



BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA

FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA

**“DETECCIÓN DE COLORANTE ROJO ALLURA MEDIANTE EL
EFECTO SERS UTILIZANDO NANOPARTÍCULAS DE ORO”**

TESIS

PARA OBTENER EL GRADO DE

INGENIERA QUÍMICA

PRESENTA

DAFNE JOCELYN CASTILLO MÉNDEZ

DIRECTORA DE TESIS

DRA. MARÍA DE LOURDES RUIZ PERALTA

CODIRECTOR DE TESIS

DR. EFRAIN RUBIO ROSAS



Autorización de Impresión de Tesis

Ingeniería Química (X)

Ingeniería Ambiental ()

Ingeniería en Alimentos ()

Ingeniería en Materiales ()

Matrícula: 201911271

Al C. Sustentante Dafne Jocelyn Castillo Méndez

De acuerdo a la presentación y revisión de la tesis:

Detección de colorante rojo allura mediante el efecto
SEBS utilizando nanopartículas de oro

se aprueba la impresión y empastado de la misma.

Jurado de examen profesional:

Presidente: Dr. José Humberto Camacho García ^{Firma}

Secretario: M. Carolina Osnaya Gamba

Vocal: Dra. Ma de Lourdes Ruiz Peralta

Dr. Efraim Rubio Rojas

Fecha de examen: 3 de noviembre de 2025 10:00 am

H. Puebla de Zaragoza a 17 de octubre de 2025.



Oficio No. FIQ/AC/043/2025
Asunto: Registro de Tema de Tesis.

C. DAFNE JOCELYN CASTILLO MÉNDEZ
PASANTE DE LA LICENCIATURA EN
INGENIERÍA QUÍMICA
P R E S E N T E:

Por medio del presente me permito informarle, de la aprobación del Registro de Tema de Tesis de la Licenciatura en Ingeniería Química cuyo título es el siguiente:

“Detección de colorante rojo allura mediante el efecto SERS utilizando nanopartículas de oro.”

Con el siguiente contenido:

INTRODUCCIÓN

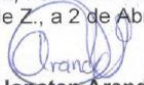
CAPÍTULO 1	ANTECEDENTES
CAPÍTULO 2	METODOLOGÍA
CAPÍTULO 3	RESULTADOS Y DISCUSIÓN

CONCLUSIONES
BIBLIOGRAFÍA

Directora de Tesis: Dra. María de Lourdes Ruíz Peralta.
Co-Director de Tesis: Dr. Efraín Rubio Rosas.

Lo cual me permito comunicarle para su conocimiento y fines consiguientes aclarando que la vigencia de este tema será **UNICAMENTE POR UN AÑO**

Atentamente
“Pensar Bien, Para Vivir Mejor”
H. Puebla de Z., a 2 de Abril de 2026


Dr. Rubén Jonatan Aranda García
Secretario Académico



C.c.p. Directora de Tesis: Dra. María de Lourdes Ruíz Peralta.
C.c.p. Co-Director de Tesis: Dr. Efraín Rubio Rosas.
C.c.p. Archivo.

Facultad
de Ingeniería
Química

Av. San Claudio s/n, Col. San
Manuel, Ciudad Universitaria,
Puebla, Pue. C.P. 72590
01 (222) 229 55 00
Exts. 7250 y 7251

Agradecimientos

Quiero aprovechar esta oportunidad para expresar mi más sincero agradecimiento a todas las personas e instituciones que me apoyaron y acompañaron durante la realización de esta tesis. Sin su ayuda, dedicación y confianza, este logro no hubiera sido posible.

En primer lugar, deseo expresar mi más profundo agradecimiento a Dios, quien ha sido mi fortaleza, guía y fuente de inspiración en cada etapa de este camino. Gracias por brindarme salud, paciencia, perseverancia y por concederme las oportunidades necesarias para alcanzar mis metas académicas y personales. Sin Su apoyo, este logro no habría sido posible.

A mis papás, mi mayor gratitud por su amor incondicional, su apoyo constante y su confianza en mí. Gracias por ser mi ejemplo de esfuerzo, dedicación y fe. Su sacrificio y respaldo han sido fundamentales para que pudiera seguir adelante en los momentos difíciles y celebrar los logros alcanzados. Este trabajo también es un reflejo de su entrega y sacrificio.

A mis asesores, la Dra. María de Lourdes Ruiz Peralta y al Dr. Efraín Rubio Rosas, por su invaluable apoyo, orientación y dedicación a lo largo de todo el proceso de elaboración de esta tesis. Su experiencia, conocimientos y constante disposición para ofrecer retroalimentación constructiva fueron fundamentales para que pudiera superar los retos que surgieron durante mi investigación.

A la M.I Carolina Osnaya Gamboa y al Dr. José Humberto Camacho García por su tiempo, dedicación y valiosos aportes durante la evaluación de mi tesis. Su participación fue fundamental para enriquecer este trabajo a través de sus observaciones, comentarios y sugerencias, los cuales me permitieron perfeccionar y fortalecer la calidad de mi investigación.

Finalmente, al Laboratorio Central del Instituto de Física “Dra. Laura Elvira Serrano de La Rosa” – IFUAP, por brindarme el espacio y las facilidades necesarias para la realización de las caracterizaciones de absorbancia y espectroscopía Raman. La disponibilidad del equipo, la orientación y el apoyo técnico de los responsables de dicho laboratorio fueron fundamentales para la ejecución de estos experimentos, que constituyen una parte esencial de mi trabajo de investigación.

Índice de tablas

Tabla 1.	Acuerdo del aditivo rojo 40 en alimentos por COFEPRIS [37].	19
Tabla 2.	Colorantes certificados por la FDA [41].	20
Tabla 3.	Colorantes certificados por la EFSA [44].	21
Tabla 4.	Condiciones de crecimiento de nanoestrellas [Fuente propia].	32
Tabla 5.	Bandas características de espectroscopía infrarroja.	67

Índice de figuras

Figura 1.	Estructura molecular colorante azoico naranja de metilo [30].	17
Figura 2.	Estructura molecular colorante E-129 [31].	18
Figura 3.	Clasificación nanomateriales 0D, 1D, 2D y 3D [49].	22
Figura 4.	Resonancia de plasmón superficial [58].	23
Figura 5.	Plasmón Superficial Localizado [60].	24
Figura 6.	(a-f) Imágenes TEM de (AuNp's): a) cuasi-esferas, b) nanovarillas, c) Nanomancuernas, d) nanoprismas triangulares, e) nanohilos ultrafinos, f) nanoestrellas; (g-h) Imágenes SEM de AuNPs: g) nanodendritas, h) nanocubos [73].	25
Figura 7.	TEM nanoesferas de oro [77].	26
Figura 8.	Imágenes típicas TEM de nanoestrellas de oro, a) reducción por hidroxilamina en presencia de Ag, b) reducción con PVP/DMF, c) uso de HEPES como agente reductor y d) reducción por ácido ascórbico en presencia de PVP [79].	26
Figura 9.	Método de síntesis de nanomateriales [88].	29
Figura 10.	Esquema síntesis de semillas de oro [Fuente propia].	31
Figura 11.	Proceso del crecimiento de nanoestrellas de oro. a) 20ml de tritón x-100, b) adición de H ₂ AuCl ₄ , c) adición de AgNO ₃ , d) adición de semillas de oro [Fuente propia].	32
Figura 12.	nanoestrellas de oro [Fuente propia].	32
Figura 13.	Esquema formación de espejos [Fuente propia].	33
Figura 14.	Muestras de espejos de oro: a) M1, b) M3, c) M4 [Fuente propia].	33
Figura 15.	Muestras de soluciones rojo allura [Fuente propia].	34
Figura 16.	Muestras de soluciones preparadas de: a) bebida de fresa, b) botana de maíz [Fuente propia].	34
Figura 17.	Muestras espejos de oro: a) M1, b) M3, c) M4 y d) bebida de fresa y botana de maíz [Fuente propia].	35

Figura 18. Esquema de formación de semillas de oro [Fuente propia].	38
Figura 19. Esquema de crecimiento de nanoestrellas de oro [Fuente propia].	39
Figura 20. Imágenes SEM de nanopartículas de oro, con variación en concentración de AgNO ₃ : (a,b) M1(45 μM de AgNO ₃), (c,d) M3(60 μM de AgNO ₃) y (e,f) M4 (100 μM de AgNO ₃) [Fuente propia].	40
Figura 21. Histograma de distribución de tamaño de nanopartículas de oro: a) M1(45 μM de AgNO ₃), b) M3(60 μM de AgNO ₃) y c) M4 (100 μM de AgNO ₃) [Fuente propia].	41
Figura 22. Esquema de nucleación y crecimiento de nanoestrellas de oro. [Fuente propia]	41
Figura 23. Imágenes TEM de nanopartículas de oro, con variación en concentración de AgNO ₃ : (a,b) M1 a 45μM de AgNO ₃ , (c,d) M3 a 60μM de AgNO ₃ , (e,f) M4 a 100μM de AgNO ₃ [Fuente propia].	44
Figura 24. Espectro de absorbancia de las AuNp's: a) semillas, b) M1, c) M3, d) M4 [Fuente propia].	46
Figura 25. Espectro de absorbancia del colorante alimenticio Rojo Allura [Fuente propia].	47
Figura 26. Espectro de absorción a diferentes concentraciones de rojo allura.	47
Figura 27. Ajuste lineal curva de calibración a diferentes concentraciones del colorante rojo allura.	48
Figura 28. Espectro de infrarrojo Rojo Allura [Fuente propia].	49
Figura 29. Espectro de infrarrojo papel aluminio comercial [Fuente propia].	50
Figura 30. Espectro de infrarrojo 20ppm colorante allura [Fuente propia].	51
Figura 31. Espectro de infrarrojo M1-D [Fuente propia].	51
Figura 32. Espectro de infrarrojo cloro fenol: a) cloro fenol con nanopartículas de oro M1(45μM de AgNO ₃), b) cloro fenol con nanopartículas de oro M3(60μM de AgNO ₃) y c) cloro fenol con nanopartículas de oro M4(100μM de AgNO ₃) [Fuente propia].	52
Figura 33. Espectro Micro Raman del clorofenol en solido granular [Fuente propia].	53
Figura 34. Espectro Micro Raman del clorofenol con AuNp's: a) M1(45μM de AgNO ₃), b) M3(60μM de AgNO ₃), c) M4(100μM de AgNO ₃) [Fuente propia].	54
Figura 35. Espectro Micro Raman colorante rojo allura [Fuente propia].	55
Figura 36. Espectro Micro Raman de la botana de maíz [Fuente propia].	55
Figura 37. Espectro Micro Raman: a) M1, b) M3, c) M4 [Fuente propia].	56

Figura 38. Espectro Micro Raman: a) bebida de fresa, b) botana de maíz [Fuente propia].	57
Figura 39. Esquema de equipo SEM [118].	60
Figura 40. Esquema de volumen de interacción electrónica [121].	61
Figura 41. Imagen SEM. a) nanocompositos de plata, b) partículas de silicio con partículas de Au [123,124].	61
Figura 42. Esquema microscopio electrónico de transmisión [127].	62
Figura 43. NPs de plata, diferentes morfologías: a) varillas y esféricas; b) cubos, triángulos y varillas; c) poliedrales; d) láminas [129].	63
Figura 44. Estructura general de un espectrofotómetro UV-Vis [131].	64
Figura 45. Ilustración Ley de Beer-Lambert [134].	65
Figura 46. Rango espectral del UV-Vis [135].	65
Figura 47. Ejemplificación de espectro de nanopartículas esféricas. Banda de absorción alrededor de 520nm con un color de origen rojo [137].	65
Figura 48. Esquema espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier [140].	66
Figura 49. Esquema microscopio Raman [144].	69
Figura 50. Ilustración esquemática dispersión Raman [146].	69
Figura 51. Esquema Efecto SERS [149].	70

Índice

Resumen	10
Introducción	10
Capítulo I	13
Antecedentes	13
1.1 Industria alimentaria	14
1.2 Colorantes	15
1.2.1 Colorantes naturales	16
1.2.2 Colorantes artificiales	16
1.2.3 Colorantes azoicos y no azoicos	17
1.2.3.1 Colorante Allura Red AC	18
1.3 Regulación y Normativas	19
1.4 Nanomateriales	21
1.4.1 Nanopartículas metálicas	22
1.4.2 Resonancia plasmónica Superficial	23
1.4.3 Nanopartículas de oro (AuNp's)	24
1.4.3.1 Nanoesferas de oro	25
1.4.3.2 Nanoestrellas de oro (AuNs)	26
1.4.4 Aplicaciones de nanopartículas de oro en detecciones de diversas moléculas 26	26
Capitulo II	28
Metodología	28
2.1 Métodos químicos para la síntesis de nanopartículas metálicas ..	29
2.1.1 Top – down	29
2.1.2 Bottom – Up	29
2.1.2.1 Método coloidal	29
2.1.3 Método Turkevich	29
2.1.4 Método Brust	30
2.1.5 Método Martin	30
2.2 Reactivos	30
2.3 Síntesis de semillas de oro	30
2.4 Síntesis de nanoestrellas de oro	31

2.5	Fabricación de espejos	32
2.6	Detección de rojo allura	33
2.7	Técnicas de caracterización	35
2.7.1	Microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés). 35	35
2.7.2	Microscopía electrónica de transmisión (TEM, por sus siglas en inglés). 35	35
2.7.3	Espectroscopía UV-Vis.....	36
2.7.4	Microscopía micro-Raman.	36
2.7.5	Espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR, por sus siglas en inglés).	36
	Capítulo III.....	37
	Resultados y discusión	37
3.1	Microscopía electrónica de barrido (SEM)	38
3.2	Microscopía electrónica de transmisión (TEM)	43
3.3	Absorbancia ultravioleta visible (UV-Vis).....	45
3.4	Resultados de Espectroscopía de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR).....	49
3.5	Espectroscopía Micro-Raman	53
	Conclusiones	59
	Anexo 1. Técnicas de caracterización de materiales	60
A.1.1	Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	60
A.1.2	Microscopía electrónica de transmisión (TEM).....	62
A.1.3	Espectroscopía UV-Vis.....	64
A.1.4	Espectroscopía de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR)	66
A.1.5	Espectroscopía Micro-Raman.....	69
A.1.6	Efecto SERS	70
	Referencias.....	71

Resumen

Esta tesis presenta el desarrollo de un método para la detección del colorante Allura mediante la técnica de espectroscopía de resonancia superficial de Raman (SERS) empleando nanopartículas de oro como sustratos. La detección del colorante fue diseñada con el objetivo de aplicarse en la industria alimentaria, permitiendo identificar y cuantificar de manera sensible y específica la presencia de Allura en productos alimenticios. La utilización de nanopartículas de oro potenció la señal Raman, logrando una detección más eficiente y con alta sensibilidad. Los resultados demuestran que esta metodología puede ser una herramienta efectiva para el control de calidad y la vigilancia de aditivos en alimentos, contribuyendo a mejorar la seguridad alimentaria.

Introducción

En la actualidad, la industria alimentaria tiene un gran impacto económico mundialmente por lo que se enfrenta a una mayor inspección por parte de los consumidores, quienes demandan productos más seguros y saludables. Uno de los aspectos más analizados en este contexto es el uso de los colorantes artificiales, que se han convertido en componentes esenciales en una amplia variedad de productos. Entre estos, el colorante rojo 40, conocido químicamente como Allura Red AC, destaca por su amplia aplicación en la industria desde bebidas, caramelos, botanas, productos lácteos y procesados. Su capacidad para proporcionar un color brillante y atractivo ha llevado a su uso, sin embargo, ha desarrollado preocupaciones sobre su seguridad y efectos en la salud.

En este sentido, la detección del colorante en alimentos es importante, empleando las técnicas espectroscópicas como la espectroscopía Raman brindando una alternativa para la identificación y cuantificación de colorantes con matrices complejas. Además, la espectroscopía Raman es una técnica no destructiva, puede ser aplicada en muestras en estado sólido o líquido convirtiéndose en una herramienta versátil contribuyendo a garantizar la calidad y seguridad de los productos alimenticios.

La espectroscopía Raman permite la detección de moléculas a bajas concentraciones, pero en algunos casos la identificación de éstas es compleja debido a una señal pobre, sin embargo, el efecto SERS permite un incremento en la intensidad de las bandas características de las moléculas a identificar. Para generar el efecto SERS es necesario una superficie metálica, por lo que la aplicación de nanopartículas metálicas ha sido reportada como una alternativa viable.

