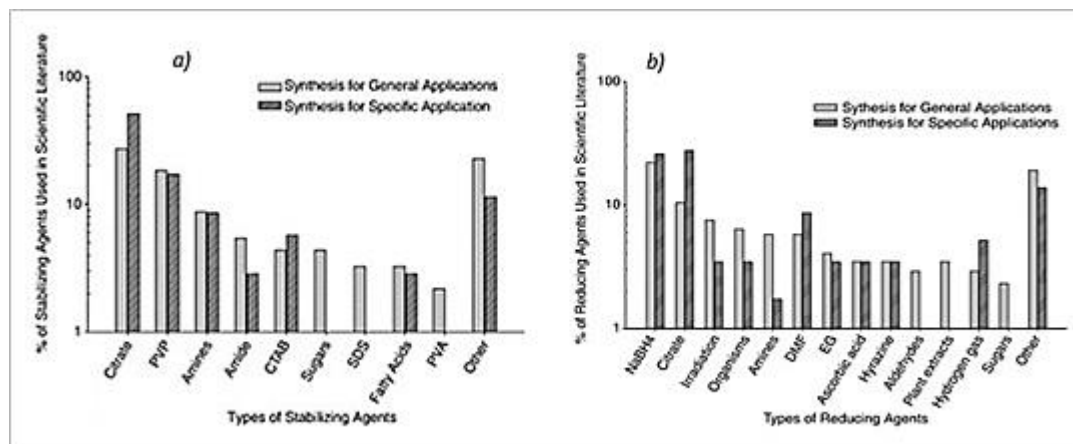


Figura 3. a) Agentes reductores, b) Agentes estabilizantes más utilizados en estudios de síntesis de nanopartículas de plata.

No obstante, cabe destacar que el uso del borohidruro de sodio ( $\text{NaBH}_4$ ) puede conducir a la contaminación debido a los átomos de hidrógeno presentes en el radical  $\text{BH}_4$ , puesto que los cuatro átomos de hidrógeno participan en el proceso de reducción dejando una partícula superficial que está contaminada con boruros. Por ejemplo, Bönnemann et al. (1994) informaron que la reducción de cloruro de níquel con  $\text{NaBH}_4$  da como resultado un polvo de níquel con un 5% de boro (Thabet M., 2010).

Otros agentes protectores ampliamente utilizados para la síntesis de NPs son los polímeros, ya que éstos permiten obtener NPs mono dispersas del mismo tamaño y forma. Entre los diversos tipos destacan los homopolímeros como polietilenglicol y polivinilpirrolidona (PVP), copolímeros en bloque y polímeros que responden a estímulos como pH y temperatura (Daniel & Astruc, 2004). Estas macromoléculas estabilizan de manera estérica la superficie metálica a comparación de otros agentes como el citrato de sodio, además de controlar mejor el tamaño de partícula.

### **1.7 Macromoléculas utilizadas en la síntesis de Nanopartículas**

De acuerdo con la definición estándar de la IUPAC, el término “macromolécula” tal como se utiliza en la ciencia de los polímeros se refiere sólo a una molécula que se caracteriza por ser de gran tamaño y tener una masa molecular elevada (Alonso & Casado, 2016); a diferencia de un “polímero” que representa la unión de más de una macromolécula.

De modo que aquellos polímeros empleados como estabilizadores, se han clasificado de acuerdo con el tipo de interacción que establecen con las NPs, dicha clasificación incluye cuatro categorías: Copolímeros de bloque, Dendrímeros, Homopolímeros no electrolitos y Polielectrolitos (Zhang, Cai, Sui, Qian, & Chen, 2013).

### 1.7.1 Copolímeros de Bloque

Los copolímeros de bloque utilizados en la síntesis coloidal de NPs se componen de la unión de dos o más bloques de polímeros diferentes en la misma cadena. Si uno de estos bloques es hidrófobo y otro hidrófilo, el copolímero tendrá capacidad de autoensamblaje para formar estructuras de tipo micelar. El segmento hidrófilo es capaz de reaccionar con los iones metálicos, y una vez que los ha reducido, el segmento hidrofóbico se adsorbe en la superficie de los clústers, actuando como barrera protectora que controla el crecimiento. (Caldera, 2015). El diseño de la estructura del copolímero ayuda a mejorar las características químicas de la superficie y a controlar la solubilidad y las dimensiones de acuerdo con las necesidades que se requieran cubrir (Zhang, Cai, Sui, Qian, & Chen, 2013).

El poli(óxido de etileno) (PEO) ha sido utilizado ampliamente en el diseño de copolímeros de bloque para la síntesis de nanopartículas; algunos ejemplos son el poli(óxido de etileno-co-ácido metacrílico) (PEO-co-PMAA), el poli(óxido de propileno-co-óxido de etileno) (PPO-co-PEO), el poli(óxido de etileno-co-óxido de propileno-co-óxido de etileno) (PEO-co-PPO-co-PEO), el poli(etilenglicol-co-(2-(dietilamino) etilmetacrilato)) (PEG-co-PDEAEMA) y el poli(estiren-co-oligotiofeno-co-estireno) (PS-co-11T-co-PS) (Figura 4).

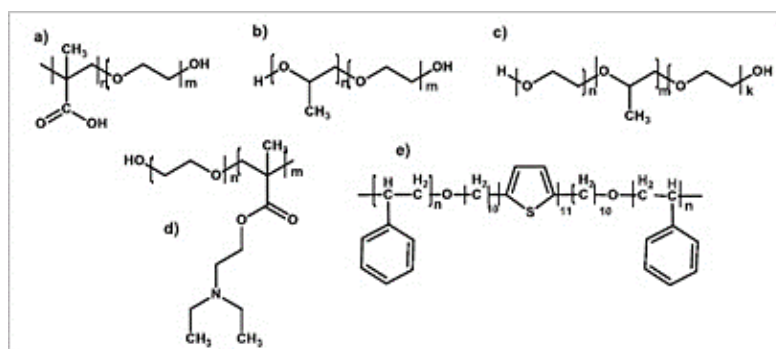
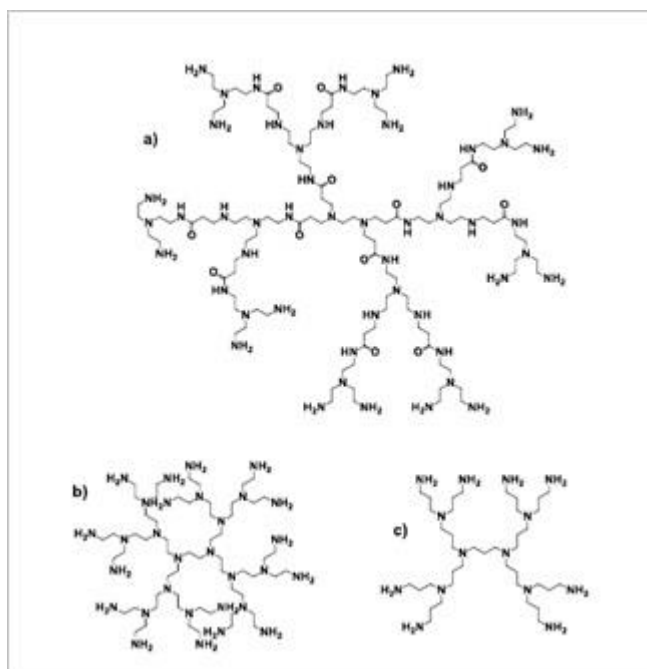


Figura 4. Copolímeros empleados en la síntesis de nanopartículas: a) PEO-co-PMAA; b) PPO-co-PEO; c) PEO-co-PPO; d) PEO-co-PPO-co-PEO; e) PS-co-11T-co-PS.

## 1.7.2 Dendrímeros

Los dendrímeros presentan estructuras bien definidas, altamente ramificadas en su interior y con numerosos grupos funcionales (OH y  $\text{-NH}_2$ ) en la superficie. La posibilidad de controlar su constitución química e incorporar diferentes grupos funcionales en posiciones específicas ha llevado a que las moléculas dendríticas ofrezcan un abanico de nuevas propiedades y aplicaciones.

Cuando los dendrímeros se utilizan para actuar como agente estabilizante, exhiben todas las ventajas en el control del tamaño, la estabilidad y la solubilidad de las NPs, A medida que aumenta la generación del dendrímero, sus ramificaciones se extienden gradualmente para formar una estructura en forma de estrella (*Figura 5*), y su diámetro aumenta linealmente, mientras que los grupos finales de la superficie aumentan exponencialmente. (Alonso & Casado, 2016) (Zhang, Cai, Sui, Qian, & Chen, 2013)



*Figura 5. Dendrímeros usados en síntesis de nanopartículas: a) PAMAM; b) PEI; c) PPI.*

### 1.7.3 Homopolímeros no electrolitos

Estos polímeros se adhieren a la superficie de las nanopartículas, mediante los pares de electrones libres de heteroátomos como el oxígeno, el azufre o el nitrógeno, presentes en las cadenas poliméricas. De modo que el polímero es capaz de formar una capa protectora alrededor de la nanopartícula, la cual establece el control cinético de la nucleación y el crecimiento (Caldera, 2015).

Generalmente estos se emplean en combinación de un agente reductor como el  $\text{NaBH}_4$ ; entre los polímeros no electrolitos que regularmente se utilizan en la síntesis de NPs, destaca el uso de PVP y el polióxido de etileno (PEO); aunque existen muchos otros que también pueden ser empleados exitosamente como el polivinil alcohol (PVA), la poliacrilamida (PAAM), la polianilina (PANI), la poli *o*-metoxianilina (POMA), el polipirrol (PPY), el poliditiafulvaleno (PDF) y el polimetilhidrosiloxano (PMHS) (Figura 6).

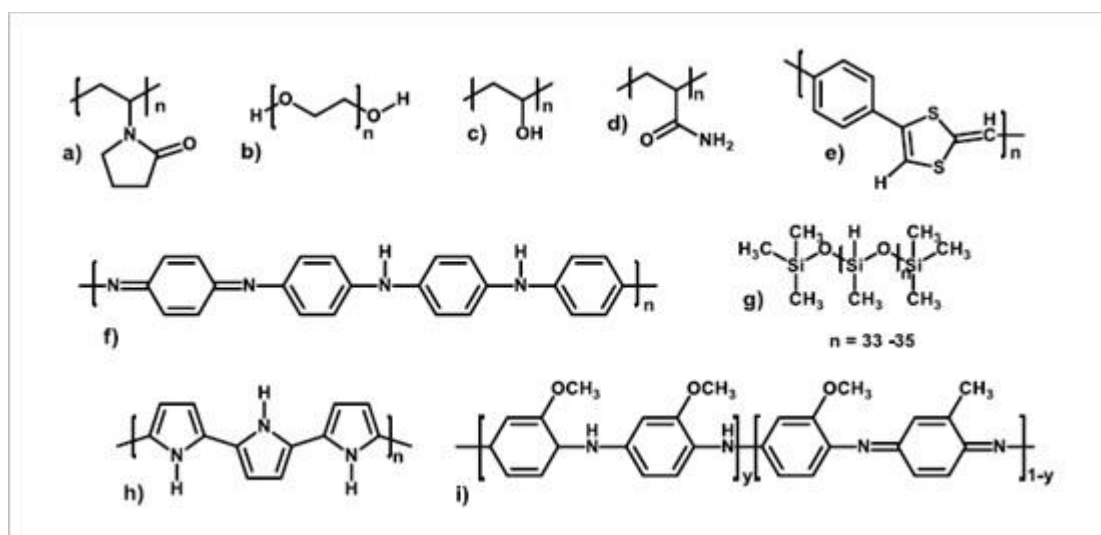


Figura 6. Homopolímeros no electrolitos empleados en la síntesis de nanopartículas: a) PVP; b) PEO; c) PVA; d) PAAM; e) PDF; f) PANI; g) PMHS; i) POMA.

#### 1.7.4 Polielectrolitos

Los polielectrolitos se caracterizan por tener grupos iónicos que, en solventes polares, como el agua, se disocian en iones pequeños de carga opuesta (Irurzun & Matteo, 1999); estos grupos confieren diversas propiedades tales como: fuertes interacciones intermoleculares a largo alcance, conductividad iónica y carácter hidrofílico, de modo que la combinación de todas estas características, hace que la estabilización de nanopartículas en solución con polielectrolitos ocurra a través de la combinación de efectos estéricos y electrostáticos lo cual confiere al sistema coloidal una alta estabilidad (Koetz & Kosmella, 2006).

Por ejemplo, polielectrolitos con grupos ácido sulfónico, son capaces de mantener estables NPs metálicas durante varios meses. Caldera et al. reportaron la síntesis de NPs de Au y Ag, mediante polielectrolitos obtenidos a partir de la preparación de soluciones de los polímeros Poli(4-acriloiloxi benzaldehído) modificado con ácido *p*-aminofenil sulfónico (poli(*p*-ABz) mod *p*-AAFS) y Poli(4-acriloiloxi benzaldehído) modificado con ácido *o*-aminofenil sulfónico (poli(*p*-ABz) mod *o*-AAFS), empleando como disolvente soluciones acuosas de hidróxido de sodio (NaOH), concluyendo tiempos de estabilización de 3 y 4 meses respectivamente.

A su vez también obtuvieron diferentes macro electrolitos tales como 2,4-bis (4-(2-sulfofeniliminometil)fenoxi)-2,4,6- tetrakis(4-formilfenoxi) ciclotrifosfaceno (BoASIM), hexakis-(4-(2-sulfofeniliminometil)fenoxi) ciclotrifosfaceno (HoASIM) y 2,2,4,6-tetrakis-(4-(2-sulfofeniliminometil)fenoxi)-4,6-bis-(4-formilfenoxi)ciclotrifosfaceno (TpASIM) en la obtención de nanopartículas de Au y Ag, destacando tiempos de estabilización similares a los obtenidos con los polielectrolitos (Caldera, 2015).