Por lo tanto, en este trabajo de investigación se sintetizaron nanopartículas de oro (AuNp's) mediante el método químico asistido por semilla con control de tamaño y morfología de estrella, denominadas como nanoestrellas de oro (AuNs). La caracterización de las nanopartículas se realizó mediante técnicas como la microscopía electrónica de barrido (SEM), microscopía electrónica de transmisión (TEM),

espectroscopía UV-Vis, espectroscopía micro-Raman y la espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR), lo que permitió obtener información detallada sobre su morfología, tamaño, propiedades ópticas e identificar los grupos funcionales presentes.

Las nanopartículas de oro sintetizadas a diferentes concentraciones M1(45 μM de AgNO_3), M3(60 μM de AgNO_3) y M4 (100 μM de AgNO_3) presentan un tamaño promedio de 43 nm, lo cual es esencial para la detección de compuestos orgánicos debido a su capacidad de interacción con la luz. El análisis por espectroscopía UV-Vis de las nanopartículas revela bandas alrededor de 600 y 1000 nm y para el colorante allura revela una fuerte resonancia plasmónica en el rango de 534 nm.

En la espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) se identificaron bandas características del rojo allura en las diferentes zonas de vibraciones 3500 a 3000, 1620 a 1400, 1300 a 1000 cm^{-1} asignan a los grupos funcionales sulfatos ($-\text{SO}_3^-$), Las bandas presentes en los 900 a 500 cm^{-1} correspondientes a la flexión de grupos aromáticos (C-H). También, se observan bandas características de los precursores utilizados en la síntesis de las nanoestrellas de oro (AuNs) en un rango vibracional de los 3000 a 2800 cm^{-1} representando bandas de estiramiento de (C-H), en los 3600 cm^{-1} representa grupos hidroxilos (O-H), en los 1200 a 1000 cm^{-1} representando grupos (C-O) característicos del Triton x-100 y una banda vibracional en 1700 cm^{-1} representando el grupo (C=O) del ácido ascórbico.

La interacción entre las nanopartículas de oro analizada mediante espectroscopía Raman mostró un aumento significativo en la sensibilidad gracias al efecto SERS, mostrando bandas vibraciones más claras e intensificadas que indican la presencia del colorante en 1226, 1410, 1496, 1126, 1580, 472 y 1182 cm^{-1} y grupos funcionales específicos como enlaces, ($-\text{CH}_3$), (C-H), (S-O) respectivamente. Además, también fue posible identificar la presencia de clorofenol a baja concentración.

Objetivo general

- Detectar el colorante rojo allura Red AC mediante la espectroscopía Raman y el efecto SERS utilizando nanoestrellas de oro.

Objetivos específicos

- Sintetizar nanopartículas de oro con control de morfología por el método químico.
- Caracterización morfológica de las nanopartículas de oro por microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés)
- Aplicar las nanopartículas de oro previamente sintetizadas en la detección del rojo allura.

Hipótesis

La síntesis de nanoestrellas de oro (AuNs) depositadas en una superficie generará efecto SERS con un alto factor de realce, permitiendo la detección del colorante Rojo Allura AC en matrices alimentarias, debido a la localización del campo electromagnético en las puntas de las nanoestrellas y su alta afinidad por el grupo azo (-N=N-) de la molécula.

Capítulo I

Antecedentes

1.1 Industria alimentaria

La industria alimentaria es un sector con gran importancia a nivel mundial. Su evolución ha ido influyendo en los hábitos de consumo humano transformando sociedades, culturas y economía. Desde la recolección y caza en épocas prehistóricas hasta innovadores tecnológicos del siglo XXI, este sector ha experimentado cambios significativos permitiendo desde la producción hasta la distribución y consumo de alimentos de una manera más eficiente y accesible.

El siglo XIX, marcado por la llegada de la Revolución Industrial, representó un cambio significativo en la industria alimentaria. La introducción de nuevas maquinarias y avances tecnológicos permitió un incremento exponencial en la producción de alimentos. Innovaciones como las máquinas de vapor facilitaron la distribución de productos a distintas regiones, ampliando el acceso de una mayor variedad de alimentos en distintas partes del mundo [1].

El siglo XX, hubo un aumento en las cadenas de suministro internacionales facilitando el acceso a una amplia variedad de alimentos a nivel global. Los consumidores ahora podían disfrutar de frutas, verduras y otros productos contribuyendo al proceso de globalización alimentaria [2,3]. Paralelamente, surgieron preocupaciones respecto a la calidad de los alimentos y la conservación de ellos lo que condujo a la utilización de los aditivos alimentarios [4].

En la actualidad, la industria alimentaria enfrenta retos significativos. La población mundialmente se proyecta que alcanzará 9.7 mil millones para el 2050, lo que requiere de un aumento del 70% en la producción de alimentos para satisfacer las necesidades. Este crecimiento poblacional se produce en un contexto de cambio climático, donde la agricultura se ve afectada por diversos fenómenos y la disponibilidad de que sean utilizados los recursos naturales cada vez se reduce [5].

A su vez, los consumidores son cada vez más conscientes de la importancia de la sostenibilidad y la salud en sus elecciones alimentarias, lo que se enfrenta a una serie de retos en la producción de alimentos saludables que satisfagan las necesidades de la población.

La innovación tecnológica juega un papel crucial. Están comenzando a transformar la forma en la que se produce, procesa y distribuyen los alimentos. Estos avances ofrecen oportunidades para mejorar la seguridad alimentaria, minimizar el desperdicio de alimentos y adaptar la producción a las necesidades de los consumidores [6].

En nuestro país, el panorama del consumo de alimentos ha evolucionado llevando a un mayor consumo de alimentos procesados, en lo que los colorantes tienen un rol esencial, desempeñando la atracción de consumidores gracias al color y atractivo visual que brindan. Estos colorantes, tanto naturales como artificiales se han vuelto

omnipresente en una amplia variedad de alimentos que va desde cereales, botanas, bebidas, postres, productos lácteos, derivados cárnicos [7].

En México, a inicios de la década de los noventa, se detectó la presencia de alimentos industrializados. Hoy en día el consumo de estos alimentos no solo refleja gustos y preferencias si no también el acceso a unos alimentos saludables. Sin embargo, el uso de los colorantes en estos alimentos ha generado preocupaciones relacionadas con posibles riesgos para la salud [8].

1.2 Colorantes

Los aditivos alimentarios son aquellas sustancias que se agregan a un producto para mejorar sus propiedades, rendimiento y funcionalidad. Pueden ser saborizantes, colorantes, aromatizantes o conservadores. Estas sustancias pueden ser químicas, biológicas o físicas y son utilizadas en una amplia variedad de industrias, como alimentaria, textil, farmacéutica, cosmética, plástica entre otras [9,10].

Los colorantes son fundamentales en la industria alimenticia, se añaden a los alimentos con el propósito de reforzar las características de los productos. Entre estas propiedades se encuentra que pueden optimizar el sabor, textura, color y apariencia lo que permite que sean agradables para el consumidor. Además, estos aditivos ayudan en la conservación de los alimentos, prolongando su vida útil y asegurando que se mantengan frescos y seguros para su consumo. [11]

El uso de colorantes viene desde las primeras civilizaciones, cuando los humanos comenzaron a utilizar plantas y minerales para teñir ropa, pieles y objetos, como la planta índigo para producir un intenso color azul. En la antigua Grecia y Roma, se utilizaban plantas como la rubia para producir un rojo intenso [12].

Los colorantes alimentarios son clasificados en naturales, derivados de fuentes vegetales o pueden ser de naturaleza sintética, creados a través de procesos químicos en laboratorios. [13]

En la edad media, la producción de colorantes se convirtió en una pauta importante, donde se utilizaban plantas como la púrpura para producir un color púrpura. En un inicio, los colores elegidos eran el amarillo y el verde, pero en los siglos posteriores la gama de colores era bastante extensa, especialmente para aquellos que podían permitirse especies elegantes, extrayendo los colorantes de origen vegetal, frutas o flores. Sin embargo, la demanda de colorantes era tan alta que se necesitaba una gran cantidad de plantas y minerales, lo que llevo a la explotación de las fuentes naturales [14].

A principios del siglo XIX, con el avance de la química, los alimentos eran pigmentados con cromato de plomo, sulfito de mercurio, arseniato de cobre. Algunos fueron prohibidos en 1887 con la primera ley de los colorantes [15]. La primera ley

alemana de 1887 estipula la ausencia de minerales peligrosos como el arsénico, cobre, plomo, mercurio, zinc en los alimentos, mejorando los análisis químicos en el siglo XX para identificar las características tóxicas de las sustancias añadidas a los alimentos [16].

A mediados del siglo XX, surgieron los colorantes sintéticos descubiertos por químicos ingleses y franceses producto de un accidente de sinterización [17].

1.2.1 Colorantes naturales

Los primeros rastros de colorantes naturales se encontraron en China en el año 2600 A.C., Egipto en la tumba del Rey Tutankhamon se encontraron pigmentos de colores. Estos colorantes eran extraídos de minerales y plantas como valor estético inclusive para rituales y ceremonias. Derivado de Plantas de partes como las raíces, hojas, flores y frutos. En los organismos de animales se extraen de insectos, moluscos y en los minerales como el óxido de hierro obteniendo colores rojizos, amarillos y negros [18,19].

1.2.2 Colorantes artificiales

Los colorantes artificiales son sustancias sintetizadas de manera química para dar color a alimentos, bebidas y otros productos, obtenidos de una manera rápida y económica, sin embargo, su uso puede generar preocupaciones sobre la salud.

Estos colorantes generalmente poseen una estructura química que incluye grupos funcionales denominados “cromóforos”, responsables de la absorción de la luz visibles y por lo tanto del color de la sustancia. Este grupo funcional se puede clasificar en: dobles y triples enlaces C-C, anillos aromáticos, grupos carbonilos. El sustituyente de este grupo son los auxocromos encargados de alterar los valores de las longitudes de onda en las que se lleva la absorción de luz [20].

El primer colorante sintético surgió en 1856 por el británico William Henry Perkin, de una manera accidental, tratando de sintetizar la quinina, consiguiendo un color purpura claro que lleva por nombre mauveína, marcando un inicio para la preparación de los colorantes. En 1859, fue descubierto la fuchsina dando un color rojizo, por Emmanuel Verguin [21].

Durante el siglo XIX, surgieron nuevos colorantes sintéticos, entre ellos la anilina amarilla, introducido en 1869. En el siglo XX se introdujeron los que se unen químicamente a las fibras, brindando una mayor durabilidad y resistencia [22].

En 1863, se sintetizó el primer tinte rojo conocido como alizarina por el químico francés François-Emmanuel Verguin, a finales del siglo XIX se establecieron tintes en industria nivel mundial, sus investigaciones llevaron a un desarrollo sistemático de tintes con mayor estabilidad, solidez del color y variedad [23].

En 1880, se comenzaron a utilizar colorantes sintéticos en industria alimentaria, especialmente con colorantes amarillos en la elaboración de mantequilla y productos lácteos [24].

A partir de entonces, el uso de los colorantes sintéticos en la industria tuvo un impacto significativo extendiéndose rápidamente y en la actualidad se utilizan en una amplia gama de productos desde bebidas, reposterías hasta productos cárnicos y lácteos [25].

1.2.3 Colorantes azoicos y no azoicos

En la segunda mitad del siglo XIX, fueron descubiertos los colorantes azoicos utilizados para dar coloración mostrando un aspecto apetecible y de calidad a productos alimenticios y textiles [26].

Los colorantes azoicos son colorantes sintéticos caracterizados por un grupo funcional azo (-N=N-) en su estructura molecular (Figura 1). Utilizados ampliamente en industria alimentaria, textil y cosmética, característicos por brindar una intensidad de color a una variedad de productos, estabilidad, solubilidad y bajo costo [27].

La mayoría de estos colorantes son sintetizados por una reacción de diazotización de una amina primaria aromática con nucleófilos ricos en electrones como amino e hidroxilo. Esta reacción es la conversión de una amina mediante la reacción con nitrito de sodio en presencia de un ácido, por lo general HCl [28].

Alrededor del 70% de la producción de colorantes sintéticos corresponde a los colorantes azoicos, utilizados en diversas industrias debido a sus propiedades interesantes como la tonalidad brillante, costo bajo y fabricación fácil. Sin embargo, ha generado una creciente preocupación por el impacto a la salud en concentraciones elevadas, dependiendo del colorante la ingesta diaria permitida va desde 0.1mg/kg de peso hasta 7.5 mg/kg de peso sin ninguna afectación a la salud [29].

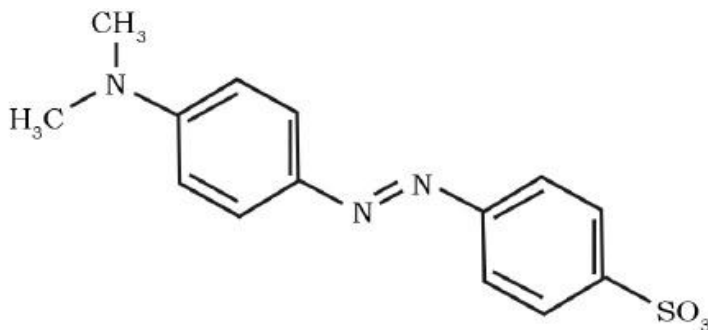


Figura 1. Estructura molecular colorante azoico naranja de metilo [30].

En la figura 1 podemos observar la ejemplificación de un colorante azoico “naranja de metilo”, su fórmula química es $C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$, la molécula contiene un grupo azo (-N=N-) encargado de brindarle un color naranja que conecta a dos anillos bencénicos, con un grupo sulfonato (-SO₃Na) este grupo confiere la solubilidad en agua.

1.2.3.1 Colorante Allura Red AC

El rojo 40, colorante E-129 o conocido químicamente como rojo allura con fórmula química $C_{18}H_{14}N_2Na_2O_8S_2$, tiene propiedades ácidas y una estructura aromática constituida por tres anillos bencénicos (Figura 2).

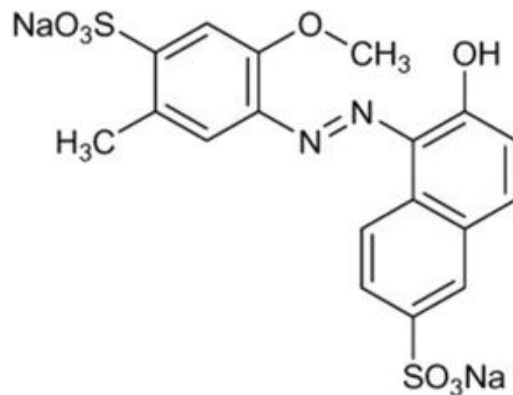


Figura 2. Estructura molecular colorante E-129 [31].

Es un colorante sintético clasificado como azoico, soluble en agua y con una excelente estabilidad, autorizado para industrias alimentarias, cosméticos y fármacos [32]. Introducido en 1970, derivado del petróleo, ha sido ampliamente utilizado en la industria alimentaria en producciones que van desde repostería, dulces, bebidas, cereales y productos lácteos [33].

A lo largo de su uso a presentado diversas controversias relacionadas con su seguridad y los efectos en la salud como alergias, intolerancias, posibles efectos cancerígenos, disminución en el microbiota intestinal, hipersensibilidad y trastorno por déficit de atención con hiperactividad [34,35].

El rojo 40 ha sido aprobado en diversos usos industriales, con una ingesta diaria de 7mg/kg de peso, por la Administración de Alimentos y Medicamentos (FDA, por sus siglas en inglés), Autoridad Europea de Seguridad Alimentaria (EFSA, por sus siglas en inglés) y la Comisión Federal para la Protección contra Riesgos Sanitarios (COFEPRIS) [36].

Tabla 1. Acuerdo del aditivo rojo 40 en alimentos por COFEPRIS [37].