### 1.7.5 Macromolécula DIDA

En química orgánica una imida es un grupo funcional que consiste en dos grupos carbonilo enlazados a un átomo de nitrógeno, generalmente se obtienen partiendo de una amina primaria y algún ácido carboxílico o anhídrido acético. Los ácidos carboxílicos constituyen un grupo de compuestos, caracterizados por poseer un grupo funcional llamado grupo carboxilo o grupo carboxi ( $-\text{COOH}$ ).

De modo que se denomina di-imida di-ácida (DIDA) aquella macromolécula que contiene dos grupos imida y dos grupos ácidos carboxílicos, tal que los grupos ácidos puedan actuar como agentes reductores y a su vez la estructura orgánica tome el papel de agente estabilizante en la síntesis de electrolitos para la obtención de nanopartículas. Generalmente la síntesis de la DIDA parte de la reacción del anhídrido trimelítico (TMA) con una diamina específica (Ching-Ping, Ya-ping, & Eamor, 2004).

Un ejemplo de ello es la síntesis de *p*-DIDA en la que Rwei Shin and Chin-Ping reportan la obtención mediante una mezcla de TMA y *p*-fenilendiamina (*p*-FDA) en 120 ml de dimetilacetamida (DMAc) y tolueno (Yang, 1998). Mientras que Hojjat et al., reportaron la síntesis de la *o*-DIDA mediante el uso de 5-(2-Benzimidazol)-1,3-fenilendiamina (DABI<sub>A</sub>) y TMA mediante un sistema a reflujo con ácido acético glacial durante 15 horas y su respectiva purificación y recristalización en dimetilformamida (DMF) (Hojjat Toiserkani, 2008). Destacando el uso de solventes tóxicos y tiempos de reacción elevados.

### 1.8 Mecanoquímica

Los métodos de síntesis verde reducen el impacto ambiental pues se caracterizan por utilizar condiciones suaves de reacción y agentes reductores, agentes estabilizadores y solventes no tóxicos, un claro ejemplo es la mecanoquímica.

La historia de la mecanoquímica se remonta a casi dos siglos, solo que en los últimos 30 años se ha aplicado a reacciones que involucran compuestos moleculares, y durante este período ha habido un aumento pronunciado en el número de publicaciones y patentes relacionadas con este método (Stuart J, 2013).

El aumento de la actividad en esta área también ha generado una serie de artículos de revisión sobre el tema, en los que se expone el potencial de la mecanoquímica para reemplazar las reacciones basadas en disolución, principalmente porque son reacciones libres de solventes, por lo que aquellos materiales que sean sintetizados bajo dichas condiciones generan la mínima toxicidad e impacto ambiental (Stuart J, 2013)

Una de las ventajas de esta técnica es que no se requiere de equipos sofisticados y que, en su mayoría, están ampliamente disponibles en los laboratorios de química. Los dos métodos más frecuentemente empleados son la simple molienda realizada manualmente usando un mortero o una maja mecánica con un molino de bolas con motor eléctrico.

## **1.9 Técnicas de caracterización**

La caracterización, puede definirse como la identificación de propiedades específicas o características de una muestra o material. Actualmente la combinación de técnicas espectroscópicas y microscópicas se lleva a cabo para obtener información del tamaño y composición química de los materiales.

### **1.9.1 Espectroscopia infrarroja (IR)**

La espectroscopia infrarroja es el método por el cual se estudia la absorción o emisión de energía radiante originada por la interacción entre la radiación

electromagnética y el material en estudio. Se puede dividir en tres regiones: en el infrarrojo lejano, medio y cercano, nombrados así por su ubicación con respecto al espectro visible (*Tabla 1*).

Tabla 1. Longitud de onda para distintos rangos en el infrarrojo.

Infrarrojo	cm <sup>-1</sup>
<i>Lejano</i>	10-400
<i>Medio</i>	400-4000
<i>Cercano</i>	400-14000

Una de las bases de esta técnica involucra la posibilidad que tienen las moléculas de rotar y vibrar a distintas frecuencias (modos normales vibracionales). Por lo que pueden distinguirse dos categorías básicas de vibración:

- Estiramiento: Hay un cambio continuo en la distancia interatómica a lo largo del eje del enlace entre dos átomos (*Figura 7-a*).
- Flexión: Se caracterizan por un cambio en el ángulo entre dos enlaces y son de cuatro tipos: de *tijereteo*, *balanceo*, *aleteo* y *torsión* (*Figura 7-b*).

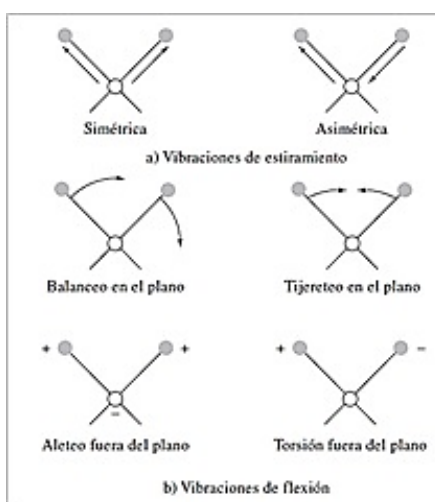


Figura 7. a) Vibración de estiramiento; b) Vibración de flexión.

Existe un comportamiento característico para cada enlace, de modo que se puede decir, que en un espectro infrarrojo se pueden manifestar bandas las cuales corresponden a un movimiento de vibración de uno de los enlaces dentro de la molécula. Por lo que este conjunto de bandas constituye la huella dactilar del compuesto, puesto que cada uno tiene un comportamiento particular frente a una luz en el infrarrojo, en esto se basa la eficacia de la técnica (Piqué & Vazquez, 2012).

### **1.9.2 Espectrometría de masas (MS)**

La espectrometría de masas es una herramienta multifacética que permite determinar la distribución de las moléculas de una sustancia en función de su masa, esta técnica se basa en la física y la química de las moléculas, particularmente con iones gaseosos. Sus principales funciones radican en: la producción de iones a partir de la molécula a investigar, la separación de estos iones de acuerdo con la relación masa-carga y la medición de las abundancias relativas de cada ion (Pasto & Johnson, 2003).

Un espectrómetro de masas contiene un transductor que convierte el haz de iones en una señal eléctrica que pueda ser procesada, almacenada en la memoria de una computadora y mostrada en una pantalla o guardada en otros medios. La función del analizador es similar a la de un monocromador de un espectrómetro óptico, en el analizador de masas la dispersión depende de la relación masa-carga de los iones del analito y no de la longitud de onda de los fotones, y a diferencia de la mayoría de los espectrómetros ópticos, los espectrómetros de masas requieren un complejo sistema de vacío para mantener una presión baja en todos los componentes, excepto en los sistemas para procesar la señal y de lectura, esta presión asegura colisiones no frecuentes en el espectrómetro de masas para producir y conservar iones y electrones libres.

Un espectro de masas será en consecuencia, una información bidimensional que representa un parámetro relacionado con la abundancia de los diferentes iones en función de la relación masa/carga de cada uno de ellos (Skoog, Holler, & Crouch, 2008).

### **1.9.3 Resonancia magnética nuclear (RMN)**

La espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN) se basa en medir la absorción de la radiación electromagnética en la región de radiofrecuencias, de alrededor de 4 a 900 MHz. En contraste con la absorción ultravioleta, visible e infrarroja, los núcleos de los átomos son los que participan en el proceso de absorción en vez de los electrones exteriores. Además, para que los núcleos se observen es necesario colocar el analito en un intenso campo magnético.

Para que se pueda emplear la técnica los núcleos deben tener un momento magnético distinto de cero. Esta condición no la cumplen los núcleos con número másico y número atómico par como el  $^{12}\text{C}$ ,  $^{16}\text{O}$ ,  $^{32}\text{S}$ , de modo que los núcleos más importantes en química orgánica son:  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$ ,  $^{19}\text{F}$  y  $^{15}\text{N}$  puesto que se prefieren núcleos de número cuántico de espín nuclear igual a  $1/2$  ya que carecen de un momento cuadrupolar eléctrico que produce un ensanchamiento de las señales de RMN. Además, es mejor que el isótopo sea abundante en la naturaleza, ya que la intensidad de la señal dependerá de la concentración de esos núcleos activos. Por eso, uno de los más útiles en el esclarecimiento de estructuras es el  $^1\text{H}$ , dando lugar a la espectroscopia de resonancia magnética nuclear de protón (RMN $^1\text{H}$ ).

Por tanto, un espectro de RMN, al igual que un espectro de infrarrojo, generalmente se utiliza junto con los espectros de masa, infrarrojo y ultravioleta, así como el análisis elemental, para la identificación de compuestos puros (Skoog, Holler, & Crouch, 2008).

### 1.9.4 Espectrofotometría en el ultravioleta- visible (UV-Vis)

Se denomina espectrofotometría a la medida de la cantidad de energía radiante que absorbe un sistema químico en función de la longitud de onda de la radiación, y a las mediciones a una determinada longitud de onda (Skoog, Holler, & Crouch, 2008)

Cuando un rayo de luz de una determinada longitud de onda de intensidad  $I_0$  incide perpendicularmente sobre una disolución de un compuesto químico que absorbe luz, el compuesto absorberá una parte de la radiación incidente  $I_a$  y dejará pasar el resto  $I_t$ , de forma que se cumple:  $I_0 = I_a + I_t$  (Figura 8).

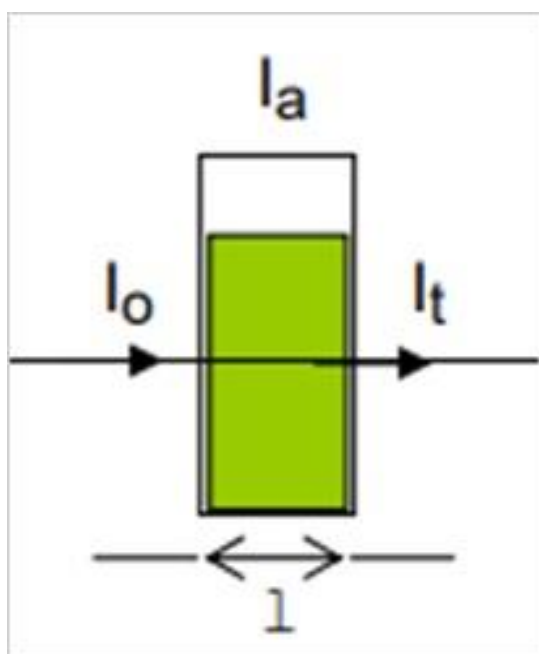


Figura 8. Mecanismo de absorción de luz en una muestra.

La *transmitancia* ( $T$ ) da una medida física de la relación de intensidad incidente y transmitida al pasar por la muestra. Puede definirse como la relación entre la cantidad de luz transmitida que llega al detector una vez que ha atravesado la

muestra ( $I_t$ ) y la cantidad de luz que incidió sobre ella ( $I_0$ ), se representa normalmente en tanto por ciento (*Ecuación 1*).

$$\% T = \frac{I_t}{I_0} \times 100 \quad \text{Ecuación 1.}$$

La *absorbancia* ( $A$ ) es un concepto más relacionado con la muestra puesto que indica la cantidad de luz absorbida por la misma, y se define como el logaritmo de  $1/T$  (*Ecuación 2*).

$$A = \log \frac{1}{T} = -\log T = -\log \frac{I_t}{I_0} \quad \text{Ecuación 2}$$

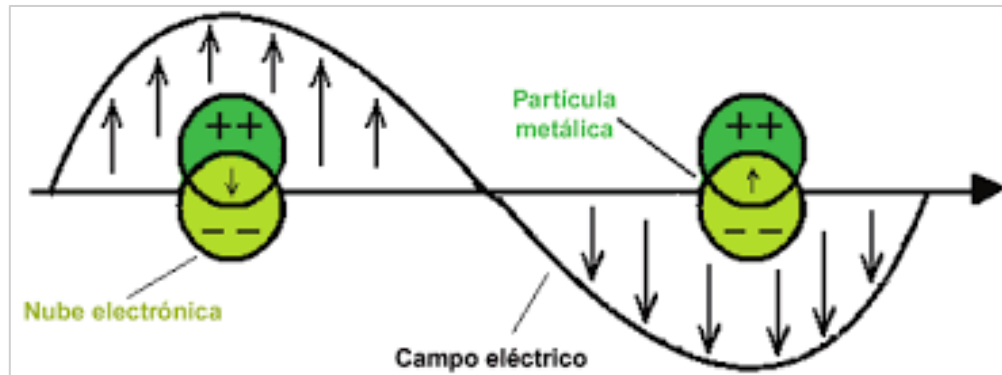
Cuando la intensidad incidente y transmitida son iguales ( $I_0 = I_t$ ), la transmitancia es del 100% e indica que la muestra no absorbe a una determinada longitud de onda, y entonces  $A$  vale  $\log 1 = 0$ . Por lo que la cantidad de luz absorbida dependerá de la distancia que atraviesa la luz a través de la solución del cromóforo y de la concentración de éste (Abril, y otros, 2018).

#### **1.9.4.1 Resonancia de Plasmón Superficial (SPR)**

La espectroscopía de absorción ultravioleta visible es la técnica más utilizada para la caracterización de las propiedades ópticas de las NPs ya que permite obtener la banda de plasmón de superficie y evaluar la estabilidad de las nanopartículas. Además, a partir de la información proporcionada por los espectros UV-Vis es posible estimar la concentración y el tamaño de las nanopartículas de oro (Haiss, Thanh, Aveyard, & Fernig, 2007).