Categoría de alimento	Límite máximo	Observaciones
Dulces a base de leche.	300 mg/kg	Sin comentarios
Leche saborizada	140 mg/kg	Sin comentarios
Producto lácteo combinado saborizado	140 mg/kg	Sin comentarios
Leche Condensada Azucarada.	300 mg/kg	Sin comentarios
Fórmula láctea saborizada	140 mg/kg	Sin comentarios
Productos cárnicos secos, desecados	100 mg/kg	Sin comentarios
Licores	200 mg/L	Sin comentarios
Bebidas alcohólicas preparadas y cocteles	200 mg/L	Sin comentarios
Bebidas saborizadas no alcohólicas congeladas.	300 mg/L	Sin comentarios
Alimentos preparados a base de cereales, de semillas comestibles, de harinas sémolas o semolinas, o sus mezclas.	500 mg/kg	Sin comentarios
Suplementos alimenticios	300 mg/kg	En producto listo para consumo

1.3 Regulación y Normativas

Los aditivos están aprobados y regulados por diferentes administraciones, dentro de estas se encuentra la FDA, EFSA, COFEPRIS, FAO / OMS y el CODEX alimentarius.

CODEX ALIMENTARIUS (Normas internacionales de los alimentos FAO / OMS). Adoptado en 1963, establecida por la Organización Mundial de la Salud (OMS) y la Organización de las naciones unidas para la Alimentación y la Agricultura, es un conjunto de normas encargada de proteger y asegurar la salud de los consumidores, contemplando los aditivos alimentarios permitidos y mencionando la ingesta diaria de estos (IDA) [38].

En México, el uso de aditivos en la industria alimentaria está regulado por COFEPRIS (Comisión Federal para la Protección contra Riesgos Sanitarios). Todos los aditivos deben someterse a procesos de análisis, inspección y aprobación antes de su

utilización en los productos. Además, advierte que el consumo excesivo de ciertos aditivos puede provocar reacciones alérgicas y otros efectos adversos en la salud [39].

La FDA (Administración de Alimentos y Medicamentos), creada en 1906 en Estados Unidos, es responsable de garantizar la protección y seguridad de una amplia variedad de productos. Entre sus funciones, regula y aprueba los aditivos alimentarios, para lo cual debe realizar estudios exhaustivos sobre su composición química, propiedades fisicoquímicas, toxicidad y los posibles efectos biológicos que puedan tener en la salud. Cada colorante tiene un número y nombre que son asignados para la identificación de la industria en la cual es aplicada, alimentos, fármacos y cosméticos (FD&C, por sus siglas en inglés) [40].

La FDA ha aprobado nueve colorantes certificados como seguros para la industria alimenticia.

Tabla 2. Colorantes certificados por la FDA [41].

Colorante	Código FD&C	Ingesta diaria aceptable
Azul n°1	FD&C Azul n°1	12 mg/kg de peso corporal
Azul n°2	FD&C Azul n°2	0.5 mg/kg de peso corporal
Verde n°3	FD&C verde n°3	0.5 mg/kg de peso corporal
Naranja B	Naranja B	4 mg/kg de peso corporal
Rojo cítrico n°2	Rojo cítrico n°2	No establecido
Rojo n°40	FD&C Rojo n°40	7 mg/kg de peso corporal
Amarillo n°5	FD&C Amarillo n°5	5 mg/kg de peso corporal
Amarillo n°6	FD&C Amarillo n°6	3 mg/kg de peso corporal

La EFSA (Autoridad Europea de Seguridad Alimentaria), es la encargada de proporcionar evaluaciones sobre los riesgos asociados a la salud garantizando que la normativa alimentaria se cumpla en Europa. Determina la seguridad de los colorantes alimentarios, realizando estudios toxicológicos y una evaluación para la ingesta diaria que podría consumirse sin presentar efectos adversos para la salud [42].

La unión europea les ha asignado a los aditivos un numero de 3 a 4 cifras acompañado de la letra E (de Europa) para su identificación [43].

Tabla 3. Colorantes certificados por la EFSA [44].

Colorante	Código E	Ingesta diaria aceptable
Amarillo Tartrazina	E-102	7.5 mg/Kg de peso corporal
Rojo Allura	E-129	7.5 mg/Kg de peso corporal
Naranja B	E-110	1 mg/Kg de peso corporal
Marrón	E-154	300 mg/Kg de peso corporal
Negro brillante	E-151	No especificada
Rojo Ponceau 4R	E-124	3 mg/Kg de peso corporal
Carmín de Alazor	E-122	4 mg/Kg de peso corporal
Acido Carmínico	E-120	0.7 mg/Kg de peso corporal

1.4 Nanomateriales

El prefijo “nano” proviene del latín nanus y significa “enano” en el campo de la ciencia se refiere a las estructuras que equivalen a las mil millonésimas partes de un material [45]. Por lo tanto, un nanomaterial es un material que puede encontrarse de manera natural o antropogénicos conteniendo partículas sueltas o formando una estructura, estas presentes en una o más dimensiones externas que oscilan en un tamaño de 1 a 100nm [46].

Los nanomateriales han existido desde hace miles de años de forma natural como los volcanes, incendios forestales, espuma de mar, en plantas como la flor de loto que repelen el agua debido a sus nanoestructuras. Sin embargo, fue en 1959 cuando el físico Richard Feynman descubrió los nanomateriales antropogénicos, materiales diseñados, sintetizados o modificados por una actividad humana [47].

Todo nanomaterial está constituido por tres dimensiones espaciales (largo, ancho y alto). Sin embargo, la forma en que estas dimensiones se comportan a escala nanométrica (1 a 100nm) permite clasificar los nanomateriales según el número de dimensiones en las que presentan características a esa escala (0D, 1D, 2D, 3D), lo cual influye directamente en sus propiedades y aplicaciones: Una estructura 0D son materiales donde todas las dimensiones están confinadas en la escala nanométrica. Ejemplos típicos incluyen las nanopartículas esféricas. Las estructuras 1D presentan una dimensión mayor a 100nm. Ejemplos representativos son los nanohilos, nanotubos y nanorods. Los nanomateriales 2D tienen dos dimensiones que superan los 100nm.

Ejemplos típicos incluyen las nanopelículas, nanoláminas y materiales bidimensionales como el grafeno. Las estructuras 3D, aunque sus dimensiones no están confinadas a la escala nanométrica, están compuestas por estructuras internas nanométricas, como agregados de nanopartículas de oro y plata (Figura 3) [48].

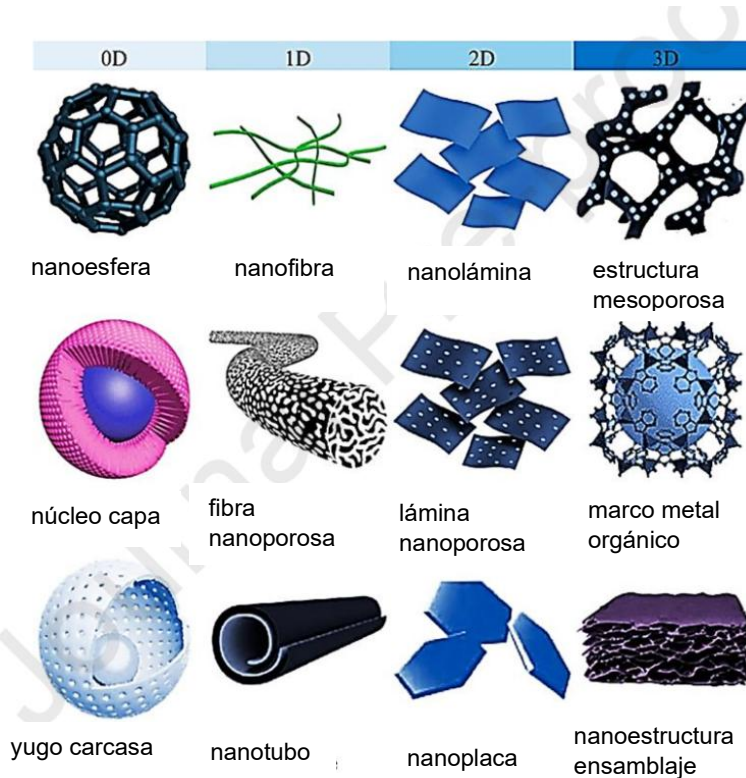


Figura 3. Clasificación nanomateriales 0D, 1D, 2D y 3D [49].

Estos tienen una variedad de tamaños y morfología, permitiendo que sus propiedades físicas, químicas y biológicas sean más benéficas que las de un material a una escala mayor. Involucrándose en un sinnúmero de aplicaciones desde microelectrónica, agricultura, biomedicina, farmacéutica, textil, química, biotecnología, etc [50].

1.4.1 Nanopartículas metálicas

Estas son una clasificación de los nanomateriales, sintetizadas a base de un material metálico como puede ser Au, Ag, Pt, Cu, Pd, Re, Zn, Ru, Co, Cd, Al, Ni y Fe [51]. Los romanos en la antigüedad ya fabricaban cristales con metales en la nanoescala un ejemplo de ellos es la copa de Licurgo presentando diferentes colores al hacer incidir un haz de luz sobre esta [52].

Las nanopartículas metálicas tienen una alta densidad de energía, un fuerte efecto catalítico, alta probabilidad de ignición, superplasticidad, alta superficie específica y una baja temperatura de síntesis [53]. Han sido ampliamente utilizadas en diferentes

desarrollos como medios de transporte de fármacos, sensores, catalizadores, recubrimientos, filtración, dispositivos electrónicos, sector textil [54].

Las propiedades ópticas, eléctricas y catalíticas de las nanopartículas están relacionadas con su plasmón. Para que este fenómeno ocurra, las nanopartículas deben interactuar con un haz de luz presentando resonancia de plasmones superficial, es decir una oscilación de electrones [55].

1.4.2 Resonancia plasmónica Superficial

Los metales además de ser capaces de reflejar la luz tienen una propiedad óptica encargada de propagar la luz por las superficies sin alejarse de ellas, esta propiedad fue descubierta por Rufus Ritichie en los años 50 [56].

La resonancia de plasmón superficial (SPR) es una técnica de detección óptica para la supervisión de una interacción de moléculas. Se conoce como plasmón superficial a la oscilación de una onda de electrones sobre una superficie metálica debido a su restricción al tener pequeños volúmenes. Para que esto se lleve a cabo la partícula debe ser menor que la longitud de onda de la luz incidente (Figura 4) [57].

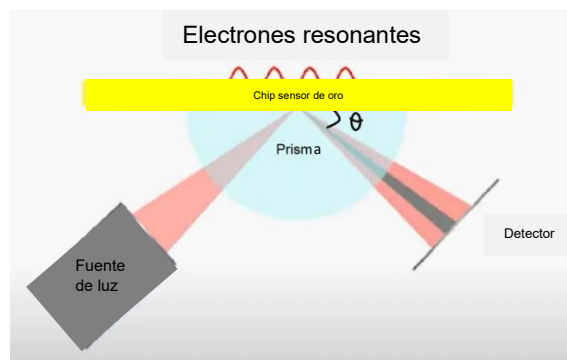


Figura 4. Resonancia de plasmón superficial [58].

Existen dos tipos de plasmones superficiales los propagantes y los localizados. Los plasmones superficiales (SPP, por sus siglas en inglés) se refiere a la oscilación de los electrones libres en el metal. Por otro lado, tenemos los plasmones superficiales localizados (LSP, por sus siglas en inglés) encargados de oscilaciones colectivas de electrones en nanopartículas o nanoestructuras metálicas, encargadas de la absorción y dispersión de la luz (Figura5) [59].

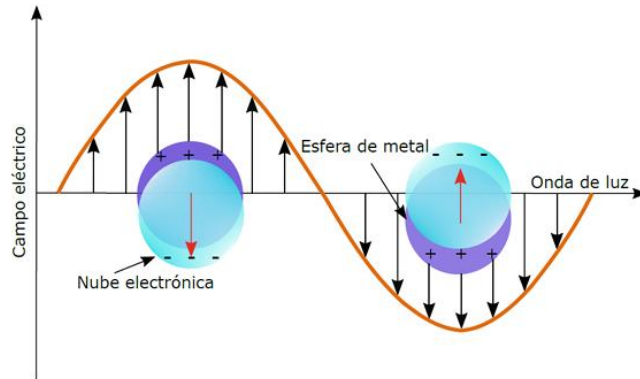


Figura 5. Plasmón Superficial Localizado [60].

1.4.3 Nanopartículas de oro (AuNp's)

El oro derivado del latín Aurum, de ahí su símbolo químico "Au", con número atómico 79, sólido con masa atómica 196.96657, fue el primer metal noble encontrado en forma metálica. Entre sus características es un mineral blando, brillante de color dorado destaca por su elevada densidad, no se oxida, ser un buen conductor de calor y electricidad, muy maleable, resistente a ácidos y bases capaz de formar diferentes compuestos [61,62].

Utilizado desde la antigüedad a base de disoluciones para colorear vidrios y cerámicas, siendo el metal más empleado en joyería, industria y electrónica. Por sus propiedades fisicoquímicas, siendo un material inerte, libre de contaminación, en los años 60 y 70 se utilizaron para la irradiación de tumores en la terapia anticancerígena, destacándose en la actualidad investigaciones con menos riesgos como las nanopartículas de oro [63,64].

Estas nanoestructuras son partículas de oro que exhiben propiedades únicas dependientes de su tamaño y morfología, se encuentran en la escala de 1 a 100nm. Estas al estabilizarse muestran una estabilidad hacia la agregación y desintegraciones, permitiendo diferentes tamaños [65].

A lo largo del siglo XVI-XVII, varios autores entre ellos Faraday estudiaron las diferentes formas empíricas para la obtención de partículas coloidales de oro desde púrpura, violeta, marrón y negro [66]. En 1908, el físico alemán Gustav Mie estableció al resolver ecuaciones de Maxwell que el color rojo intenso mostrado por Faraday podría atribuirse a la absorción y dispersión de la luz por las nanopartículas de oro contenidas dentro de la muestra, además han sido utilizadas ampliamente en la inmunología desde 1971, cuando Faulk y Taylor descubrieron un método que implicaba la combinación de nanopartículas con un anticuerpo [67].

La importancia de estas nanoestructuras está destacada por sus propiedades superficiales, electrónicas y catalíticas únicas. Entre estas su capacidad de absorber biomoléculas como los sensores de ADN con la ventaja de que las propiedades

absorbidas retengan la actividad biológica, en tecnologías químicas, medicina, biológicas, como catalizadores, en fármacos, medio ambiente e industria alimentaria [68,69].

Las nanopartículas de oro se pueden sintetizar en numerosas morfologías, como nanoesferas, nanovarillas, nanocubos, nanoestrellas, nanoflores, nanorodillos cada una con diferente propiedad óptica y electrónica [70]. Estas pueden ingresar al cuerpo humano a través de diferentes vías, como la inhalación, la ingestión o la absorción a través de la piel, por lo tanto, es esencial evaluar los posibles efectos tóxicos que puedan tener en los sistemas biológicos. Debido a su reducido tamaño, alta reactividad y gran superficie poseen factores letales al inducir efectos tóxicos y nocivos. Aunque hay estudios que han examinado los efectos tóxicos de las nanopartículas en células de animales y plantas, la investigación acerca de los efectos tóxicos de las nanopartículas magnéticas en organismos vegetales es aún limitada (Figura 6) [71,72].

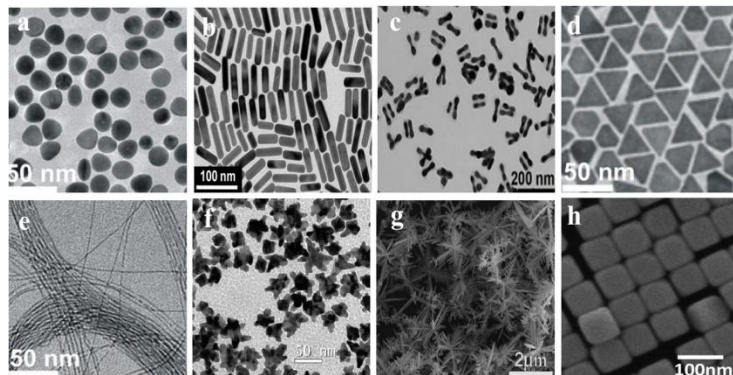


Figura 6. (a-f) Imágenes TEM de (AuNp's): a) cuasi-esferas, b) nanovarillas, c) Nanomancuernas, d) nanoprismas triangulares, e) nanohilos ultrafinos, f) nanoestrellas; (g-h) Imágenes SEM de AuNPs: g) nanodendritas, h) nanocubos [73].