El fenómeno de SPR ocurre porque los electrones en la superficie de una nanopartícula metálica oscilan al interactuar con una onda electromagnética y se

induce un momento dipolar sobre la partícula en un intervalo de tiempo. La *Figura 9* muestra cómo las cargas de electrones oscilan y se acumulan en los extremos. Cuando la componente eléctrica (línea negra) de la onda electromagnética (de un haz de luz visible) que incide sobre la nanopartícula oscila a la misma frecuencia que los electrones de ésta, ocurre el fenómeno de resonancia de plasmón de superficie.



*Figura 9. Representación del efecto oscilante de los electrones de superficie en nanopartículas metálicas y su interacción resonante con la luz (línea negra).*

Metales como Au, Ag, cobre (Cu) y los metales alcalinos que poseen electrones libres muestran plasmón de resonancia en el espectro visible, dando lugar a colores no observados en los mismos materiales a escala macrométrica. La forma y el tamaño de las nanopartículas metálicas son factores importantes que determinan la posición de la banda de plasmón de superficie. En general, las AuNPs esféricas muestran una sola banda de absorción alrededor de 520 nm, una banda adicional entre 600-900 nm indica la presencia de nanopartículas no esféricas. Por ejemplo, AuNPs con tamaño comprendido en el rango de 9-99 nm poseen bandas de plasmones de superficie que se encuentran entre 515- 585 nm (Link & El-Sayed, 1990).

El ancho de la banda de plasmones de superficie localizados se asocia con el tamaño, distribución de tamaño y las interacciones entre partículas. Para AuNPs menores a 25 nm, el ancho de banda se incrementa al disminuir el tamaño, pero para nanopartículas mayores a 25 nm, la relación entre ancho de banda y tamaño es directa. Concluyendo, el desplazamiento de banda hacia longitudes de onda menores de 520 nm es característico de nanopartículas pequeñas, mientras que desplazamientos de banda a longitudes de onda mayores a 520 nm es característico de nanopartículas de gran tamaño ( (Requejo R, 2014).

### **1.9.5 Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM)**

Esta técnica se emplea para determinar el tamaño y forma del material, mientras que al acoplar una microsonda se determina la composición elemental.

El microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (*FESEM*), 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 mientras que mediante la espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EDS (por sus siglas en inglés)) se obtiene información cuantitativa sobre la composición y distribución de los elementos presentes en una muestra (Ipohorski & Bozzano, 2013).

La mayor diferencia entre un FESEM y un SEM reside en el sistema de generación de electrones, en FESEM, los electrones se emiten desde el cátodo de emisión de campo aplicando un campo eléctrico alto cerca de la punta del filamento 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 (0.02 - 5 kV). El grado en que los electrones son expulsados fuera del

depósito de electrones en el filamento se controla por la magnitud y la proximidad del campo eléctrico al depósito.

A pesar de que este diseño requiere condiciones de vacío considerablemente más altas, tiene mayor estabilidad, puede tolerar una corriente más alta y, por lo tanto, produce haces más finos que la emisión de un cable de tungsteno tradicional, esto ayuda a minimizar el efecto de carga en especímenes no conductores y a evitar daños en muestras sensibles al haz electrónico, además de que se produce una imagen más limpia, menos distorsiones electrostáticas y resolución espacial menor a 2 nm, lo que significa que es tres o seis veces mejor que un microscopio de SEM convencional (Kumar, Singh, Kumar, & Ullah, 2018).

# **CAPÍTULO 2.**

## **PARTE EXPERIMENTAL**

## 2.1 Síntesis de macromolécula *p*-DIDA

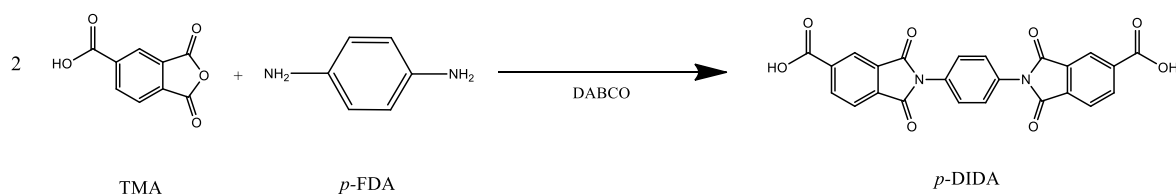
### 2.1.1 Reactivos y equipos

Todos los reactivos utilizados, fueron de grado analítico. El anhídrido 1,2,4-benzenotricarboxílico (TMA) con una pureza del 97%, fue purificado mediante calentamiento a una temperatura de 100°C durante 1 hora. La *p*-fenilendiamina (*p*-FDA) fue utilizada sin ningún procedimiento adicional de purificación.

Para la molienda se utilizó un mortero de ágata con pistilo, así como una parrilla de calentamiento y un termómetro para llevar control de la temperatura.

### 2.1.2 Metodología

La *p*-DIDA se sintetizó haciendo reaccionar anhídrido 1,2,4-benzenotricarboxílico (TMA) y *p*-fenilendiamina (*p*-FDA) en una relación 2:1, en presencia de 1,4-diazabicyclo [2,2,2]octano (DABCO) como catalizador (*Figura 10*).



*Figura 10.* Síntesis en fase sólida de una Dimida Diácida (*p*-DIDA).

El TMA ( $1.34 \times 10^{-03}$  mol) y DABCO ( $1.24 \times 10^{-04}$  mol) se añadieron al mortero y la molienda manual comenzó a una temperatura de 80 °C durante 15 minutos, transcurrido ese tiempo se añadió *p*-FDA ( $1.32 \times 10^{-03}$  mol) y la temperatura se aumentó a 100°C continuando la molienda durante 1 hora más. Posteriormente el

compuesto resultante fue purificado por calentamiento en un horno de vacío a una temperatura de 230°C y una presión de 125 cmHg durante 15 min.

### 2.1.3 Caracterización

Para conocer la información estructural de la *p*-DIDA, ésta se analizó por diferentes técnicas como: Espectroscopía Infrarroja de transformada de Fourier (FTIR), Espectrometría de masas (MS) y Resonancia magnética nuclear de protón (RMN<sup>1</sup>H).

#### 2.1.3.1 FTIR

Los espectros de FTIR de la *p*-DIDA, fueron registrados en un espectrofotómetro de infrarrojo con transformada de Fourier marca Perkin Elmer modelo Spectrum One, el cual ocupa el accesorio de reflexión total atenuada (ATR). La región de medida fue en el infrarrojo medio (4000-600 cm<sup>-1</sup>) y el experimento se realizó con aproximadamente 0.5 mg de muestra (*Figura 11*).



*Figura 11. Espectrofotómetro Infrarrojo Perkin Elmer Instruments (ATR).*

### 2.1.3.2 RMN<sup>1</sup>H

Para la obtención de los espectros de resonancia magnética nuclear de protón, la muestra fue analizada en un espectrómetro marca Varían-Unity de 400 MHz (*Figura 13*), y se utilizó dimetilsulfóxido deuterado ((CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO) como disolvente.



*Figura 12. Espectrómetro de masas Varían 400 MHz (RMN-<sup>1</sup>H).*

### 2.1.3.3 MS

Los espectros de masas se obtuvieron mediante la técnica de impacto electrónico (IE), y fueron registrados con un espectrómetro marca JEOL JMS-700 (*Figura 13*) operado en el modo ion positivo. Los datos están expresados en unidades masa/carga ( $m/z$ ) y se usó aproximadamente 1 mg para la medición.

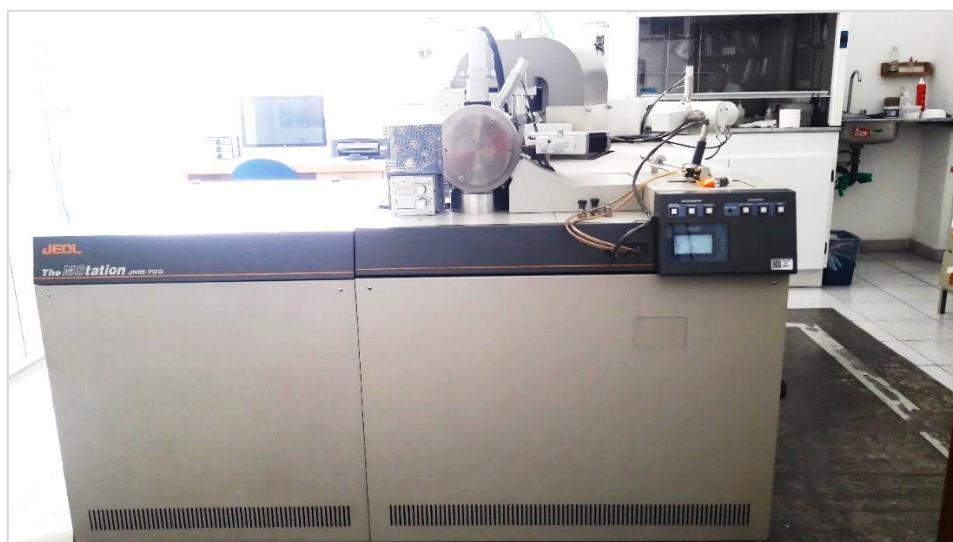


Figura 13. Espectrómetro de masas JEOL JMS 700 (MS).

## 2.2 Síntesis de electrolito

### 2.2.1 Reactivos y equipos

Se utilizó la *p-DIDA* previamente purificada, hidróxido de sodio (NaOH) con una pureza del 97% y agua desionizada.

### 2.2.2 Metodología

Con el compuesto *p-DIDA* se procedió a la síntesis del electrolito el cual fungió como agente reductor y estabilizante para la formación de AuNPs (Figura 14).

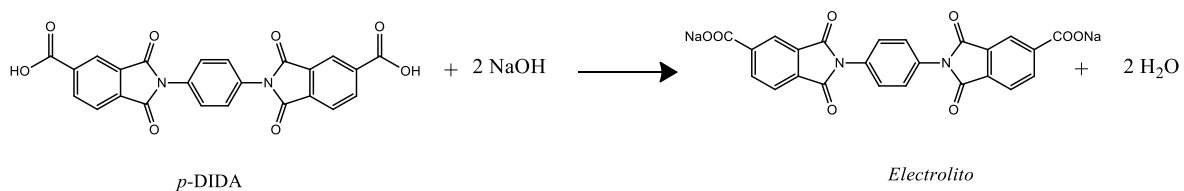


Figura 14. Estequiometría para la formación de electrolito con *p-DIDA*.

Para ello se prepararon 25 ml del compuesto *p*-DIDA con NaOH y agua desionizada a una concentración molar de 0.001 M (manteniendo una agitación aproximada de 30 min).

## 2.3 Síntesis de nanopartículas de oro (AuNPs)

### 2.3.1 Reactivos y equipos

Se utilizó el electrolito sintetizado con *p*-DIDA, ácido tetracloroáurico trihidrato ( $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) con una pureza del 99.9% de Sigma-Aldrich Chemistry; y etanol previamente purificado con cloruro de calcio seco.

### 2.3.2 Metodología para la formación de AuNPs

El material utilizado fue lavado previamente con agua y jabón, enseguida se procedió a realizar 2 enjuagues con agua destilada y 5 enjuagues con agua desionizada, para finalmente ser secado en un horno a 80°C para retirar impurezas que pudieran afectar la formación de AuNPs. Para la obtención de nanopartículas de oro, se preparó una solución de ácido tetracloroáurico ( $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) a la misma concentración del electrolito (0.001M) utilizando etanol como disolvente. Posteriormente se realizaron mezclas del electrolito y la solución de Au, a diferentes proporciones propuestas (*Tabla 2*).

Tabla 2. Proporciones propuestas para la formación de AuNPs.

MEZCLAS	PROPORCIONES (v/v)	
	Solución de $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Electrolito ( <i>p</i> -DIDA)
I	1.5	1.5
II	1	2
III	1	3

Una vez realizadas las mezclas, éstas se cerraron y cubrieron con cinta Parafilm y papel aluminio, además de ser almacenadas en una caja para evitar el contacto con la luz.

### 2.3.3 Caracterización

Para obtener el espectro de resonancia de plasmón superficial (SPR) así como el seguimiento del tiempo de estabilidad de las AuNPs se utilizó la espectroscopía de absorción UV-Vis. Mientras que para la identificación del tamaño de partícula y morfología se empleó la técnica de microscopía electrónica de barrido por emisión de campo (FESEM).

#### 2.3.3.1 UV-Vis

Los SPR se obtuvieron con un Espectrómetro UV-Vis de doble haz, marca Perkin Elmer modelo Lambda 35, las muestras fueron colocadas en celdas de cuarzo con dimensiones de 1 x 1 x 3 cm. Las mediciones se llevaron a cabo en un rango de longitud de onda de 325-700 nm (*Figura 15*).



*Figura 15.* Espectrómetro UV-Vis Lambda 35.

### 2.3.3.2 FESEM

Para el análisis, se realizaron 15 lavados a la muestra con agua desionizada en una centrifuga modelo 16 M (*Figura 16*) a 14 revoluciones por minuto (rpm) durante 10 min para cada lavado.

Para la obtención de imágenes de FESEM, se colocó una gota de la solución que no presentara precipitado y que tiene un tiempo de estabilidad alto, dicha gota se depositó sobre una rejilla de cobre recubierta con una película de carbono y el solvente se evaporó a temperatura ambiente (*Figura 17*).