Existen diversos métodos para la síntesis de las nanopartículas de oro una de las más comunes es la reducción química la cual se basa en la reducción de una sal metálica mediante un agente reductor como son el borohidruro de sodio y el citrato trisódico, estos son los encargados de determinar la morfología, el tamaño y las propiedades eléctricas de las nanopartículas resultantes. Primero se crean las semillas y posteriormente se hace el crecimiento de nanopartículas [74].

1.4.3.1 Nanoesferas de oro

Las nanoesferas son nanopartículas cristalinas o amorfas con un tamaño promedio de 10 a 100 nm. Pueden estar compuestas por materiales orgánicos e inorgánicos [75]. Han presentado desarrollos como agentes fototerapéuticos en el tratamiento de cáncer, transporte de fármacos y macromoléculas terapéuticas (Figura7) [76].

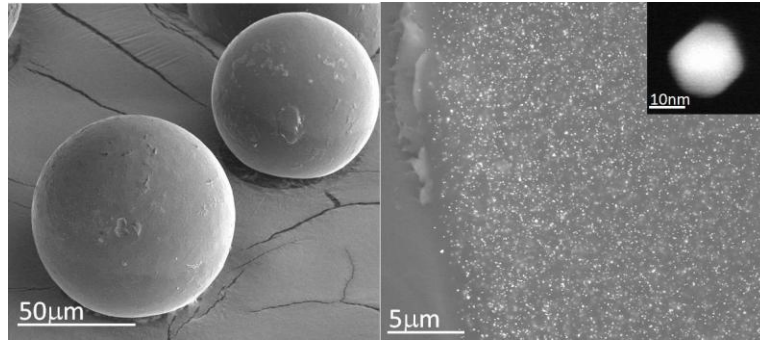


Figura 7. TEM nanoesferas de oro [77].

1.4.3.2 Nanoestrellas de oro (AuNs)

Las nanoestrellas de oro fueron estudiadas por primera vez en 2006 por Nehl [78]. También llamadas multivaina, mesoflor son características por su morfología multiramificada con puntas afilas exhibiendo propiedades únicas, estas puntas las hacen muy sensibles a cualquier desviación en la constante dieléctrica del entorno (Figura 8) [79].

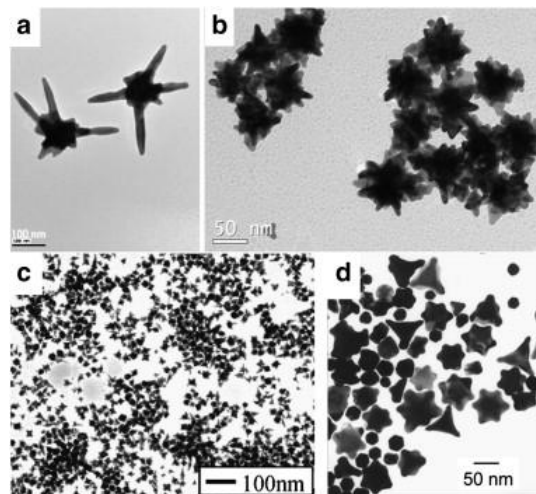


Figura 8. Imágenes típicas TEM de nanoestrellas de oro, a) reducción por hidroxilamina en presencia de Ag, b) reducción con PVP/DMF, c) uso de HEPES como agente reductor y d) reducción por ácido ascórbico en presencia de PVP [79].

1.4.4 Aplicaciones de nanopartículas de oro en detecciones de diversas moléculas

Las nanopartículas de oro han sido utilizadas para detectar variedad de moléculas o compuestos en diferentes campos, como la biotecnología, medicina, medio ambiente, cosméticos e industria alimentaria.

En 2012, se publicó un artículo utilizando nanovarillas de oro para terapia fotodinámica y fototérmica en presencia de células cancerosas permitiendo una mayor destrucción celular por el efecto fototérmico [80]. En el mismo año, se realizó un estudio donde se utilizaron nanohexápodos de oro para un tratamiento fototérmico de cáncer.

Dando como resultado que estas nanopartículas exhibieron la mayor absorción celular y menor citotoxicidad [81]. En el 2014 se reporta la detección de mercurio en disoluciones acuosas aplicando nanopartículas de oro mostrando que existe una correlación entre las longitudes de onda determinando el mercurio en soluciones acuosas [82]. En el 2018 Draz y colaboradores publicaron la detección de diversos virus, la familia Bunyaviridae donde va de 80 a 100nm, son los virus ARN que infectan a animales, plantas, humanos, el virus Hantaan, transmitido por roedores y causan fiebre hemorrágica y síndrome renal en humanos, el virus de la fiebre del valle, puede conducir a la muerte, la familia Coronaviridae, estos se asocian con enfermedades respiratorias, intestinales, neurológicas, la familia Filoviridae (hepatitis, virus del dengue), familia Orthomyxoviridae (virus de la influenza), estas fueron detectadas utilizando nanopartículas de oro (esferas, varillas), resultando una gran técnica para la detección de virus debido a su gran sensibilidad de hasta 5 g/ml de antígeno [83].

En 2020, se publicó un estudio utilizando nanopartículas de oro para aplicaciones cosméticas, especialmente como desinfectantes para heridas cutáneas, cremas antiinflamatorias y antienviejecimiento [84]. En 2021, el departamento de Ciencias de la Salud, (UAM-I) publicó un estudio realizado en como las nanopartículas de oro (microesferas) inhiben la proliferación en cáncer mamario, mostrando que las nanopartículas de 20nm son capaces de inhibir, así como retrasar la invasión de las células de carcinoma mamario [85].

En 2024, un equipo de investigadores del Instituto de Tecnólogos de Alimentos, publicaron un estudio realizado con una morfología de nanoestrellas de oro para la detección de residuos de plaguicidas en uvas mediante SERS, adquiriendo picos prominentes de contaminantes mixtos, demostrando que la contaminación más baja para detectar el plaguicida es de 0.5 mg/kg. Estos resultados sugieren que el SERS, junto con las nanoestrellas de oro contribuyen prometedoramente para detectar y cuantificar plaguicidas en alimentos [86].

Capitulo II

Metodología

2.1 Métodos químicos para la síntesis de nanopartículas metálicas

La obtención de estas nanoestructuras se lleva a cabo mediante dos técnicas, las técnicas descendentes “Top-down” y por otro lado las técnicas ascendentes “Bottom-up” (Figura 9).

2.1.1 Top – down

Método utilizado para la fabricación de nanomateriales, encargados de la destrucción de un material en partículas más pequeñas mediante procesos físicos como la molienda, la evaporación térmica, ablación laser, implantación de iones [87].

2.1.2 Bottom – Up

Este método consiste en la síntesis de nanopartículas con estructuras complejas a partir de componentes individuales (átomos), este enfoque a menudo es el más adaptable para la síntesis de nanopartículas.

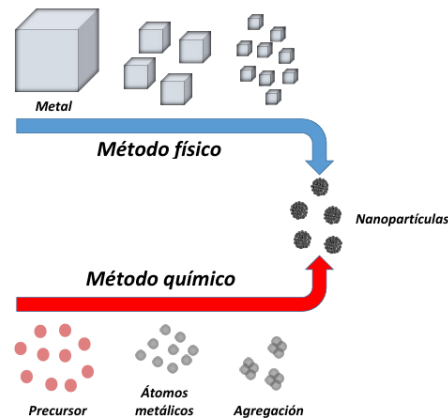


Figura 9. Método de síntesis de nanomateriales [88].

Este enfoque involucra métodos como el coloidal, reducción fotoquímica y radioquímica, método sol/gel y la síntesis verde.

2.1.2.1 Método coloidal

Los coloides son partículas individuales, que son lo suficientemente grandes para sedimentarse en un líquido, pero lo suficientemente pequeñas para permanecer suspendidas. Este método consiste en disolver una sal del precursor metálico o del óxido con un reductor y estabilizador en una fase continua o dispersante [89].

2.1.3 Método Turkevich

Este método, propuesto por el químico ruso J. Turkevich en 1951, se emplea para sintetizar nanopartículas de oro. Consiste en la reducción de ácido tetracloroaurico (HAuCl_4) mediante la adición de citrato de sodio ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$) como agente reductor [90]. Gracias a este procedimiento, Turkevich logró fabricar nanopartículas de oro con un diámetro promedio de 10 a 20nm [91].

2.1.4 Método Brust

Método desarrollado por el Dr. Mathew Brust en 1990 para la síntesis de nanopartículas de oro en líquidos orgánicos por lo regular no son miscibles en agua, estabilizadas con tioatos. Se basa en la reducción de ácido tetracloroaurico (HAuCl_4) con borohidruro de tetra-octilamonio (TOAB) y borohidruro de sodio (NaBH_4) como agente reductor. Este método produce nanopartículas esféricas de oro de 1 a 6 nm variando la relación de tiol [92].

2.1.5 Método Martin

Síntesis de nanopartículas de oro, descubierto por el grupo Eah en 2010, solución a base de agua, mediante la reducción de ácido tetracloroaurico (HAuCl_4) con Borohidruro de sodio (NaBH_4) como agente reductor y estabilizar con una solución acuosa de HCl y NaOH [93].

2.2 Reactivos

Para la síntesis de nanopartículas de oro (AuNp's) se utilizaron los siguientes reactivos. Ácido cloroáurico (III) trihidratado ($\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), sigma Aldrich, 99.9%), Nitrato de Plata (AgNO_3 , J.T.Baker, 99.7%), L-ácido ascórbico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$, sigma aldrich, 99%), Borohidruro de Sodio (NaBH_4 , sigma aldrich, 98%), y Tritón X-100 ($\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}$, sigma aldrich, 99.9%).

2.3 Síntesis de semillas de oro

Para llevar a cabo la síntesis de semillas de oro se realizó de un protocolo previamente descrito con algunas modificaciones [94]. Para ello se realizaron tres soluciones: Solución de HAuCl_4 a 25mM, solución de Tritón x-100 a 0.15M y una solución de NaBH_4 a 0.01M a una temperatura de 5°C.

Se midieron 42.47mg de HAuCl_4 , 1.8915mg de NaBH_4 y 1.755ml de tritón x-100. Se añadieron 0.1ml de HAuCl_4 , 10ml de tritón x-100 y 0.6 ml de NaBH_4 , a un vaso precipitado (Figura 10). La reacción se mantuvo bajo agitación durante 2 min, posteriormente la semilla fue almacenada a temperatura de 5°C durante 10 minutos previas a realizar el crecimiento.

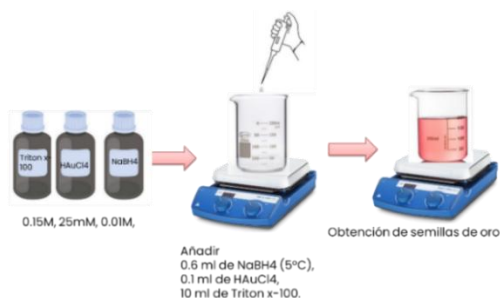


Figura 10. Esquema síntesis de semillas de oro [Fuente propia].

2.4 Síntesis de nanoestrellas de oro

Las nanoestrellas de oro se sintetizaron mediante un método de crecimiento con las semillas previamente preparadas. Se realizaron soluciones de 0.15M Tritón x-100, HAuCl₄ 25mM, 0.788M de L-ácido ascórbico y nitrato de plata (AgNO₃) (45, 60 y 100 μM), la tabla 4 indica las condiciones de cada solución.

Se preparo una disolución con el fin de llevar a cabo la síntesis química controlada. Esta síntesis se realizó previamente realizando tres muestras a diferentes concentraciones de nitrato de plata, denominadas como M1 para 45 μM, M3 para 60 μM y M4 para 100 μM, observando un mejor control y estudio en la formación, tamaño, forma y propiedades ópticas de las nanopartículas, asegurando estabilidad y reproducibilidad dentro de un rango experimental adecuado. El procedimiento de adición de las soluciones fue la siguiente.

Se inicio añadiendo 20 ml de una solución de Tritón x-100 siendo reactivo tensioactivo para la estabilización de las nanopartículas con una concentración de 0.15M, se incorporó 0.4 ml de una solución de HAuCl₄ con una concentración de 25mM, aportando los iones de oro necesarios para la formación de las nanopartículas de oro observándose un cambio de incoloro a un color amarillo, posteriormente se añadió 40 μL de la solución 0.788M de L-ácido ascórbico, actuando como agente reductor tornando la solución a un color morado tenue inmediatamente se añade una solución de nitrato de plata a diferentes concentraciones (45, 60 y 100 μM), tras su adición se puede observar un cambio en el color hacia un azul claro, finalmente se adiciona 14 μL de semillas, resultando en un oscurecimiento del color azul claro los cuales nos darán un color azul, señalando la nucleación y crecimiento de las nanopartículas de oro (Figura 11). La reacción se llevó a cabo en un matraz Erlenmeyer bajo agitación vigorosa por 12 horas a temperatura ambiente.

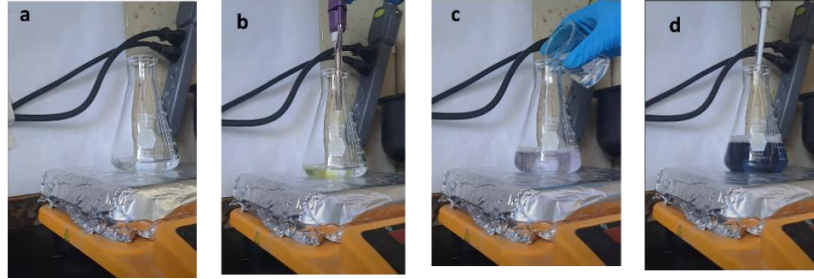


Figura 11. Proceso del crecimiento de nanoestrellas de oro. a) 20ml de tritón x-100, b) adición de HAuCl_4 , c) adición de AgNO_3 , d) adición de semillas de oro [Fuente propia].

Tabla 4. Condiciones de crecimiento de nanoestrellas [Fuente propia].

Reactivo	Concentración	Cantidad
HAuCl_4	25mM	42.47 mg
Triton x-100	0.15M	1.75ml
ácido ascórbico	0.788M	639.91mg
AgNO_3	45 μM	0.0006g
AgNO_3	60 μM	0.0010g
AgNO_3	100 μM	0.0017g



Figura 12. nanoestrellas de oro [Fuente propia].

2.5 Fabricación de espejos

La fabricación de espejos es una técnica donde se forma una capa delgada de un metal por la transparencia y reflectancia que estos permiten. Se sabe que los metales son buenos conductores de electricidad y buenos reflectores, debido a que la luz en su condición de onda electromagnética se propaga y hace oscilar los electrones libres del metal provocando reflexiones de luz. Richard Feynman explica el fenómeno de reflexión parcial de luz de un cristal donde el 96% de los fotones componen el haz de luz atravesando el cristal y el 4% restante conforma la imagen reflejada [95].

Para la fabricación de espejos de oro se realizó de un protocolo previamente descrito con algunas modificaciones [96]. Se utilizó acetonitrilo (C_2H_3N , karal, 99.5%), hexano (C_6H_{14} , karal, 98.5%) y las nanopartículas de oro sintetizadas anteriormente.

La reacción se llevó a cabo en un vaso de precipitado, se añadió 10 ml de acetonitrilo y 10 ml de hexano, bajo agitación durante aproximadamente 5 min hasta lograr una separación de capas polares, la capa polar fue recuperada siendo esta nuestro solvente mediador. Las nanopartículas de oro fueron centrifugadas y dispersadas antes. En un tubo de microcentrífuga se depositaron 100 μ L del solvente medidor y 50 μ L de las nanopartículas de oro, dejándolo por 24hrs para la formación de los espejos de oro (Figura 13, 14).

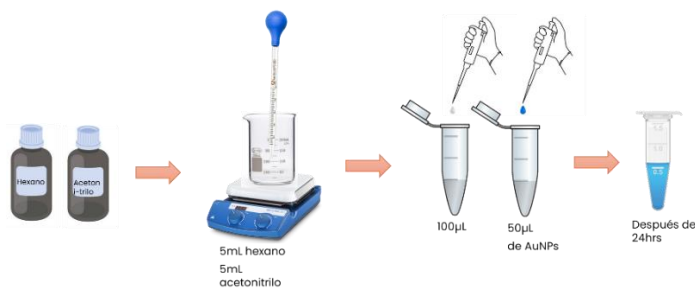


Figura 13. Esquema formación de espejos [Fuente propia].

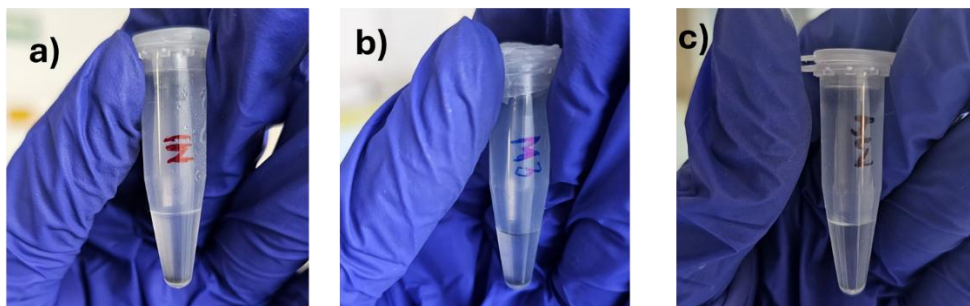


Figura 14. Muestras de espejos de oro: a) M1, b) M3, c) M4 [Fuente propia].

2.6 Detección de rojo allura

Para la detección del colorante se prepararon las muestras para ser analizadas por espectroscopía Micro Raman con el efecto SERS. Para esto se realizará una solución madre del colorante rojo allura de 50ppm, de la cual obtendremos nuestras muestras a analizar de 1ppm, 3ppm, 6ppm, 8ppm, 10ppm, 20ppm, 30ppm y 40ppm.



Figura 15. Muestras de soluciones rojo allura [Fuente propia].

Se prepararán dos muestras de industria alimentaria que contienen el colorante rojo allura, la primera corresponde a una marca comercial utilizada para preparar bebidas de sabores; es una mezcla de polvo sabor fresa donde se midieron 0.065 g diluidos en 10 ml de agua destilada. La segunda es una botana elaborada con harina de maíz y tiene un sabor intenso a queso, chile y limón, la cual fue triturada, midiendo 1.128g de la muestra en 10ml de alcohol.

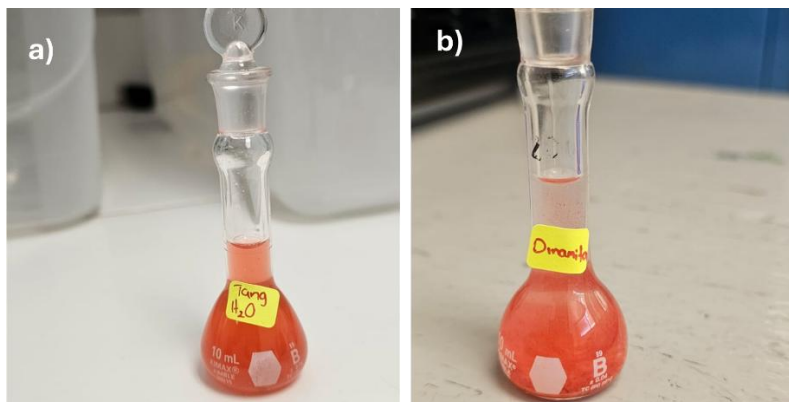


Figura 16. Muestras de soluciones preparadas de: a) bebida de fresa, b) botana de maíz [Fuente propia].

Sobre superficie de vidrio forradas de aluminio se depositaron los espejos elaborados con tres soluciones diferentes de nanopartículas de oro (M1, M3 y M4) después de 24 horas de su fabricación, posteriormente se añadieron 5 gotas de cada concentración del colorante allura (1, 3, 6, 8, 10, 20, 30 y 40 ppm) y 5 gotas de las soluciones de bebida de fresa y botana de maíz un día antes previas a su detección.

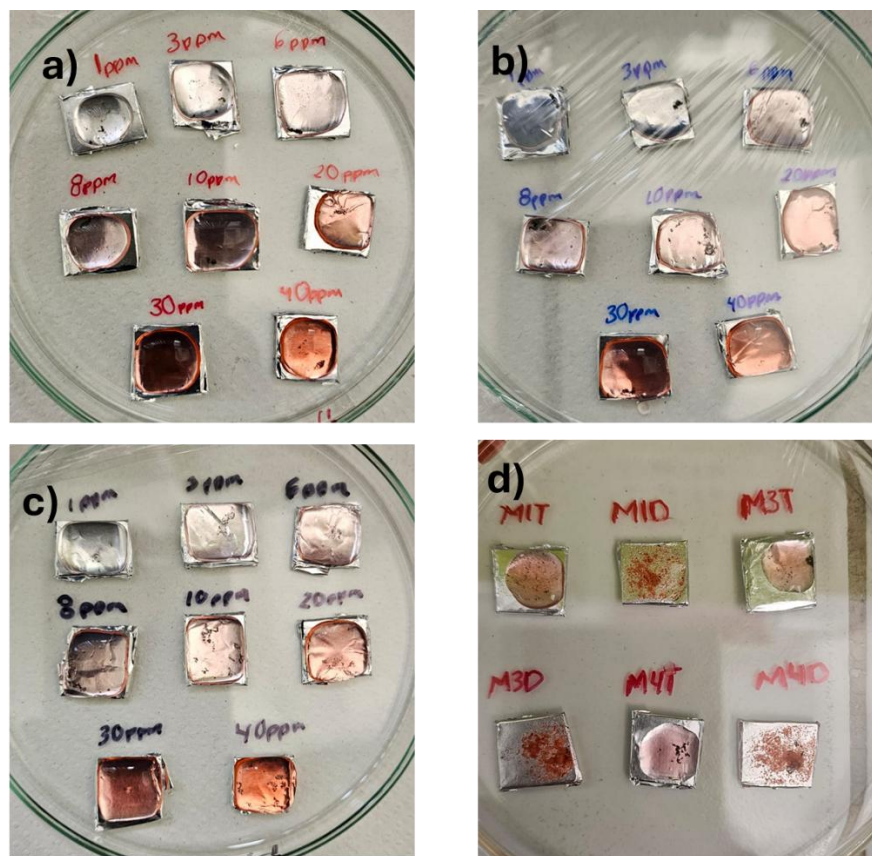


Figura 17. Muestras espejos de oro: a) M1, b) M3, c) M4 y d) bebida de fresa y botana de maíz [Fuente propia].

2.7 Técnicas de caracterización

Las técnicas de caracterización son fundamentales para entender las propiedades y comportamiento de los materiales. Las nanopartículas sintetizadas fueron caracterizadas para conocer su tamaño, morfología, grupos funcionales presentes en las muestras y propiedades ópticas.

2.7.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés).

El tamaño y morfología de las tres muestras sintetizadas fueron obtenidas por microscopía electrónica de barrido (SEM) en el laboratorio de caracterización de superficies en el Instituto de Física de la BUAP (IFUAP) y se utilizó el microscopio de barrido de emisión de campo JSM-7800F (Jeol), que permite ver detalles estructurales de hasta decenas de nanómetros.

2.7.2 Microscopía electrónica de transmisión (TEM, por sus siglas en inglés).

El tamaño y morfología de las tres muestras sintetizadas fueron obtenidas por microscopía electrónica de transmisión (TEM) en el laboratorio de caracterización de superficies en el Instituto de Física de la UNAM y se utilizó el Microscopio Electrónico de Transmisión, JEOL TEM JEM2010 FEG, voltaje de aceleración de 200 kV y una resolución puntual de 0,19 nm.

2.7.3 Espectroscopía UV-Vis.

Los espectros de las muestras de detección del colorante rojo allura y las nanopartículas de oro fueron adquiridas en el laboratorio central de la IFUAP mediante un espectrómetro UV-Vis-NIR, con un rango espectral en longitud de onda (nm) de 200-800.

2.7.4 Microscopía micro-Raman.

Los espectros de las muestras de detección del colorante rojo allura con las nanopartículas de oro fueron adquiridas en el laboratorio central de la IFUAP con las siguientes características técnicas, un láser de He-Ne (632.8 nm, 16mW), resoluciones espaciales (20, 5 y 2 μ m) y espectral de ± 0.2 a ± 0.5 cm^{-1} . Un detector CCD enfriado termoeléctricamente, un microscopio óptico (10, 50 y 100X) y una videocámara para enfocar.

2.7.5 Espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR, por sus siglas en inglés).

El análisis FTIR se llevó a cabo en la dirección de innovación y transferencia de conocimiento (Ditco) de la BUAP, mediante un espectrofotómetro marca Bruker (Vertex 70, EUA); bajo un rango espectral de 300 a 5000 cm^{-1} .

Capítulo III

Resultados y discusión

3.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La formación de partículas con terminación en punta se realizó por reducción química, la etapa inicial consiste en las síntesis de semillas (Figura 18), en este proceso se utiliza el triton x-100 como surfactante para estabilizar las nanopartículas, el ácido tetracloroáurico ($\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), es el precursor de la síntesis de nanopartículas de oro, cuando este es disuelto en una solución acuosa, se ioniza produciendo iones tetracloroaurato (III) ($[\text{AuCl}_4]^{1-}$) con apariencia amarillzca (atribución a una disolución e hidrolisis). Dependiendo del tipo de agente reductor utilizado, será el cambio de tonalidad que se obtendrá, puede ir desde una tonalidad roja hasta violeta, en este caso el borohidruro de sodio (NaBH_4) actúa como agente reductor, obteniendo una tonalidad entre morada/vino.

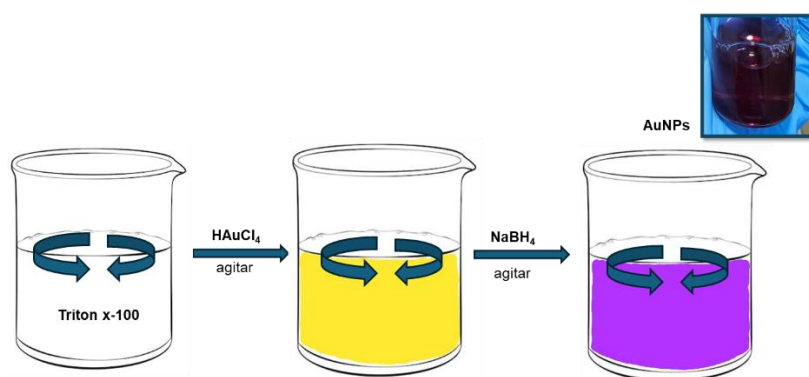
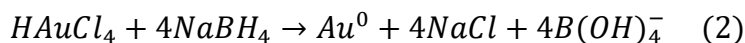
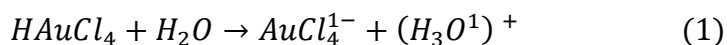


Figura 18. Esquema de formación de semillas de oro [Fuente propia].

La ecuación 1 representa la disociación de HAuCl_4 en una disolución acuosa. La ecuación 2 representa la reacción química para la formación de AuNPs mediante la incorporación de borohidruro de sodio, llevándose a cabo una reducción de iones de oro Au^{3+} en oro elemental Au^0 [97].



A medida que el ion de oro es reducido se forman partículas de oro de menor tamaño, cuya función principal es ser utilizadas como semillas de crecimiento para formar partículas de mayor tamaño.

En la segunda etapa se lleva a cabo el crecimiento, utilizando las semillas como núcleos para la formación de nanoestrellas. Al añadir el HAuCl_4 a la solución se observa un cambio de color a amarillo claro. Posteriormente se añadió L-acido ascórbico actuando como agente reductor promoviendo la reducción de iones de oro, tornando a un color morado claro. Además, se incorporaron tres soluciones diferentes de AgNO_3 donde su rol es de agente estabilizante tornando a un color azul claro, al agregar las semillas de oro y conforme el tiempo avanzaba este se tornaba a un color más oscuro, permitiendo el crecimiento de las nanopartículas de oro (Figura 19).

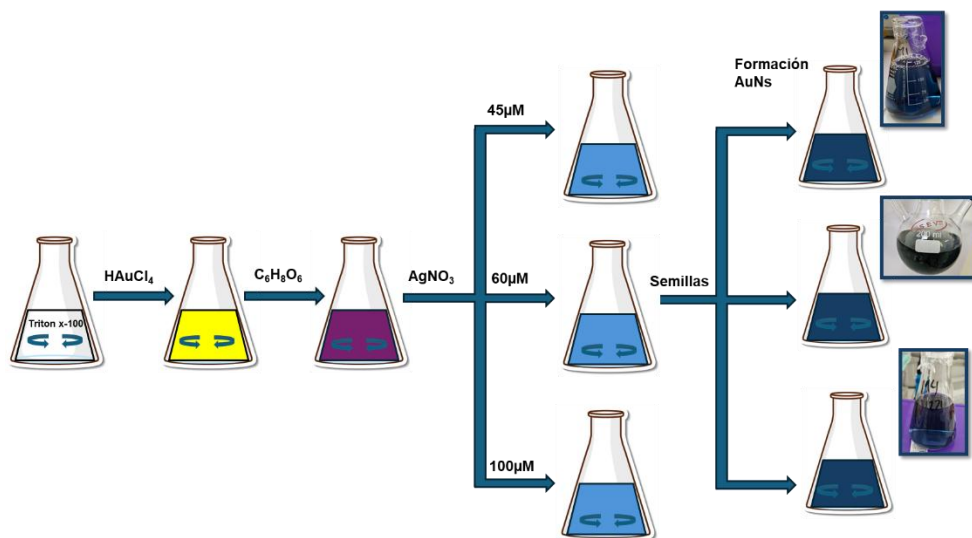
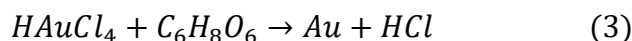


Figura 19. Esquema de crecimiento de nanoestrellas de oro [Fuente propia].

La siguiente ecuación 3 representa la reducción de iones de oro en presencia de L-acido ascórbico como agente reductor en la fase de crecimiento.



El tensoactivo (triton x-100) solo ayuda a la formación de las nanoestrellas actuando como una plantilla, el precursor de oro ($HAuCl_4$) al entrar en contacto con el agente reductor ($C_6H_8O_6$), al ser un reductor débil, los iones de oro son reducidos de Au^{+3} a Au^{+1} , evitando la nucleación adicional y prolongando el crecimiento en las semillas. La adición de $AgNO_3$ es fundamental para romper la simetría de las semillas durante el crecimiento permitiendo la formación de nanoestrellas de oro (AuNs), donde a mayor cantidad de este da lugar a más puntas, pero con geometría corta. Finalmente, al agregar las semillas de oro, los iones son reducidos de Au^{+1} a Au^0 , logrando la formación de AuNs.

En la Figura 20 se presentan las imágenes SEM de las muestras M1(45 μM de $AgNO_3$), M3(60 μM de $AgNO_3$) y M4 (100 μM de $AgNO_3$). En el primer caso se observa una morfología cuasi esférica conformada por aglomeraciones de partículas de menor tamaño y pequeñas ramificaciones o puntas. Por otro lado, las muestras M3 y M4 presentan una morfología similar de esfera con ramificaciones más alargadas. Se aprecia una mejor distribución morfológica en las nanopartículas obtenidas de la muestra M4(100 μM de $AgNO_3$). Con el objetivo de determinar el tamaño de las nanoestructuras, se obtuvieron los histogramas de distribución de tamaño (Figura 21), de los resultados obtenidos las nanopartículas presentan un tamaño entre 37, 43 y 50 nm para las muestras M1, M3 y M4, respectivamente.