*Figura 16. Centrifuga marca 16M.*



*Figura 17. Preparación de la muestra.*

Las micrografías se obtuvieron a partir de un Microscopio electrónico de barrido de emisión de campo marca JSM-7800F con espectroscopía de dispersión de energía de rayos X (EDS) para obtener el porcentaje (%) de Au atómico (Figura 18).



Figura 18. Microscopio electrónico de barrido de emisión de campo JSM-7800F.

# **CAPÍTULO 3.**

## **RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

### 3.1 Síntesis de *p*-DIDA

De acuerdo con lo descrito anteriormente, la macromolécula *p*-DIDA, fue obtenida por mecanosíntesis de modo que se logró obtener 0.542 gr de un producto sólido amarillo cristalino (*p*-DIDA), con un rendimiento del 89.97% (Figura 19).

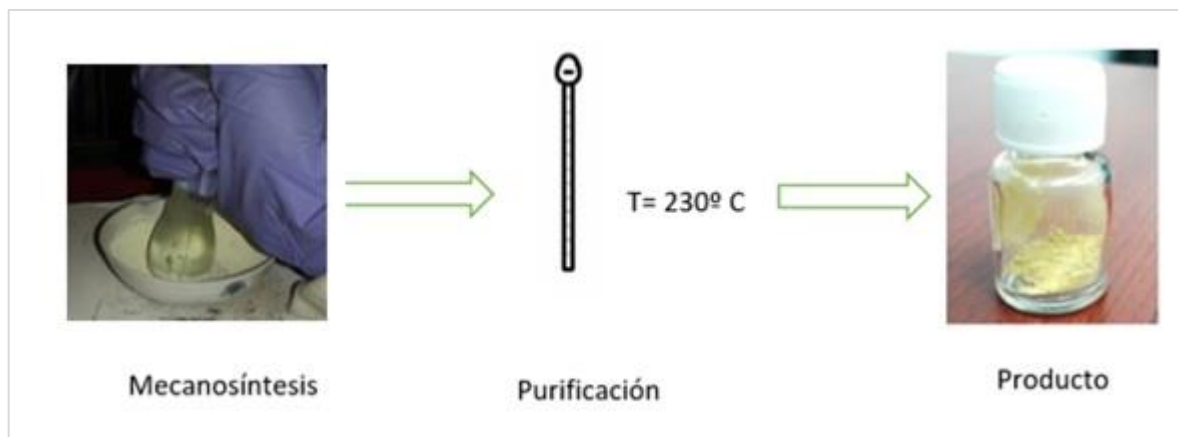


Figura 19. *p*-DIDA obtenida por mecanosíntesis.

### 3.2 Caracterización de *p*-DIDA.

La estructura del compuesto sintetizado fue corroborada mediante las técnicas de espectroscopía de absorción infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), espectrometría de masas (MS) y resonancia magnética nuclear de protón (RMN<sup>1</sup>H).

#### 3.2.1 FT-IR

De acuerdo con lo descrito anteriormente, la macromolécula *p*-DIDA, fue obtenida a través de una reacción de sustitución entre el 1,2,4- bencenotricarboxílico (TMA) y la *p*-fenilendiamina (*p*-FDA), en la cual se obtiene como producto un compuesto con dos grupos funcionales ácidos.

En la Figura 20, se muestra el espectro de absorción infrarroja de la *p*-DIDA. La principal evidencia de su formación, son las bandas ubicadas a  $2990\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{O-H}}$ ) y  $930\text{ cm}^{-1}$  ( $\delta_{\text{O-H}}$ ) asignadas a los modos de vibración del enlace oxígeno-hidrogeno característico de grupos ácidos carboxílicos, esta información es confirmada por las bandas observadas a  $1722\text{ cm}^{-1}$  y  $1303\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{C=O}}$ ) pertenecientes a los modos de vibración del carbonilo. Por su parte, las bandas situadas  $1782\text{ cm}^{-1}$ ,  $1722\text{ cm}^{-1}$ ,  $1688\text{ cm}^{-1}$  y  $1223\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{C=O}}$ ) fueron atribuidas a los modos de vibración del doble enlace carbono-oxígeno, así como la señal a  $1370\text{ cm}^{-1}$  del enlace carbono-nitrógeno propios de la imida.

Además, las señales observadas a  $840$  y  $830\text{ cm}^{-1}$  son atribuidas a los modos de vibración del anillo benceno *p*-sustituido.

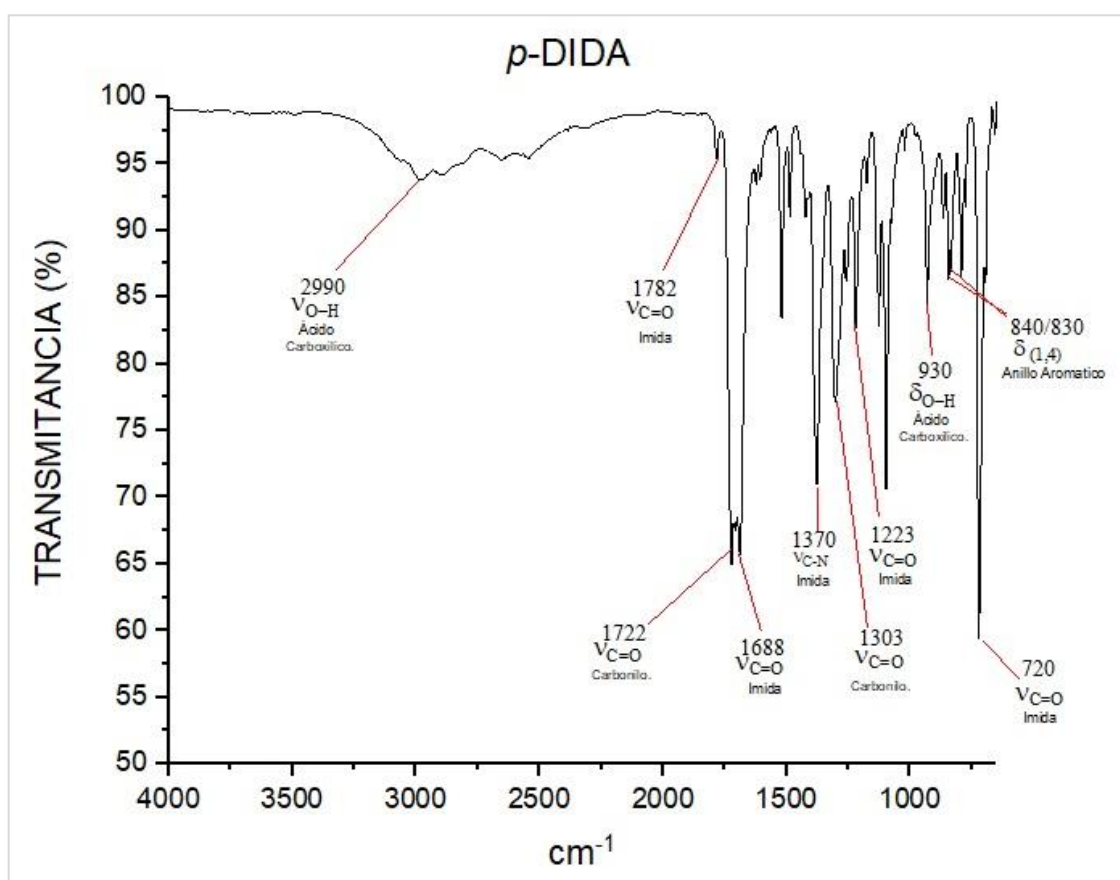


Figura 20. Espectro FT-IR de *p*-DIDA.

### 3.2.2 RMN<sup>1</sup>H

En el espectro de RMN<sup>1</sup>H obtenido (*Figura 21*) se observan 4 señales diferentes las cuales se describen a continuación:

Para los tres diferentes protones no equivalentes del anillo aromático, se observan tres señales con acoplamiento espín-espín. Estas señales se encuentran a campos bajos y corresponden a dos diferentes dobletes de dobletes, el primero de ellos con un desplazamiento químico de 8.42 ppm (<sup>1</sup>H) y el segundo a 8.33 ppm (<sup>2</sup>H), seguidos de un doblete a 8.09 ppm (<sup>3</sup>H).

<sup>1</sup>H se acopla con <sup>2</sup>H en posición *meta*, y con <sup>3</sup>H en posición *orto*. Siendo las constantes de acoplamiento de  $J_{1-2} = 7.72$  Hz. y  $J_{1-3} = 1.4$  Hz.

Para <sup>2</sup>H acoplado con <sup>1</sup>H en posición *meta* presenta una  $J_{2-1} = 1.28$  Hz, y con <sup>3</sup>H en posición *para* un  $J_{2-3} = 0.72$  Hz. <sup>3</sup>H muestra un acoplamiento con <sup>1</sup>H en posición *orto* con una constante de acoplamiento de  $J_{3-1} = 7.76$  Hz.

<sup>4</sup>H a  $\delta = 7.63$  ppm corresponde a los 4 protones del anillo aromático del compuesto (químicamente equivalentes). Los resultados de RMN<sup>1</sup>H se resumen en la Tabla 3.

Tabla 3. Asignación de señales de RMN<sup>1</sup>H de la macromolécula *p*-DIDA

Desplazamiento		Integración	Multiplicidad	Constante de	
Químico	$\delta$ (ppm)			Acoplamiento	Asignación
				$J_{H-H}$ (Hz)	
8.42		2	dd	7.72 ; 1.4	H <sup>1</sup>
8.33		2	dd	1.28 ; 0.72	H <sup>2</sup>
8.09		2	d	7.76	H <sup>3</sup>
7.63		4	s	-----	H <sup>4</sup>

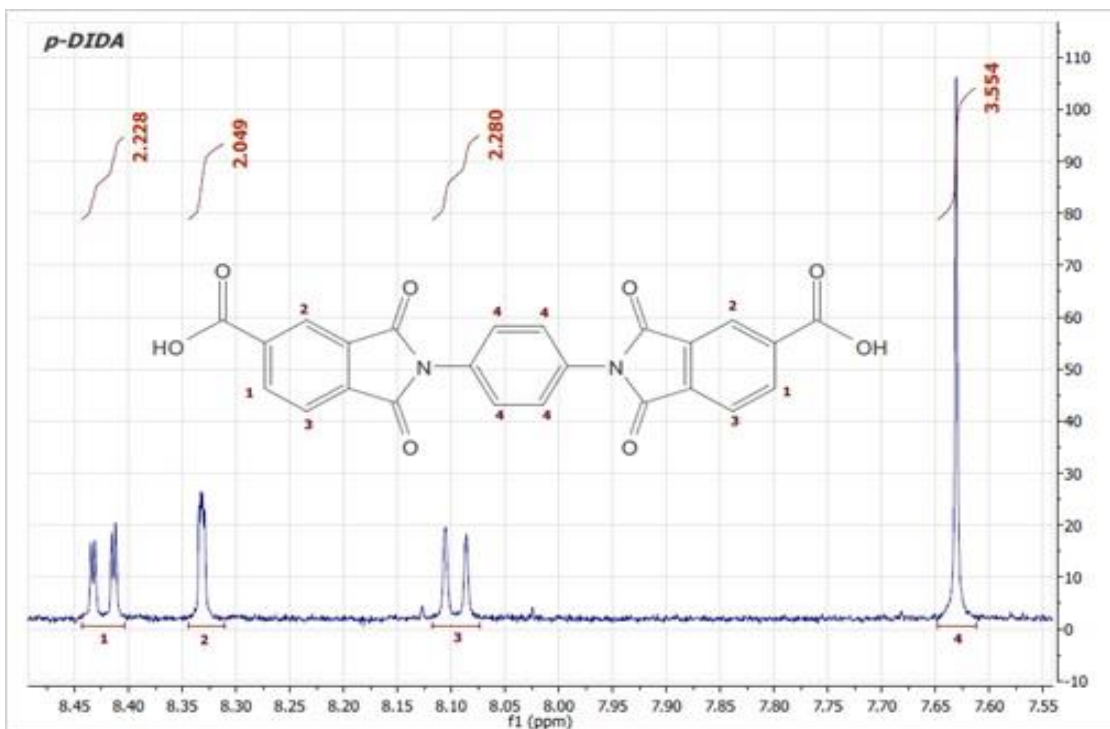


Figura 21. Espectro de RMN1H de *p*-DIDA.

Cabe destacar que la señal esperada para el protón perteneciente al ácido carboxílico no se pudo observar en el espectro, esto puede atribuirse a que el tamaño de la macromolécula es muy grande de modo que la señal es imperceptible.

### 3.2.3 MS

En el espectro de masas (Figura 22), se observa un pico a 456  $m/Z$ , el cual corresponde a la masa molar del compuesto. Posteriormente se muestra la ruta de fragmentación propuesta para el compuesto *p*-DIDA (Figura 23), basada en el espectro de masas obtenido. La evidencia de variedad de picos indica que hay más de una ruta de fragmentación, sin embargo, la que más se acopló fue la siguiente: Se inició con el pico correspondiente al peso de la molécula sintetizada con relación masa/carga de:  $m/Z=456$ , seguido por los picos prominentes tales como:  $m/Z=412, 368, 279, 219, 167, 149, 69, 57$  y 44.