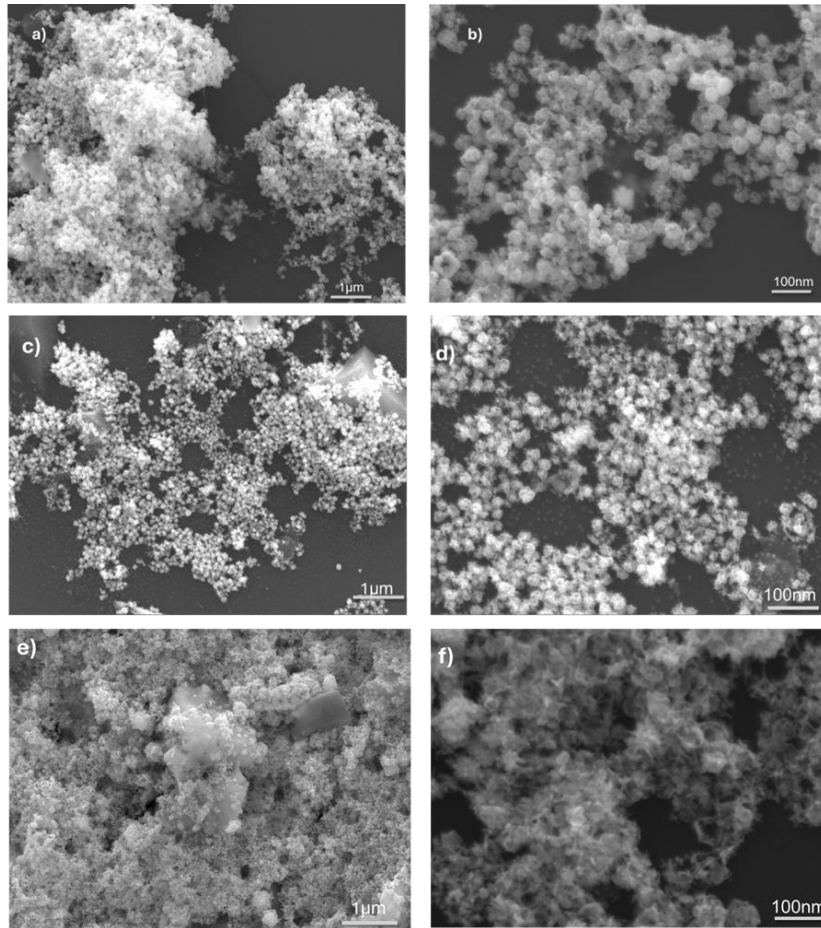


Figura 20. Imágenes SEM de nanopartículas de oro, con variación en concentración de AgNO_3 : (a,b) M1(45 μM de AgNO_3), (c,d) M3(60 μM de AgNO_3) y (e,f) M4 (100 μM de AgNO_3) [Fuente propia].

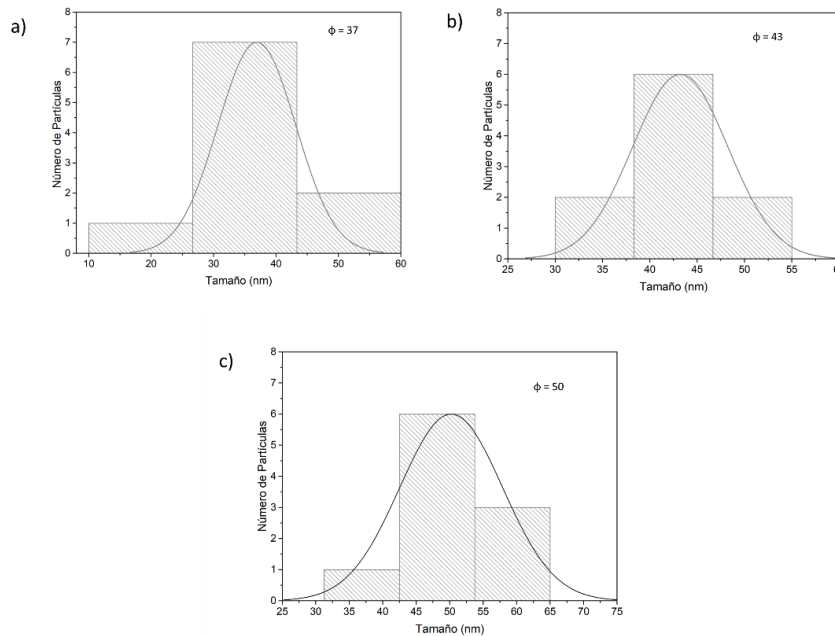


Figura 21. Histograma de distribución de tamaño de nanopartículas de oro: a) M1(45 μM de AgNO_3), b) M3(60 μM de AgNO_3) y c) M4 (100 μM de AgNO_3) [Fuente propia].

La formación de estrellas o partículas con terminaciones en punta siguen un mecanismo de nucleación y crecimiento que se lleva a cabo en dos etapas: la formación de semillas de oro (nucleación) y posteriormente el crecimiento de estas como se aprecia en la Figura 22.

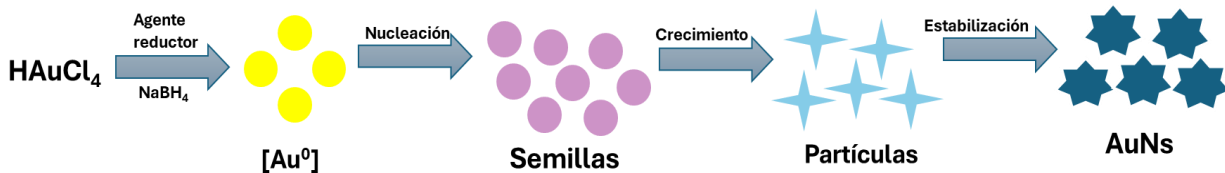


Figura 22. Esquema de nucleación y crecimiento de nanoestrellas de oro. [Fuente propia]

Este mecanismo comienza con la formación de iones metálicos en solución en presencia de un agente reductor produciendo átomos metálicos en estado de oxidación. Cuando la concentración de un átomo metálico alcanza un nivel crítico, estos comienzan a formar núcleos (semillas) actuando como plantillas para el crecimiento; la nucleación puede ser homogénea (las nanopartículas se forman a partir de la supersaturación de los átomos metálicos en la solución, formando núcleos o semillas) o heterogénea (ocurre en la superficie de un sustrato o en la presencia de impurezas), dependiendo de las condiciones y presencia de agentes estabilizantes. El crecimiento se basa en un enfoque “de abajo hacia arriba” lo que implica la aglomeración espontánea de partículas de oro. Una vez que se han formado los núcleos, el crecimiento de las nanopartículas de oro

ocurre a través de la deposición de átomos de oro adicionales, formando las partículas. Para evitar la agregación excesiva de las nanopartículas se utilizan agentes estabilizantes que se adsorben en la superficie de las nanopartículas evitando que se agreguen entre si obteniendo las partículas deseadas [98,99].

3.2 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

Debido a las dimensiones nanométricas de las nanoestrellas de oro, se realizó microscopía electrónica de transmisión para corroborar la morfología de las nanopartículas de oro. Los resultados obtenidos de la microscopía TEM se muestran en la Figura 23. En este sentido, se observa una morfología de estrellas claramente definida en la muestra M1 caracterizada por múltiples picos que se extienden desde un núcleo central, esta muestra es particularmente interesante ya que se ha demostrado que las partículas con geometrías complejas como las nanoestrellas exhiben propiedades ópticas y electrónicas superiores a las convencionales, mientras que para el análisis de la muestra M3 se observa una mayor tendencia a la aglomeración de las nanopartículas formando agregados de distintas dimensiones, presentando una morfología más homogénea y redonda (forma esférica), sucediendo algo similar para la muestra M4 logrando ver una morfología aglomerada con pocas ramificaciones, esto puede deberse a la incorporación de una mayor cantidad del precursor nitrato de plata, al tiempo que se almacenó la muestra para su posterior caracterización lo que provocó la formación de partículas más grandes y con un menor control en su morfología. Sin embargo, uno de los factores principales que influyen el control de la morfología fue reportado por Atta y colaboradores, quienes demostraron que el AgNO_3 juega el papel de controlar la forma de las nanopartículas ya que se forma una capa en la superficie de las partículas de oro, que, a bajas concentraciones y cortos tiempos de reacción, favorece la formación de nanoestrellas de oro. Al variar la concentración de AgNO_3 y a diferentes tiempos de reacción observaron que las nanopartículas con morfología de punta se convertían en partículas ovaladas transcurridas 12 horas de reacción sugiriendo que estos cambios de morfología se llevan a cabo por una disminución de la energía superficial, que se logra después de remover átomos en las puntas de las partículas (Figura 23(e,f)) [100].

Es posible que el AgNO_3 forme una monocapa de átomos de plata que establezca a los átomos de oro subyacentes en la superficie de las nanopartículas con una interacción tipo Au-Ag (UPD)-Cl. Relacionadas con interacciones atractivas entre átomos de plata y oro. Estas interacciones son un subconjunto de las interacciones metalofílicas, que se sabe que ocurren entre iones metálicos de capa cerrada d10 como Au, Ag y Cu [101].

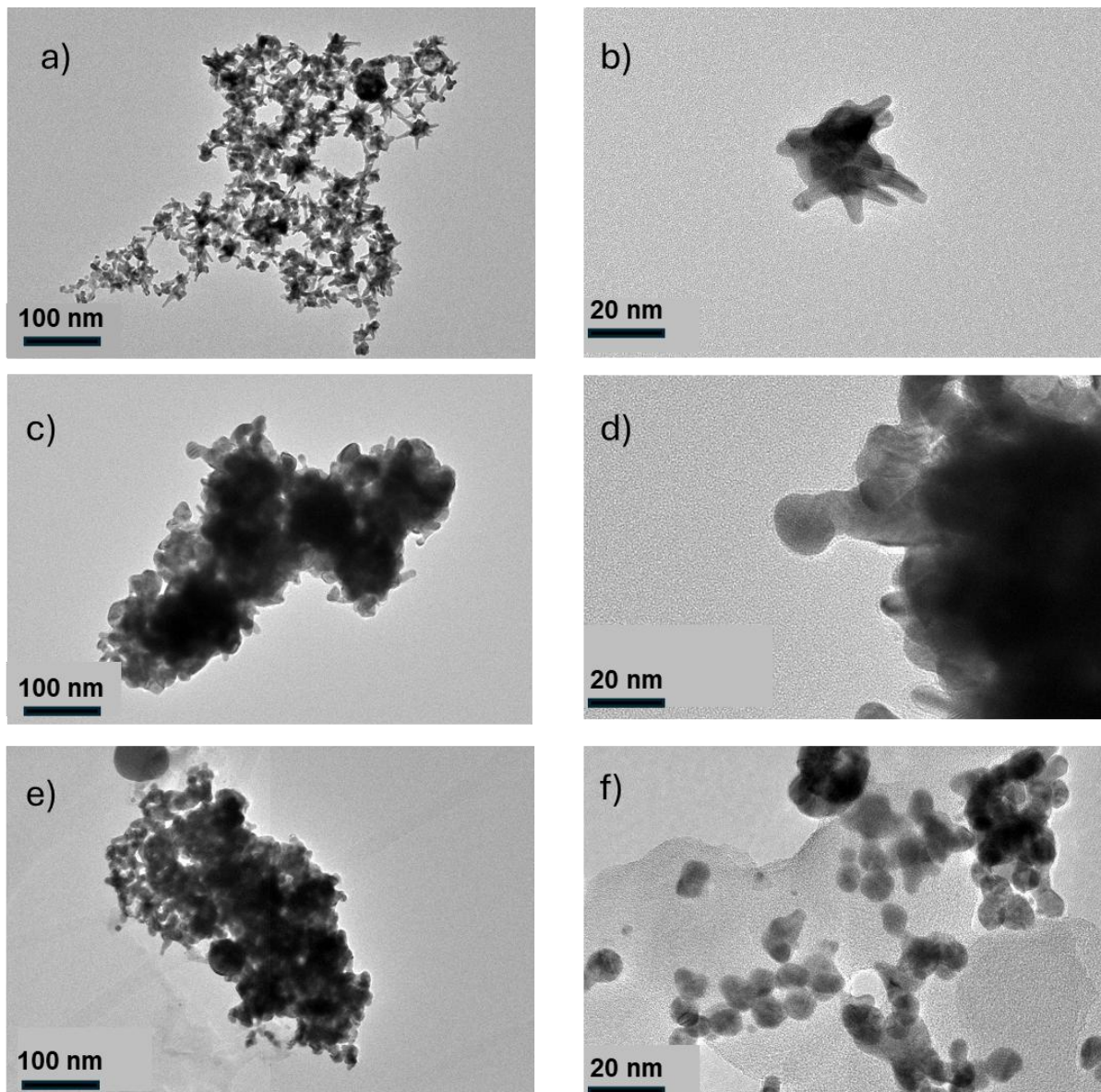


Figura 23. Imágenes TEM de nanopartículas de oro, con variación en concentración de AgNO_3 : (a,b) M1 a $45\mu\text{M}$ de AgNO_3 , (c,d) M3 a $60\mu\text{M}$ de AgNO_3 , (e,f) M4 a $100\mu\text{M}$ de AgNO_3 [Fuente propia].

El análisis TEM muestra nanoestrellas claramente definidas para la muestra M1, mientras que las muestras M3 y M4 presentan una "mayor tendencia a la aglomeración". Sin embargo, en la sección de SEM, la muestra M4 tiene una mejor distribución morfológica.

Esto debido a que pasaron varias semanas antes de que se observaran por el análisis TEM, las nanopartículas pueden experimentar procesos de aglomeración o cambios morfológicos debido a la interacción entre partículas, la evaporación del solvente o la degradación de agentes estabilizantes.

3.3 Absorbancia ultravioleta visible (UV-Vis).

En la Figura 24-a se presenta el espectro de absorbancia de las semillas de oro, el cual presenta una banda de absorción alrededor de 534 nm la cual, es asignada a la resonancia de plasmón superficial característica lo cual confirma la presencia de nanopartículas de oro metálico con un diámetro estimado de 15 a 20nm.

En la Figura 24-b se muestra el espectro de absorbancia de la muestra M1 sintetizada con una concentración de 45 μ M de AgNO₃. Se observan dos bandas anchas alrededor de $\lambda = 609$ nm y $\lambda = 1062$ nm. Por otro lado, en la figura 24-c se presenta el espectro de absorbancia de la muestra M3 fabricada con una concentración 60 μ M de AgNO₃. El espectro presenta dos bandas alrededor de $\lambda = 612$ nm y $\lambda = 1028$ nm. Finalmente, la Figura 24-d corresponde al espectro de absorbancia de la muestra M4 sintetizada con una concentración 100 μ M de AgNO₃. El cual presenta dos bandas alrededor de $\lambda = 616$ nm y $\lambda = 1066$ nm.

La longitud de onda e intensidad de la resonancia de plasmón superficial de oro está altamente influenciada por su composición y su geometría. Cuando los plasmones se excitan en resonancia pueden intensificar el campo eléctrico en las proximidades de la superficie de la nanopartícula, en este sentido, las nanoestrellas de oro exhiben propiedades ópticas dependiendo en gran medida del tamaño de las puntas salientes, donde las resonancias plasmónicas de longitud de onda larga exhiben una mejor sensibilidad. Las bandas características de las estructuras complejas como es el caso de las nanoestrellas de oro presentan dos resonancias plasmónicas resultado de la hibridación de los plasmones asociados con su núcleo y las puntas individuales de las partículas [102, 103]. El espectro de las nanopartículas con morfología de estrella presenta bandas de absorbancia características intensas alrededor de 1000nm y débiles alrededor de 500nm.

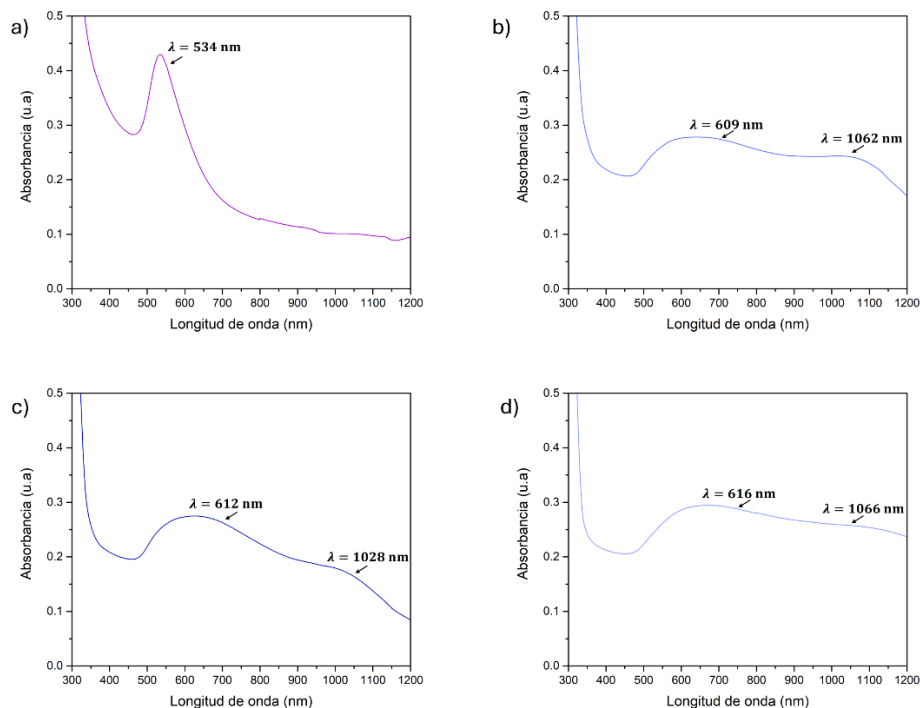


Figura 24. Espectro de absorción de las AuNp's: a) semillas, b) M1, c) M3, d) M4 [Fuente propia].