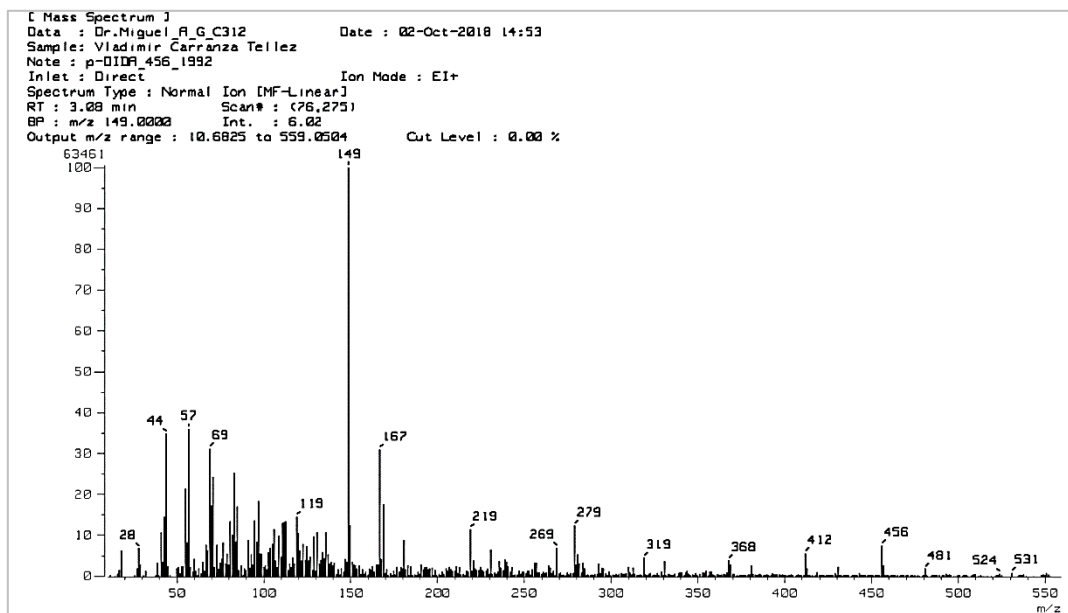


Figura 22. Espectro de masas de p-DIDA.

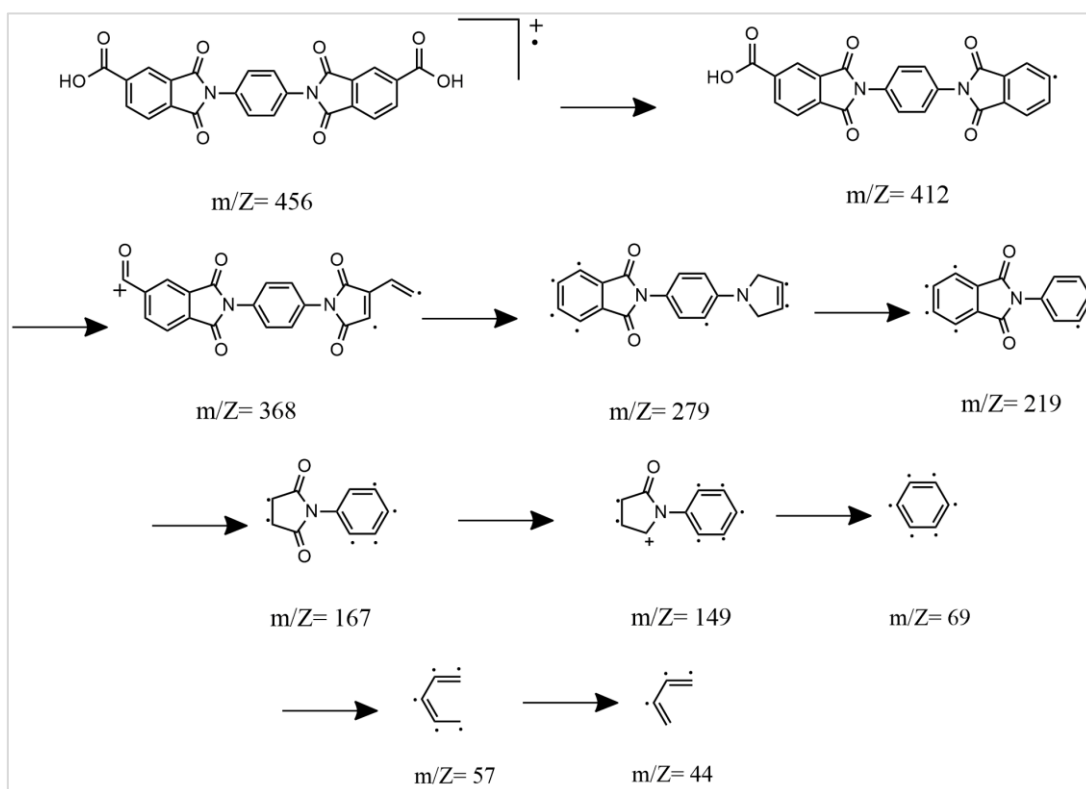


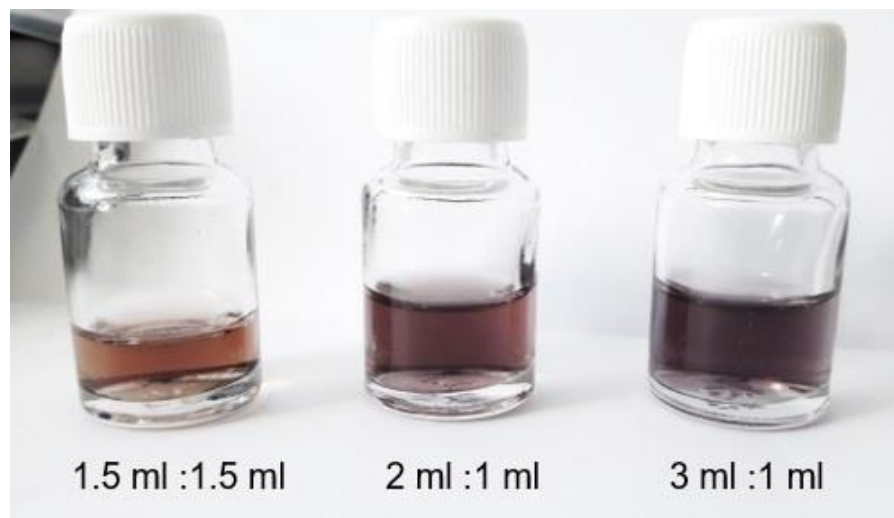
Figura 23. Ruta de fragmentación propuesta en el análisis por MS de p-DIDA.

Por lo que se puede determinar que la ruta de síntesis empleada es viable para la obtención de la *p*-DIDA.

### 3.3 Nanopartículas de Au

Una de las pruebas más rápidas para identificar si las AuNPs se están formando es realizar un análisis visual, pues al momento en que se lleva a cabo la reducción de iones metálicos, la solución debe presentar un cambio en la coloración.

La tonalidad de las soluciones de AuNPs puede ser rojo, rosado, violeta, morado, azul o amarillo según se incrementa el tamaño de partícula hasta la formación de aglomerados y agregados (Daniel & Astruc, 2004). De modo que, al momento de adicionar la solución de Au al electrolito se pudo observar un pequeño cambio en la coloración la cual al tiempo cero no se definía, al minuto 1-2 de reacción la solución comenzó a tomar una tonalidad púrpura tenue y conforme aumentaba el tiempo y concentración de electrolito su intensidad fue incrementando. Finalmente, transcurridos de 12 a 20 min de mezcla, no se observaron cambios en la coloración para las distintas soluciones, destacando una tonalidad púrpura para cada una de ellas (*Figura 24*).



*Figura 24. Coloración final para las distintas soluciones de AuNPs.*

### 3.4 Caracterización de nanopartículas de Au

La formación de nanopartículas se analizó por medio de la absorbancia en función de la concentración del electrolito, mediante la resonancia de plasmón de superficie obtenido de UV-Vis, mientras que sus propiedades estructurales como lo son tamaño y forma se analizaron en las micrografías obtenidas por FESEM.

#### 3.4.1 UV-VIS

Para la caracterización de AuNPs, por espectroscopía de UV-Vis, se espera la presencia de una banda fuerte de SPR en 550 nm, aproximadamente, para el caso de nanopartículas esféricas, sin embargo, esta longitud de onda característica puede variar dependiendo de la forma de la nanopartícula, así como por el tamaño y por el medio dispersor en el que se encuentra (Rico & Vilchis, Junio 2013).

En la *Figura 25* se muestran los espectros de absorción UV-Vis de la solución obtenida al mezclar 1.5 ml del electrolito ( $1 \times 10^{-3}$  M) con 1.5 ml de la solución de  $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  ( $1 \times 10^{-3}$  M). En los espectros resultantes se observan diferentes bandas de absorción a diferentes tiempos de reacción las cuales se explican a continuación.

Las bandas resultantes a los 5 minutos y 1 hora presentan un máximo de absorción a 598 nm dicha absorbancia es atribuida a la resonancia del plasmón superficial de nanopartículas de oro y se puede asegurar que con cantidades semejantes de electrolito y solución de oro de las AuNPs comienza a formarse a partir de los primeros minutos. Posteriormente conforme pasa el tiempo, es decir a los 7 días se observa un desplazamiento de banda hacia la izquierda, es decir a longitudes de onda menores con un máximo de absorbancia aproximadamente en 560 nm, este desplazamiento es característico de nanopartículas de menor tamaño.

Sin embargo, a los 15 días de reacción se observa un decaimiento en la banda lo cual indicaría que el electrolito deja de proporcionar estabilidad a las nanopartículas y por consiguiente estas tienden aglomerarse de modo que se observara un precipitado en la solución (Rico & Vilchis, Junio 2013).

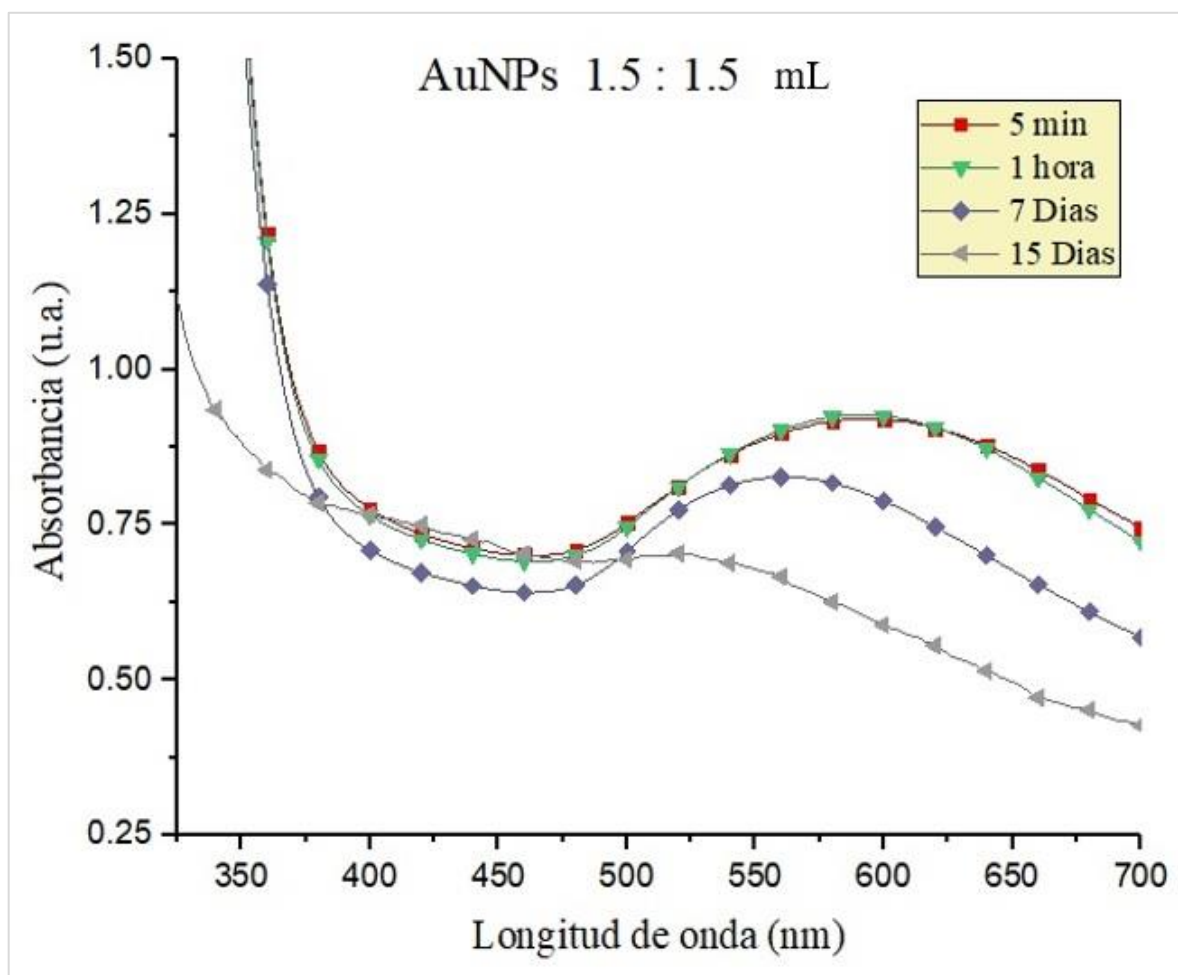


Figura 25. Espectros de absorción a diferentes tiempos de reacción para AuNPs sintetizadas a una proporción en volumen de 1.5: 1.5 mL.

Cabe destacar que, pasados los 15 días de reacción, la solución se tornaba transparente y se observaba un gran precipitado (Figura 26).

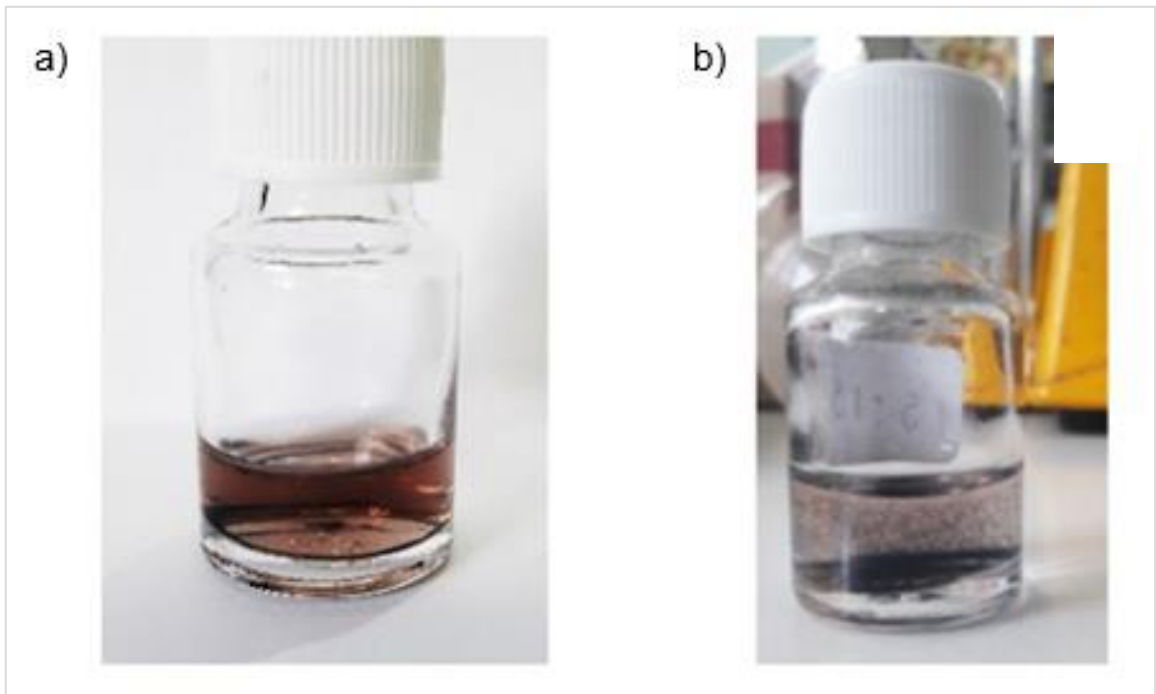


Figura 26. a) Solución a los 15 min de reacción; b) Solución con precipitado a los 15 días de reacción.

Para la mezcla número 2, en la que se añade más cantidad de electrolito en una relación 2:1, es decir 2 ml de electrolito ( $1 \times 10^{-3}$  M) y 1 ml de solución de oro ( $1 \times 10^{-3}$  M), se pueden observar bandas de absorción entre 500-600 nm (*Figura 27*). En los tiempos de reacción de 5 minutos y 1 hora se aprecian máximos de absorbancia aproximadamente en 590 nm, mientras que a partir del día 15 el máximo de absorbancia se presenta a una longitud de onda de 560 nm es decir se desplaza hacia la izquierda tal y como sucedió con la mezcla número 1. No obstante, el tiempo de estabilización es de 5 meses es decir 3 veces mayor en comparación con la solución 1.5:1.5 ml; y además no presentó precipitado.

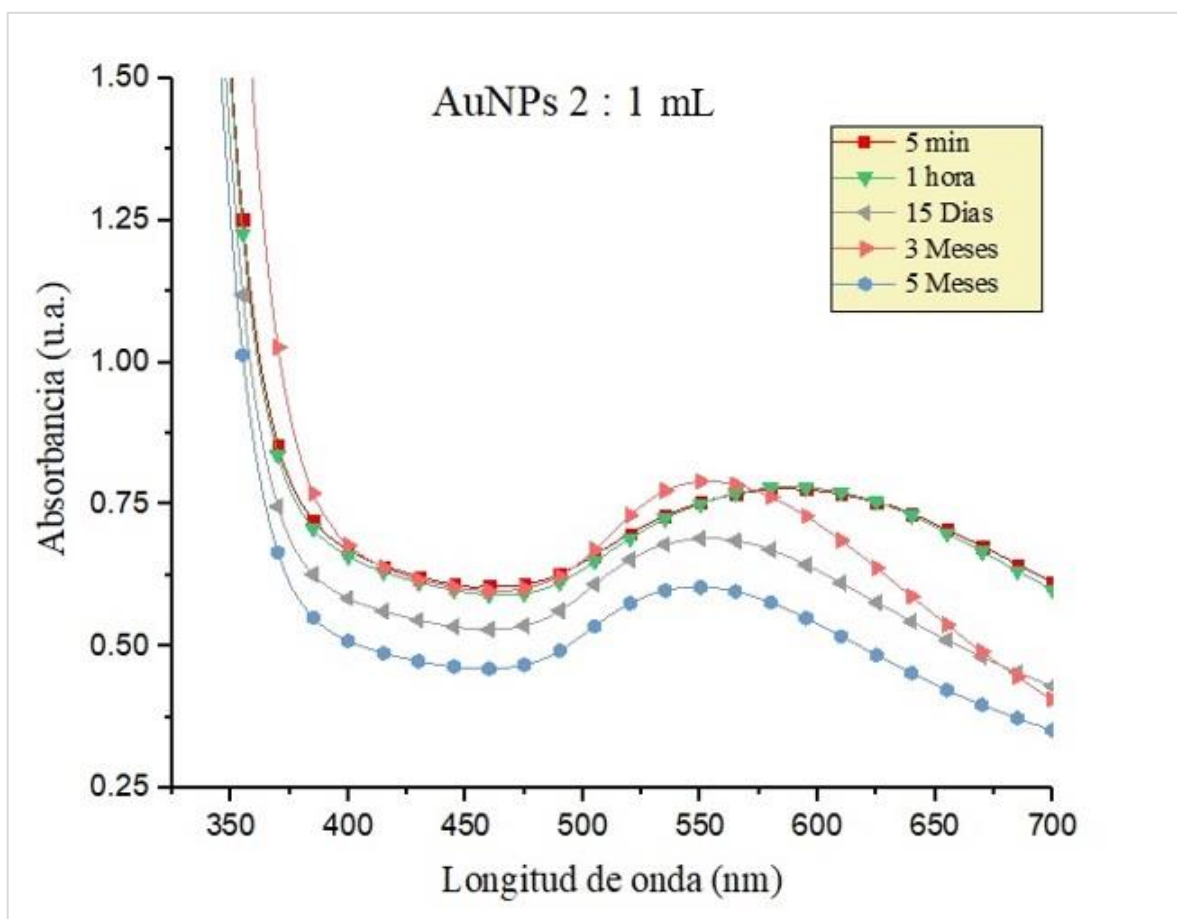


Figura 27. Espectros de absorción a diferentes tiempos de reacción para AuNPs sintetizadas a una proporción en volumen de 2:1 mL.

En los espectros resultantes para la solución número 3 (Figura 28) con exceso de electrolito en una relación 3:1, es decir 3 ml de electrolito ( $1 \times 10^{-3}$  M) y 1 ml de solución de oro ( $1 \times 10^{-3}$  M), se observa que a los 5 minutos y 1 hora de reacción las bandas tienen un máximo de absorbancia a 560 nm. Posteriormente a partir del tercer mes hasta cumplidos los 5 meses de reacción es notorio que las bandas para los diferentes tiempos comprendidos en este rango se desplazan hacia la izquierda, coincidiendo en un máximo de absorbancia en 552 nm y para los meses 10 y 11 se desplazan ligeramente más a la izquierda lo cual es característico de nanopartículas pequeñas. Para esta solución no se observó ningún cambio en la coloración, así

como la formación de precipitados cumpliendo con un tiempo de estabilidad mucho mayor en comparación con las soluciones anteriores, lo cual indica que a mayor proporción de electrolito se obtienen partículas con un tiempo de estabilidad prolongado.

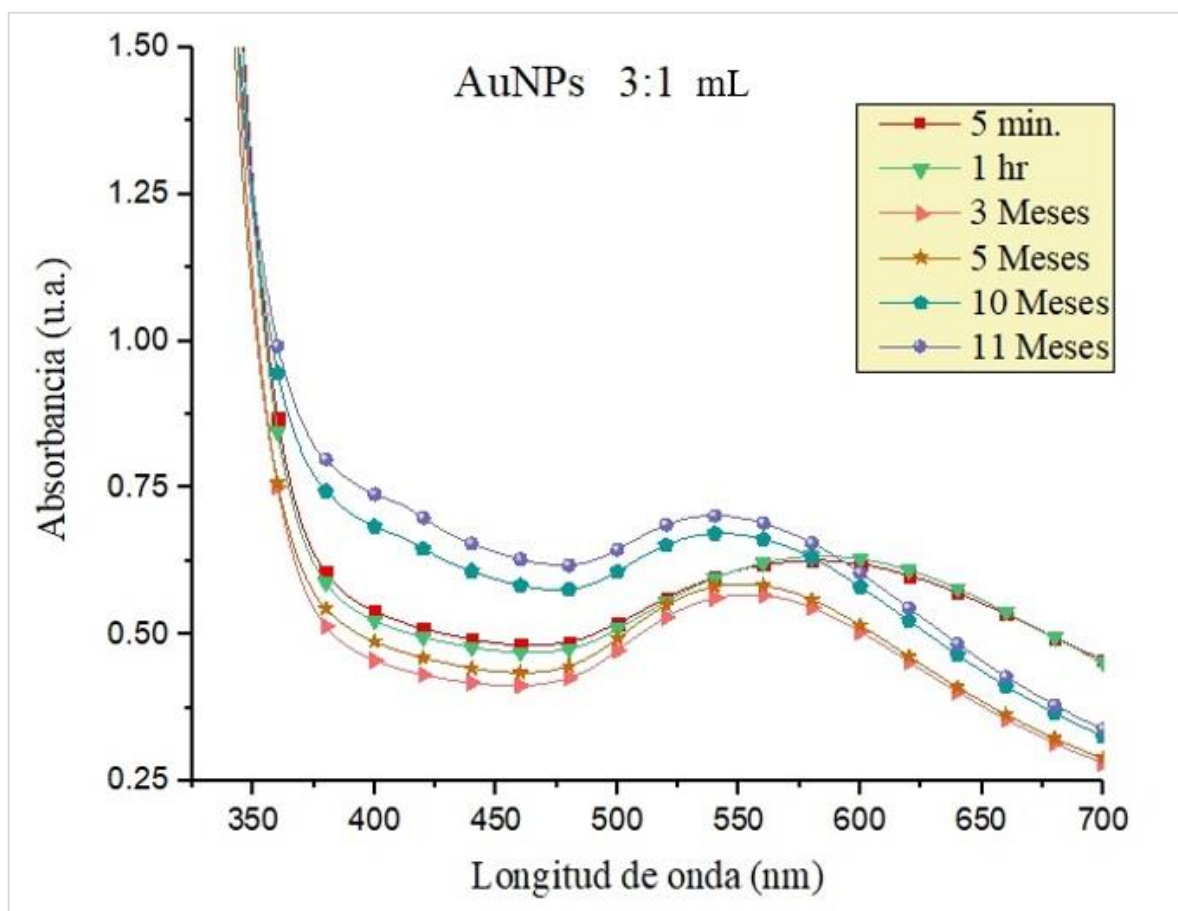
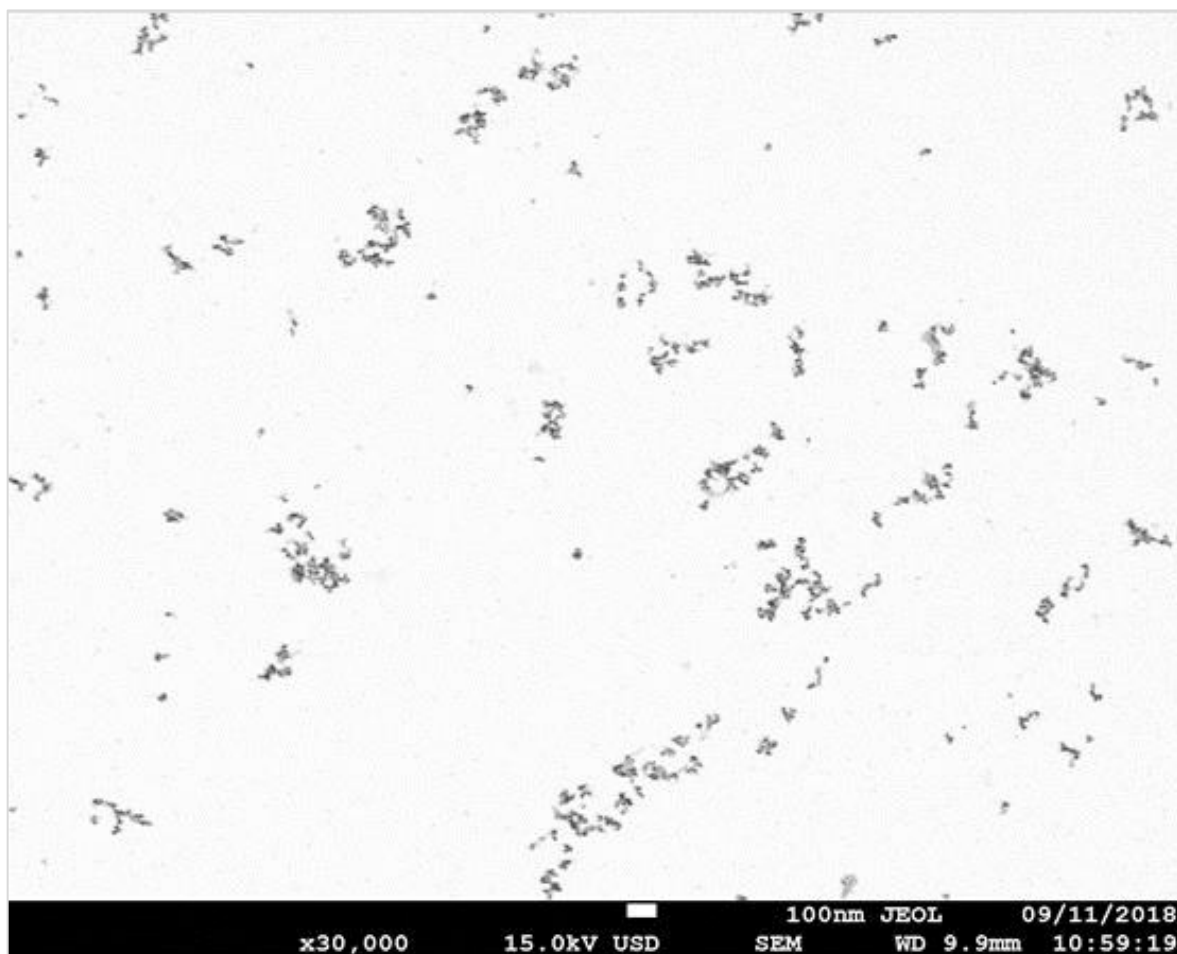


Figura 28. Espectros de absorción a diferentes tiempos de reacción para AuNPs sintetizadas a una proporción en volumen 3:1 mL.