La forma y el tamaño de las nanopartículas afectan directamente su espectro UV-Vis debido a la resonancia de plasmones superficiales. Cambios en la morfología, como esferas, bastones o prismas, modifican la distribución de electrones y provocan corrimientos en la longitud de onda máxima (λ_{max}), generalmente desplazándose hacia el rojo (mayor λ) al aumentar tamaño o al cambiar la forma a estructuras más anisotrópicas. Así, nanopartículas más grandes o con formas alargadas presentan picos de absorción a longitudes de onda mayores, mientras que las más pequeñas o esféricas tienen picos en longitudes de onda menores. Min Jeong Kwon y colaboradores reportan que las nanoesferas de oro tienen un λ típico máximo de 520 a 550 nm, con diámetros aproximados de 20 a 50nm, mientras que para las nanoestrellas de oro el pico de extinción principal se desplaza al rojo de 500 a 1000 nm, se origina a partir de nanopartículas casi esféricas con una pequeña rugosidad superficial, con un tamaño desde los 20nm hasta los 200nm [104,105].

La Figura 25 muestra el espectro de absorción en el rango UV-Vis del Rojo Allura. Se observa una banda intensa en $\lambda = 504 \text{ nm}$ la cual correspondiente al grupo funcional azo (-N=N-) responsable de la tonalidad rojiza del colorante, esta señal es atribuida a las transiciones $n - \pi^*$ [106].

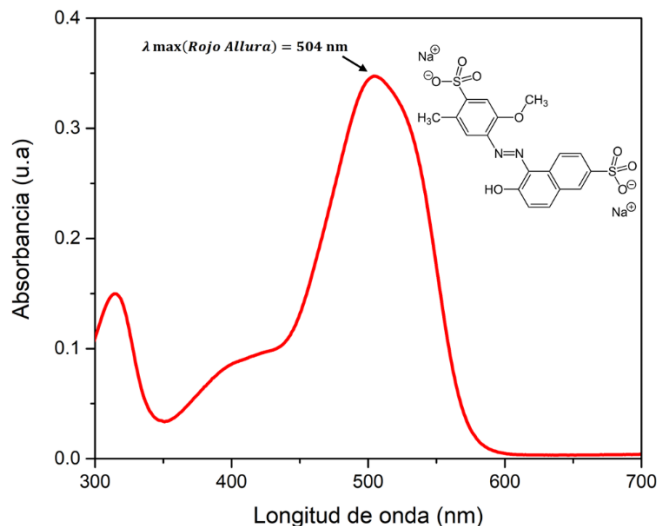


Figura 25. Espectro de absorción del colorante alimenticio Rojo Allura [Fuente propia].

La concentración del colorante rojo allura se determinó a partir de una curva de calibración. La solución madre fue preparada a 50ppm disolviendo la cantidad determinada del colorante en agua destilada en disoluciones respectivas de (1ppm, 3ppm, 6ppm, 8ppm, 10ppm, 20ppm, 30ppm, 40ppm). En la Figura 26 podemos observar las bandas obtenidas de cada concentración del colorante, con la banda característica del cromóforo en $\lambda = 504 \text{ nm}$ aproximadamente.

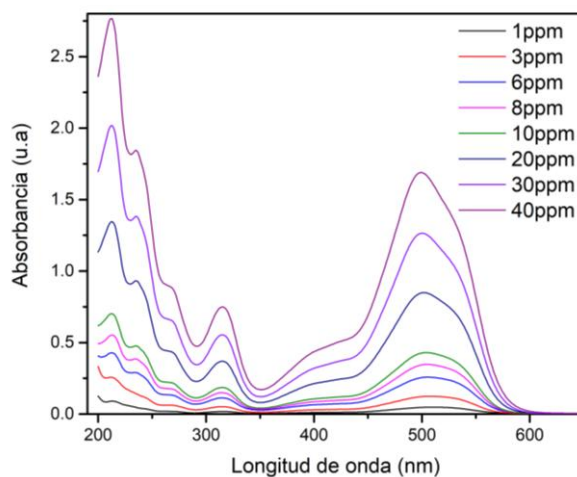


Figura 26. Espectro de absorción a diferentes concentraciones de rojo allura.

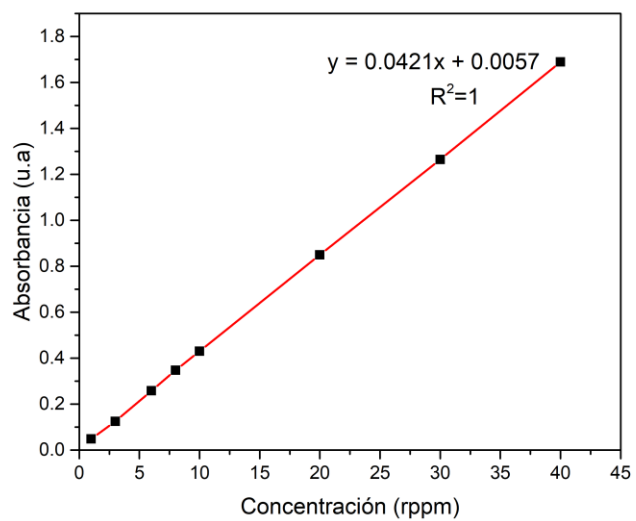


Figura 27. Ajuste lineal curva de calibración a diferentes concentraciones del colorante rojo allura.

3.4 Resultados de Espectroscopía de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR)

La espectroscopía de infrarrojo proporciona información de los grupos funcionales de compuestos químicos mediante vibraciones moleculares características de los enlaces químicos. Con el objetivo de corroborar si existen una absorción del colorante rojo allura en la superficie de las AuNs, se realizó una caracterización mediante FTIR. En la Figura 28 se presenta el espectro característico del rojo allura en polvo, el cual, presenta bandas en el rango de 3500 a 3000 cm^{-1} corresponden a vibraciones de estiramiento de grupos C-H, en el caso del colorante puede corresponder a su grupo metilo (-CH₃) y grupo hidroxilo (-OH), las bandas de 1620 a 1400 cm^{-1} corresponden a las vibraciones de estiramiento de su grupo funcional azo (-N=N-) y anillos aromáticos (C-H). Las bandas presentes en los 1300 a 1000 cm^{-1} correspondientes a los grupos funcionales sulfatos (-SO₃-). Las bandas presentes en los 900 a 500 cm^{-1} correspondientes a la flexión de grupos aromáticos (C-H) [107].

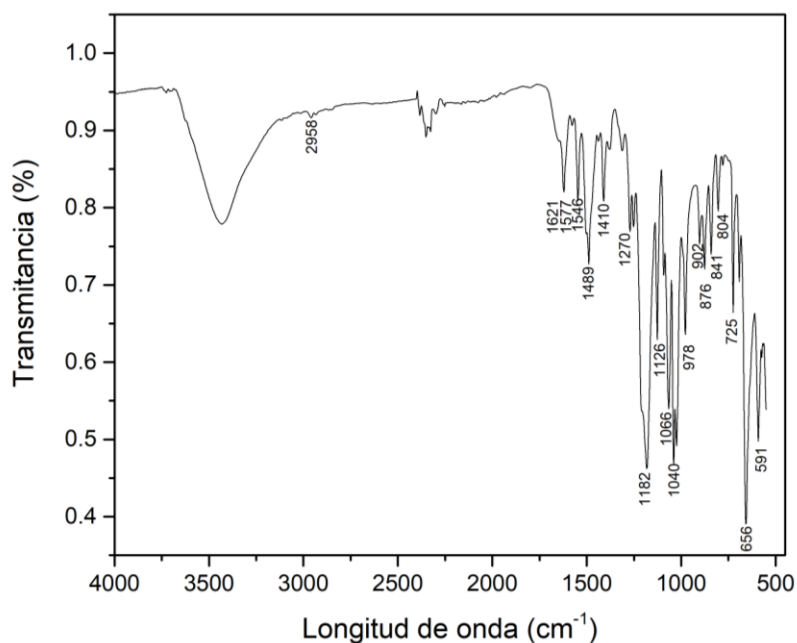


Figura 28. Espectro de infrarrojo Rojo Allura [Fuente propia].

Las mediciones de Raman se realizaron sobre un soporte de aluminio, con la finalidad de descartar las bandas asociadas a este metal se realizó la caracterización FTIR del soporte utilizado, en la Figura 29 se representa las bandas espectrales del papel aluminio comercial. Se observa una banda en el intervalo de 2400 a 2000 cm^{-1} correspondiente a una flexión de la molécula de CO₂ presente y una banda en los 3700 a 3400 cm^{-1} correspondientes a grupo OH de la molécula AlOH. Las bandas espectrales en el intervalo de 900 a 1700 cm^{-1} corresponden a grupos de estiramiento de óxidos de aluminio (Al-O) [108].

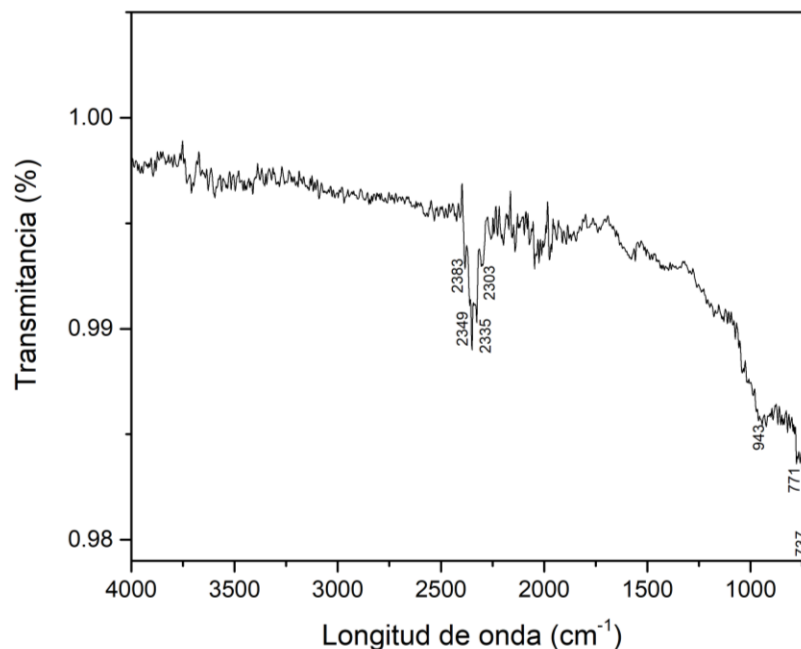


Figura 29. Espectro de infrarrojo papel aluminio comercial [Fuente propia].

Las Figuras 30 y 31 corresponden a los espectros de FTIR obtenidos de dos muestras adsorbidas sobre la superficie de las AuNp's. La primera corresponde a una solución de 20 ppm del colorante Allura y la segunda a una solución de botana de maíz respectivamente.

El espectro de infrarrojo del rojo Allura presenta bandas alrededor de 3500 a 3000 cm^{-1} , 1620 a 1400 cm^{-1} , 1300 a 1000 cm^{-1} . Se observa una banda intensa en 2600-2700 cm^{-1} la cual puede ser asignada a correspondiente a una flexión de la molécula de CO_2 presente observada en el soporte de aluminio ya que la muestra se encuentra soportada sobre ese substrato. Por otra parte, no hay cambios significativos en la posición o ensanchamiento de las bandas restantes que conforman al espectro del colorante, por lo que la asignación es la misma que la descrita en el párrafo anterior.

Las bandas presentes alrededor de 1300 a 1000 cm^{-1} se asignan a los grupos funcionales sulfatos ($-\text{SO}_3^-$). Las bandas presentes en los 900 a 500 cm^{-1} correspondientes a la flexión de grupos aromáticos (C-H). También, se observan bandas características de los precursores utilizados en la síntesis de las AuNs en un rango vibracional de los 3000 a 2800 cm^{-1} representando bandas de estiramiento de (C-H), en los 3600 cm^{-1} representa grupos hidroxilos (O-H), en los 1200 a 1000 cm^{-1} representando grupos (C-O) característicos del Triton x-100 y una banda vibracional en 1700 cm^{-1} representando el grupo (C=O) del ácido ascórbico.

Para el espectro de la botana de maíz absorbida mediante superficie de AuNp's (Figura 31), se presentan bandas asignadas al colorante rojo allura alrededor de 3700 a

3500 cm^{-1} corresponden a vibraciones de estiramiento de grupos hidróxidos (OH), bandas alrededor de 3000 a 2800 cm^{-1} representa bandas de estiramiento de grupos (C-H) asignadas a grupos metilos, las bandas alrededor de los 1200 a 1000 corresponden a vibraciones de estiramiento de grupos sulfatos (S=O), la banda característica del colorante entre los 1600 a los 1400 cm^{-1} las cuales corresponden a vibraciones de estiramiento de su grupo funcional azo (-N=N-) y anillos aromáticos (C-H). Además, se observan bandas características de los precursores utilizados en la síntesis de las AuNs en un rango vibracional de los 3000 a 2800 cm^{-1} asignadas previamente.

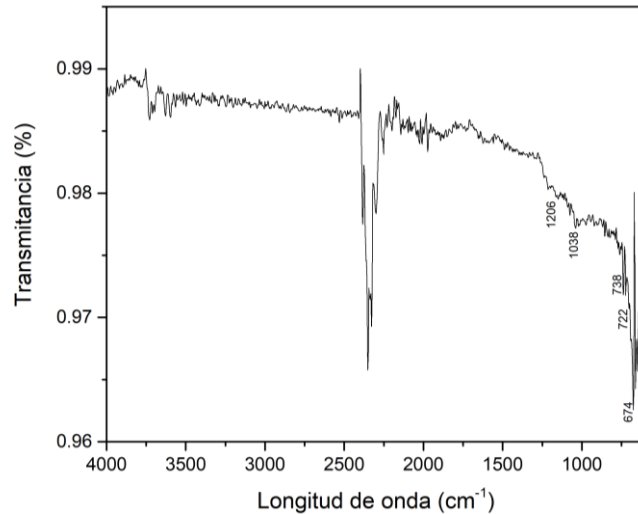


Figura 30. Espectro de infrarrojo 20ppm colorante allura [Fuente propia].

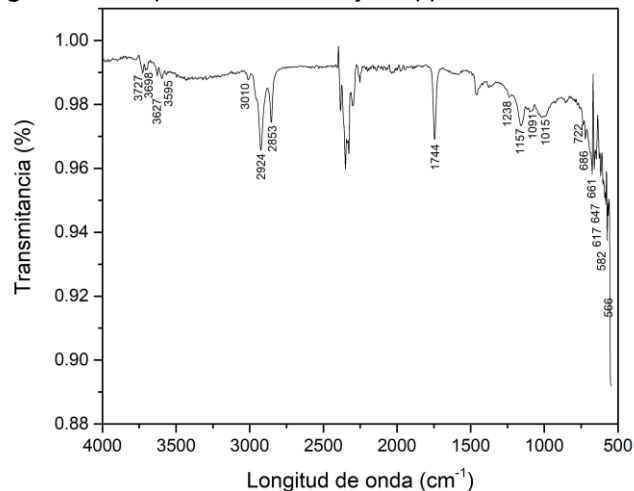


Figura 31. Espectro de infrarrojo M1-D [Fuente propia].

En la Figura 32, se presentan los espectros de FTIR obtenidos de clorofenol (molécula utilizada en industria química para la fabricación de herbicidas y pesticidas) adsorbido sobre las muestras M1, M3 y M4 (AuNp's). Los espectros presentan bandas en rangos de los 4000 a 3500 cm^{-1} asignados a bandas de estiramiento de grupos hidróxidos (OH), bandas de los 3100 a 3050 asociados a vibraciones de estiramiento de

grupos (C-H) del anillo aromático, en el rango de 2500 a 2400 cm^{-1} , bandas en el rango de 1900 a 1000 cm^{-1} , asignadas a vibraciones de estiramiento (C=C), flexión del grupo (C-H) característicos de la molécula de fenol, no se observan cambios significativos entre los espectros de la molécula en presencia de diferentes muestras de Au. [109,110].