### 3.4.2 FESEM

La microscopía electrónica de barrido de emisión de campo es una técnica que permite caracterizar a los nanomateriales de una forma diferente a la espectroscopia

UV-Vis ya que nos permite observar dos características fundamentales del material nanométrico, la forma y el tamaño. En el primer análisis por FESEM se pudo observar la distribución de tamaños de las nanoestructuras obtenidas (*Figura 29*), a una ampliación de 30,000X.



*Figura 29. Micrografía de AuNPs a 30,000 X (sin lavados).*

Al realizar un segundo análisis a mayor ampliación se pueden apreciar nanopartículas de forma esférica (*Figura 30*), así como la presencia de una fase orgánica que las mantiene unidas e impide determinar con claridad el tamaño de las AuNPs (*figura 30*), no obstante, el tamaño aproximado es de 11 nm.

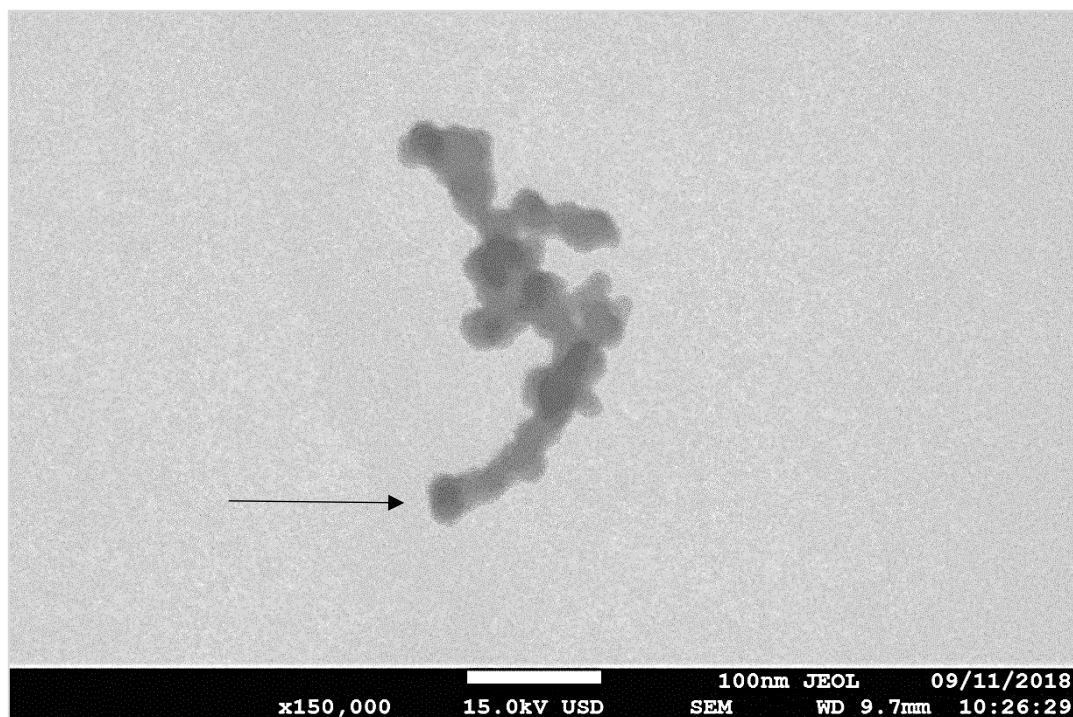


Figura 30. Micrografía de AuNPs a 150,000 X (sin lavados).

Con el análisis elemental por EDS pudo comprobarse la presencia de AuNPs, puesto que se observa una señal correspondiente al porcentaje de Au atómico en la muestra (35%), cabe destacar que las señales intensas de Cu corresponden a la rejilla utilizada en el análisis y la de carbono se atribuye a la fase orgánica presente en la muestra (Figura 31).

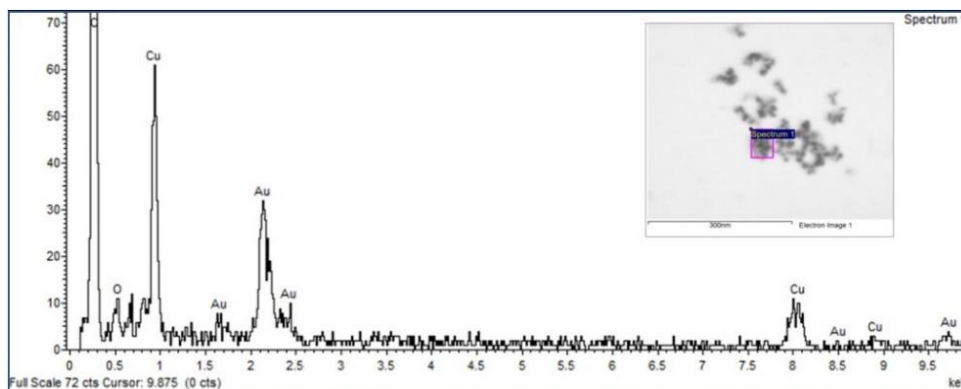


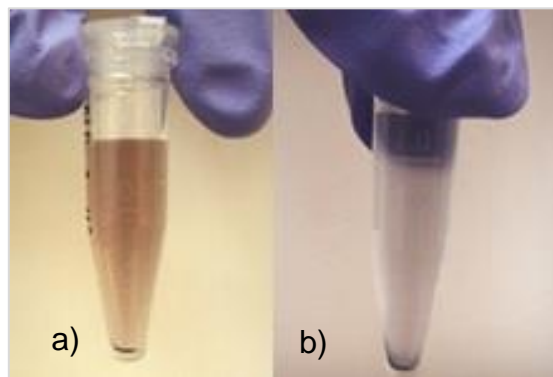
Figura 31. Análisis elemental por EDS muestra de AuNPs sin lavar.

Con el fin de hacer más visibles las AuNPs se hicieron 15 lavados con agua desionizada, en una centrifuga a 14 rpm durante 15 minutos para cada uno (*Figura 32*).



*Figura 32. Lavados para muestra 3:1 mL.*

Para el primer lavado se observó un ligero precipitado de las nanopartículas y la coloración purpura de la solución permaneció, sin embargo, al aumentar a el número de lavados (15 lavados) se observó mayor precipitación y una tonalidad purpura muy tenue (*Figura 33*).



*Figura 33. a) Lavado 1; b) Lavado 15.*

En la micrografía correspondiente al lavado número 10 y obtenida a una ampliación de 100,000X, se pudieron apreciar AuNPs de un tamaño aproximado de 4 nm y de forma esférica con una ligera separación entre ellas, sin embargo, aún sigue estando presente la fase orgánica que las mantiene aglomeradas (Figura 34).

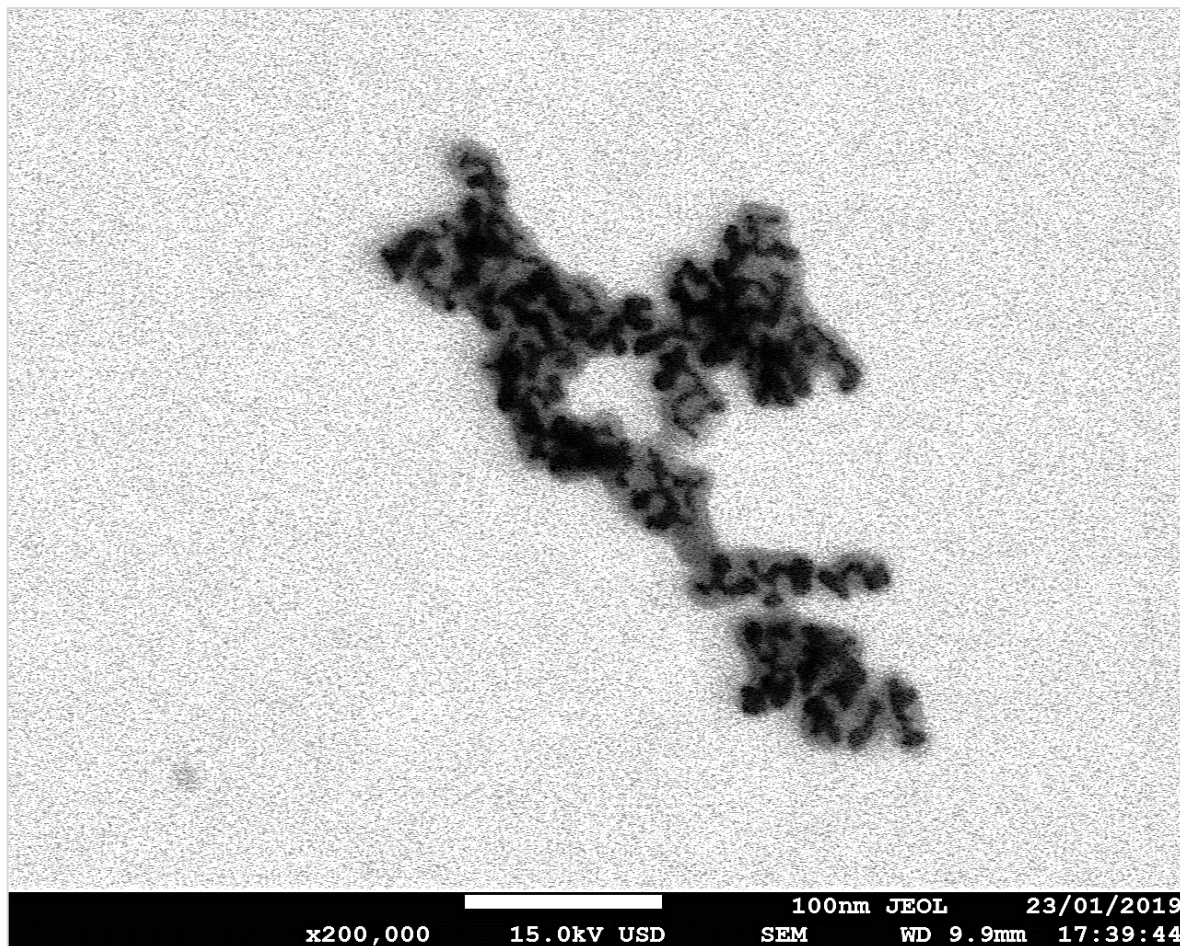
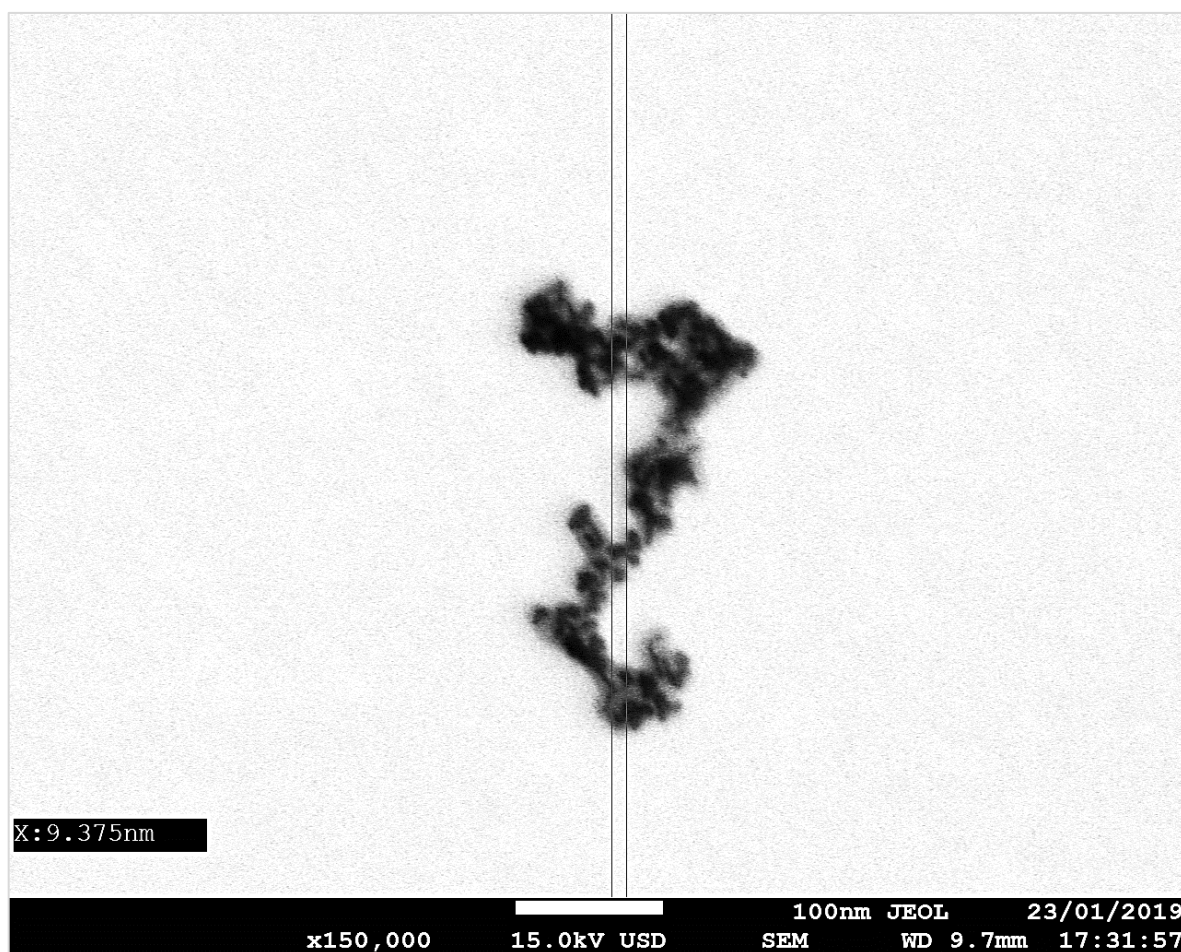


Figura 34. Micrografía de AuNPs a 200,000X (10 lavados)

Para el análisis del lavado número 15 (*Figura 35*), no se observan cambios significativos que permitan esclarecer un tamaño promedio, puesto que se pudieron apreciar tamaños de nanopartículas de 9 nm, por lo que es posible determinar que

existe una polidispersidad en tamaño, ya que en los diferentes análisis se observan nanopartículas con un tamaño entre 4-11 nm, mientras que la forma obtenida en las diversas micrografías coincide en que las AuNPs son de forma esférica.



*Figura 35. Micrografía de AuNPs a 150,000X (15 lavados).*

Cabe destacar que el hecho de que las AuNPs se observen aglomeradas, no necesariamente indica que las nanopartículas presentan inestabilidad, puesto que con el análisis por UV-Vis se puede demostrar que las AuNPs mantienen una estabilidad de hasta un año

## CONCLUSIONES

- Se logró sintetizar por mecano-síntesis la macromolécula *p*-DIDA, optimizando los tiempos de reacción.
- La espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier mostró la primera evidencia de que el compuesto se había formado al observarse bandas características correspondientes a los modos de vibración de los enlaces de la molécula, dicha evidencia fue confirmada por las técnicas de Resonancia magnética nuclear de protón (RMN <sup>1</sup> H) y de Espectrometría de Masas (MS).
- El electrolito sintetizado a partir de la macromolécula *p*-DIDA con grupos ácidos fue capaz de reducir iones Au<sup>3+</sup>, para la formación y estabilización de nanopartículas de oro, destacando el uso de química verde durante el proceso.
- Se puede afirmar que el electrolito sintetizado actúa como un buen agente estabilizante, ya que logró mantener estables las AuNPs en solución coloidal, durante periodos de tiempo cercanos a un año.
- A concentraciones mayores de electrolito se obtienen tiempos de estabilización más prolongados.
- El tamaño de las nanopartículas de oro no pudo definirse con claridad ya que se observó cierta aglomeración en las diferentes micrografías, sin embargo, el tamaño estimado oscila entre los 4-9 nm, además de ser de forma esférica.

## BIBLIOGRAFÍA

- Abril, N., Barcena, A., Fernandez, E., Galvan, A., Jorriñ, J., Peinado, J., Túnez, I. (13 de Noviembre de 2018). *Espectrofotetría: Espectros de absorción y cuantificación colorimétrica de biomoléculas*. Obtenido de Departamento de Bioquímica y Biología molecular: [https://www.uco.es/dptos/bioquimica-biol-mol/pdfs/08\\_ESPECTROFOTOMETRIA.pdf](https://www.uco.es/dptos/bioquimica-biol-mol/pdfs/08_ESPECTROFOTOMETRIA.pdf)
- Alonso, B., & Casado, C. (2016). *Dendrímeros: Macromoléculas versátiles con interés interdisciplinar*. Madrid: Universidad Autónoma de Madrid. Fundación General.
- Anastas, P., & Kirchhoff, M. (2002). Origins, Current Status, and Future Challenges of Green Chemistry. *Accounts Chemical Research*, 686-694.
- Cabildo, M., Cornago, P., Escolástico, C., Esteban, S., Farrán, A., Pérez, M., & Sanz, D. (2006). *Procesos orgánicos de bajo impacto ambiental. química verde*. Madrid: UNED.
- Caldera, M. (2015). "SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NUEVOS POLÍMEROS MULTIFUNCIONALES CON GRUPOS MESÓGENOS". Hidalgo: Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo.
- Cheng, Y., Samia, A., Meyers, J., Panagopoulos, I., & Burda, C. (2008). Highly Efficient Drug Delivery with Gold Nanoparticle Vectors for in Vivo Photodynamic Therapy of Cancer. *American Chemical Society*, 130(32), 10643-7.
- Ching-Ping, Y., Ya-ping, C., & Eamor, W. (2004). Thermal behavior of 1,4-bis(4-trimellitimidó-2-trifluoromethyl phenoxy)benzene (DIDA) solvated with polar organic solvents and properties of DIDA-based poly(amide-imide)s. *Polymer*, 5279-5293.

- Daniel, M., & Astruc, D. (2004). Gold nanoparticles: Assembly, supramolecular chemistry, quantum-size-related properties, and applications toward biology, catalysis, and nanotechnology. *American Chemical Society*, 297-326.
- Delgado, J., Bullón, J., & Salager, J. (2015). Aplicaciones de las Micro- y Nanotecnologías en la exploración y producción de Petróleo y Gas. En C. Velásquez, S. Koteich, & F. López, *Nanopartículas: Fundamentos y Aplicaciones* (págs. 155-182). Venezuela.
- Frens, G. (1973). Controlled Nucleation for the Regulation of the Particle Size in Monodisperse Gold Suspensions. *Nature Physical Science*, 20-22.
- García, J., Abellán, G., Carrillo, A., & Linares, N. (2006). *Nanomateriales para aplicaciones Avanzadas*. Granada: Universidad de Granada.
- Haiss, W., Thanh, N., Aveyard, J., & Fernig, D. (2007). Determination of size and concentration of gold nanoparticles from UV-Vis Spectra. *Analytical Chemistry*, 4215-4221.
- Hojjat Toiserkani, K. S. (2008). Synthesis and Characterization of New Soluble and Thermally Stable Poly(Amide-Imide)s Containing Pendent Benzimidazole Moieties. *Journal of Applied Polymer Science*, 185-192.
- Ipohorski, M., & Bozzano, P. (2013). Microscopía electrónica de barrido en la caracterización de materiales. *Ciencia e investigación*, 43-53.
- Irurzun, I., & Matteo, C. (1999). *CONFORMACIÓN DE POLIELECTROLITOS EN SOLUCIÓN*. Buenos Aires: Universidad de Buenos Aires, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales.
- Jenkins, A. K. (2009). Glosario de términos básicos en ciencia de los polímeros (Recomendaciones IUPAC 1996). *Química pura y aplicada*, 2287-2311.

- Kelly, K., Coronado, E., Zhao, L., & Schatz, G. (2003). The Optical Properties of Metal Nanoparticles: The Influence of Size, Shape, and Dielectric Environmet. *PHYSICAL CHEMISTRY*, 668-677.
- Koetz, J., & Kosmella, S. (2006). *Influence of Hydrophobically Modified Polyelectrolytes on Nanoparticle Synthesis in Self-Organized Systems and in Water*. Potsdam: Universität Potsdam.
- Kumar, S., Singh, D., Kumar, S., & Ullah, L. (2018). *Handbook of Materials Characterization*. Zuiza: Springer.
- Link, S., & El-Sayed, M. (1990). Size and temperature dependence of the plasmon absorption of colloid gold nanoparticles. *Journal of Physical Chemistry B.*, 4212-4217.
- Martinez, M. F., Zuñiga , E., & Sanchez, A. K. (2013). Método de síntesis de nanopartículas de plata. *Mundo Nano*, 101-108.
- Mendoza, G., & Rodriguez, J. L. (2007). La nanociencia y la nanotecnología: una. *Perfiles Latinoamericanos*, 161-186.
- Pasto, D., & Johnson, R. (2003). *Determinacion de estructuras organicas*. España: Reverte, S.A.
- Piqué, T., & Vazquez, A. (2012). Uso de Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR) en el estudio de la hidratación del cemento. *Investigacion y Desarrollo*, 62-71. Obtenido de Investigacion y Desarrollo.
- Requejo R, K. I. (2014). *SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE ORO CON QUITOSANA COMO AGENTE REDUCTOR Y ESTABILIZADOR*. Peru: PONTIFICIA UNIVERSIDAD CATÓLICA DEL PERÚ.
- Rico, A., & Vilchis, A. (Junio 2013). *"Modificacion del tamaño y de la forma de nanopartículas mono y bimetalicas de oro y plata inducida por laser,*

*obtenidas mediante un metodo biologico*". Toluca de Lerdo, Mexico: Universidad Autonoma del Estado de Mexico.

Rico, M. A. (2013). *Modificación del tamaño y de la forma de "Modificación del tamaño y de la forma de inducida por láser, obtenidas mediante un método biológico*. Mexico: Universidad Autonoma del Estado de Mexico.

Skoog, D., Holler, J., & Crouch, S. (2008). *Principios de análisis instrumental*. Cengage Learning.

Stuart J, T. F. (2013). Mechanochemistry: Fundamentals and applications in synthesis. *Chem Comm*, 334-348.

Susie Eustis, M. A.-S. (2006). Why gold nanoparticles are more precious than pretty gold: Noble metal surface plasmon resonance and its enhancement of the radiative and nonradiative properties of nanocrystals of different shapes. *Chemical Society Reviews*, 209-217.

Takeuchi, N. (2009). *Nanociencia y nanotecnología. La construcción de un mundo mejor átomo por átomo*. Mexico: Fondo de Cultura Económica.

Terapia Fotodinamica para el Cancer. (6 de Septiembre de 2011). *Instituto Nacional del Cancer*. Obtenido de <https://www.cancer.gov/espanol/cancer/tratamiento/tipos/cirugia/hoja-informativa-terapia-fotodinamica>

Thabet M., T. A. (2010). An evidence-based environmental perspective of manufactured silver nanoparticle in syntheses and applications: A systematic review and critical appraisal of peer-reviewed scientific papers. *Science of the Total Environment*, 999-1006.

Turkevich J, S. C. (1951). A STUDY OF THE NUCLEATION AND GROWTH PROCESSES IN THE SYNTHESIS OF COLLOIDAL GOLD. *Royal Society of Chemistry*, 55-75.

- Villarraga, G. F. (2013). *Síntesis de complejos y estabilización de nanopartículas de paladio con ligandos híbridos pirazólicos y carbenos N-Heterocíclicos y su aplicación en catalisis*. Barcelona: Universidad Autónoma de Barcelona.
- Yang, R.-S. a.-P. (1998). Alternate Poly(amide-imide)s Based on 1,4- and 1,3-Bis(4-trimellitimidio)benzene and Their Mixtures. *Journal of Polymer Research*, 233-241.
- Zanella, R. (2012). Metodologías para la síntesis de nanopartículas: controlando forma y tamaño. *Mundo Nano*, 69-81.
- Zhang, A.-Q., Cai, L.-J., Sui, L., Qian, D.-J., & Chen, M. (2013). Reducing Properties of Polymers in the Synthesis. *Polymer Reviews*, 240-276.
- Zhou J., R. J. (2009). Functionalized gold nanoparticles: synthesis, structure and colloidal stability. *Colloid magazine and the science of the interface*, 251-262.

## ANEXOS

El presente trabajo de tesis fue presentado en diferentes congresos, generando los siguientes reconocimientos.



Sociedad Mexicana de Ciencia  
y Tecnología de Superficies y Materiales A.C.



XI

International Conference  
on Surfaces, Materials  
and Vacuum 2018  
24 -28 September 2018, Riviera Maya, México

The Conference Organizing Committee certifies that

*Montserrat Rodriguez Villagomez, Miguel Angel Garcia Castro,  
Ana Maria Herrera Gonzalez, Ma. De Los Angeles Velasco  
Hernandez, Victor Eduardo Carreón Rodríguez*

presented the following poster contribution

168-BIO

**"MECHANOSYNTHESIS OF A DIMIDA-DIÁCIDA AND ITS  
APPLICATION IN NANOTECHNOLOGY"**

Dr. Gregorio Hernández Cocoltzi  
President SMCTSM



**El Comité del Congreso Nacional SPM 2018**

Otorga el Reconocimiento a la Presentación

*Mecanosíntesis de una diimida diácida y su aplicación en nanotecnología*

*Presentada por*

*Johana Lizbeth De La Trinidad Carreto, Monserrat Rodríguez Villagomez,  
Miguel Ángel García Castro, María De Los Ángeles Velasco Hernandez, Armando Niño Lozano,  
María Dolores Guevara Espinosa y Mariana Lopez Ortega*

Dr. José Bonilla Cruz  
Presidente de la SPM

Dra. Judith Percino Zacarías  
Co-organizador - BUAP

**14-18 de Octubre de 2018, Puebla, Puebla.**

**XXXI CONGRESO NACIONAL DE LA SOCIEDAD POLIMERICA DE MEXICO, A.C.**