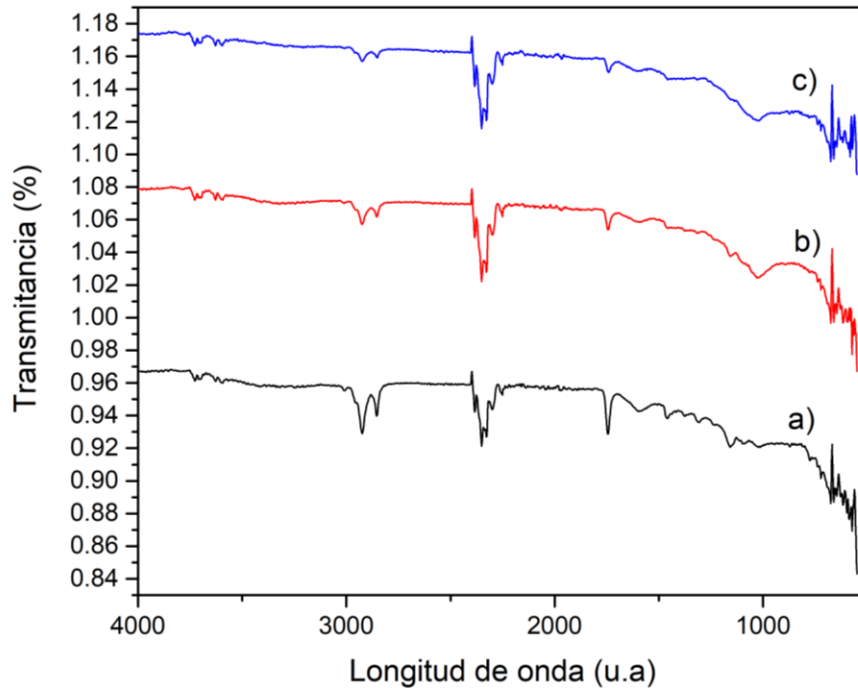


Figura 32. Espectro de infrarrojo cloro fenol: a) cloro fenol con nanopartículas de oro M1(45 μM de AgNO_3), b) cloro fenol con nanopartículas de oro M3(60 μM de AgNO_3) y c) cloro fenol con nanopartículas de oro M4(100 μM de AgNO_3) [Fuente propia].

3.5 Espectroscopía Micro-Raman

Las AuN's se utilizaron en la detección de moléculas de interés en la industria de los alimentos como: colorante allura, bebida de fresa, botana de maíz y el clorofenol (molécula precursora de herbicidas) mediante espectroscopía micro-Raman y efecto SERS. En la Figura 33 muestra el espectro Raman del cloro fenol en forma de sólido granular. El espectro micro Raman del Cloro fenol está constituido de bandas vibracionales en los 1600 a 1500 cm^{-1} , las cuales están asignadas a enlaces C=C correspondientes al anillo aromático, bandas en rango de 1300 a 1000 cm^{-1} asignadas a enlaces C-H y bandas vibracionales alrededor de 700 a 600 cm^{-1} asignadas a enlace C-Cl [111].

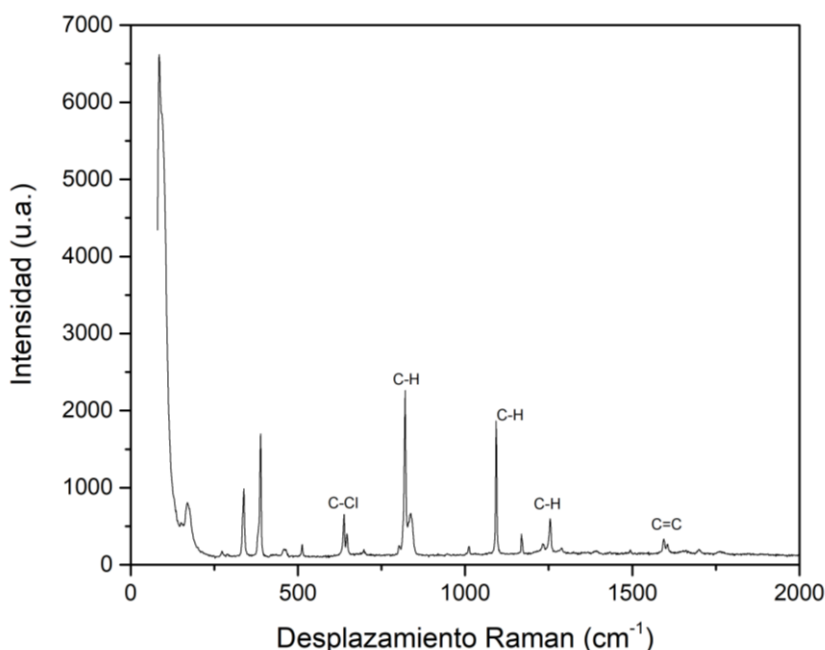


Figura 33. Espectro Micro Raman del clorofenol en sólido granular [Fuente propia]. Se evaluó la posible aplicación de las AuNp's en la detección del clorofenol en medio acuoso, por lo que se preparó una disolución de 50ppm y se depositó sobre los espejos de oro previamente sintetizados. En la Figura 34 se presentan los espectros microRaman del clorofenol en solución adsorbido en la superficie de las AuNp's a diferentes concentraciones; M1(45 μM de AgNO_3), M3(60 μM de AgNO_3), M4(100 μM de AgNO_3), obteniendo bandas en 600, 890, 1038, 1400, 1461, 1600 cm^{-1} que coinciden con los modos característicos del clorofenol.

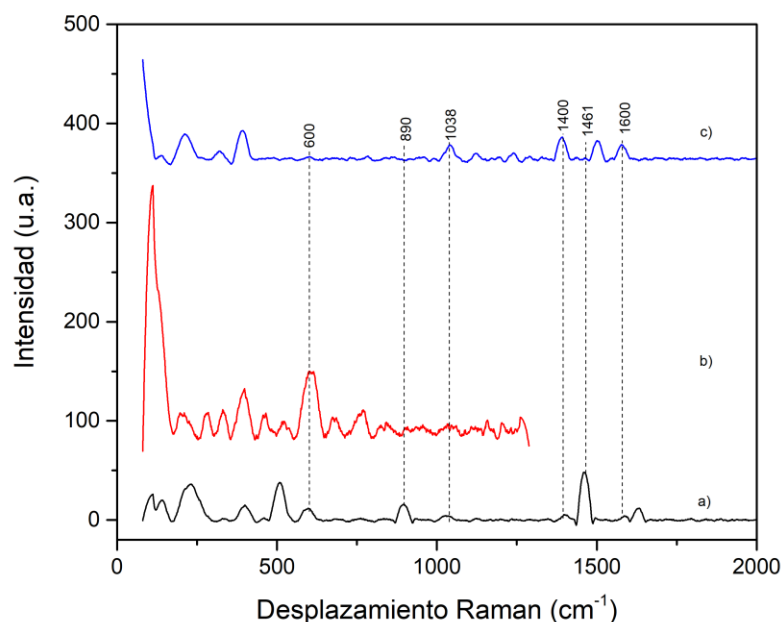


Figura 34. Espectro Micro Raman del clorofenol con AuNp's: a) M1(45 μ M de AgNO₃), b) M3(60 μ M de AgNO₃), c) M4(100 μ M de AgNO₃) [Fuente propia].

El espectro SERS del cloro fenol en nanopartículas de oro es similar a los espectros SERS de cloro fenol en nanopartículas de plata reportados por Kun Ge y colaboradores, reportando bandas vibracionales en 651, 414 y 1550 cm^{-1} [112]. A pesar de las diferencias en las bandas, la similitud en las regiones clave relacionadas con vibraciones aromáticas en el rango de 600 a 650 cm^{-1} y 1400 a 1600 cm^{-1} indican que ambos análisis detectan la presencia de clorofenol con las nanopartículas independientemente del metal a utilizar.

Las Figuras 35 y 36 presentan los espectros microRaman para el colorante rojo allura en sólido y botana de maíz en sólido respectivamente. En el primer caso, el espectro Raman presenta 7 bandas características en 472, 750, 1126, 1182, 1226, 1496 y 1580 cm^{-1} . Los resultados obtenidos se comparan con datos experimentales reportados por Yiming Ou y colaboradores en donde reportan bandas que se asocian al colorante rojo allura permitiendo identificar las diferentes zonas de vibraciones entre los rangos de 400 a 700 cm^{-1} y de 1200 a 1600 cm^{-1} [113]. Los modos vibracionales en 1226 y 1410 cm^{-1} están asociados al enlace -CH₃, en vibraciones de 1496 cm^{-1} está asociado al enlace C-H, el estiramiento del anillo aromático se encuentra en 1126, 1580 cm^{-1} , las vibraciones en 472, 1182 están asociados a los enlaces S-O.

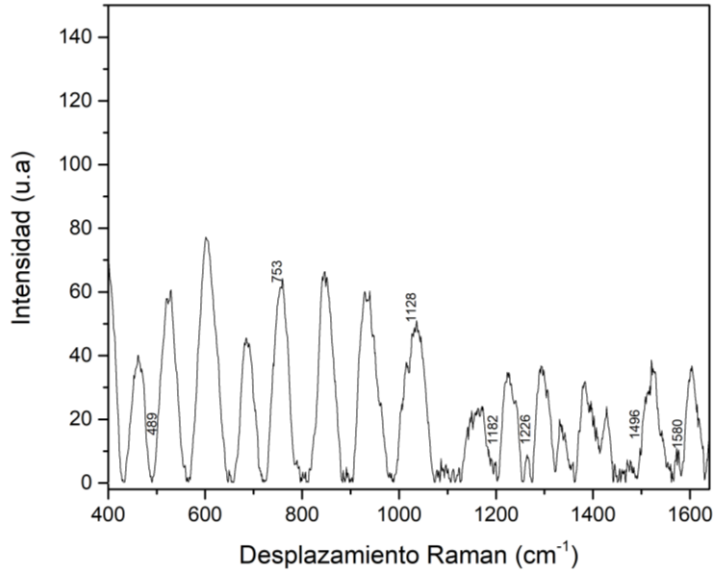


Figura 35. Espectro Micro Raman colorante rojo allura [Fuente propia].

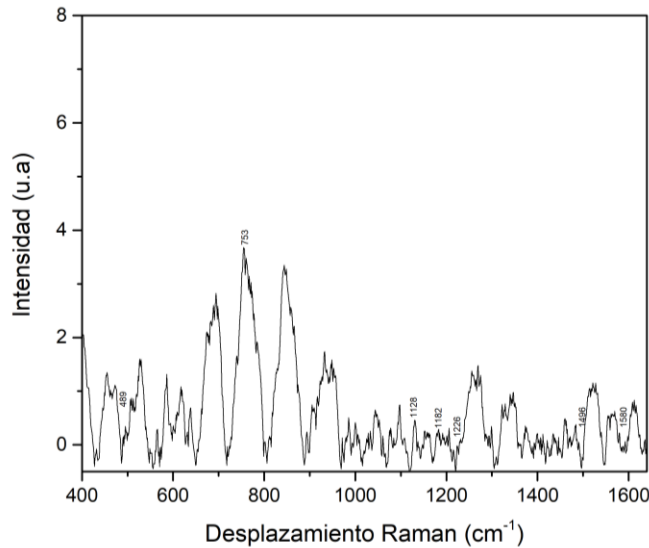


Figura 36. Espectro Micro Raman de la botana de maíz [Fuente propia].

La espectroscopía Raman se utilizó para analizar el colorante rojo allura y una botana de maíz que contiene el colorante. Los resultados obtenidos muestran diferencias significativas entre estos, la naturaleza química del colorante influye en su comportamiento espectroscópico, presentando características que implican una resolución compleja en su espectro, mostrando una intensidad mayor en sus bandas a comparación de la botana donde la concentración del colorante es significativamente menor lo que resulta en una detección más fácil y con una menor intensidad en sus bandas, así mismo la posición de las bandas puede verse afectada debido a la interacción con los componentes de la matriz del maíz.

En la Figura 37 se muestra el comportamiento espectral SERS del colorante rojo allura a diferentes concentraciones (6, 8, 10, 20, 30 y 40ppm), adsorbidos con

nanopartículas de oro M1(45 μ M de AgNO₃), M3(60 μ M de AgNO₃) y M4(100 μ M de AgNO₃). Observando un comportamiento vibracional en diferentes regiones espectrales de 472, 750, 1126, 1182, 1226, 1496 y 1580 cm⁻¹ correspondientes al colorante.

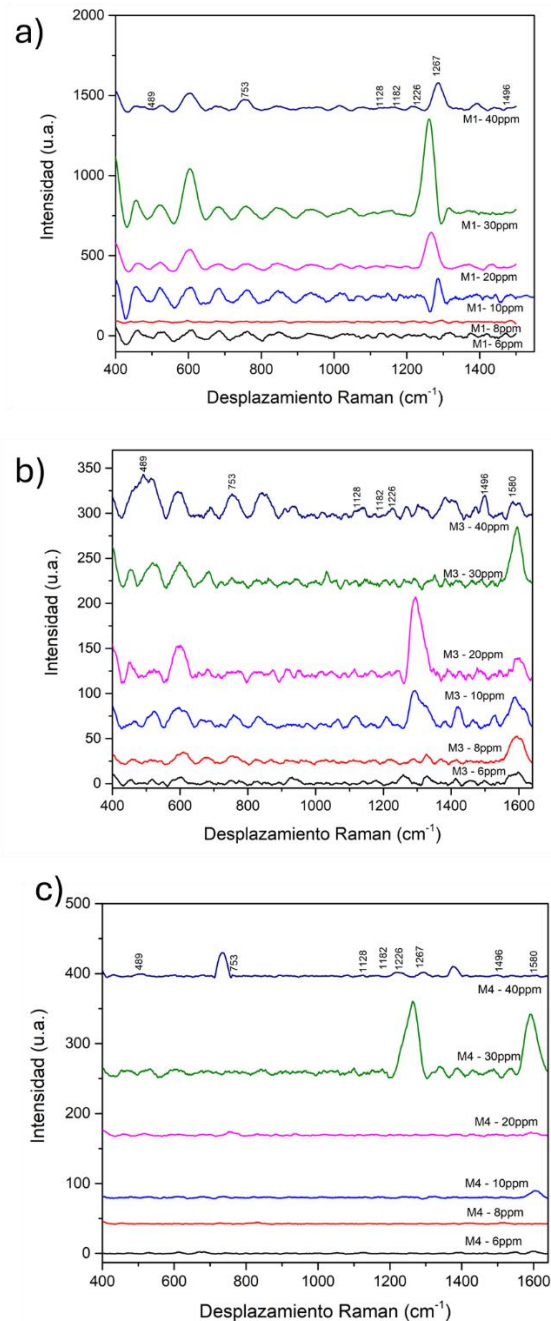


Figura 37. Espectro Micro Raman: a) M1, b) M3, c) M4 [Fuente propia].

La detección del colorante allura a distintas concentraciones utilizando superficies metálicas mostro una tendencia mayor en su intensidad, a medida que se incremente la concentración del colorante allura se espera que la intensidad de las señales Raman también aumenten, Yue Yao, Wen Wang y colaboradores reportaron un estudio de detección del colorante rojo allura en caramelos, determinado que mientras la concentración del colorante aumenta la intensidad de igual manera aumenta [114]. Esto se debe a que una mayor cantidad de moléculas del colorante genera más interacción con la luz incidente, sin embargo, esto no siempre es lineal y en concentraciones muy altas puede existir efectos de saturación afectando la intensidad de la señal. La muestra M1(45 μ M de AgNO₃) mostro la mejor detección del colorante allura en cuanto resolución e intensidad a comparación de las muestras M3(60 μ M de AgNO₃) y M4(100 μ M) mostrando una detección deficiente en cuanto señales menos intensas y resueltas.

En la Figura 38 se muestra el comportamiento espectral SERS de alimentos industriales que contienen el colorante rojo allura; una bebida de fresa y botana de maíz adsorbidas por nanopartículas de oro M1(45 μ M de AgNO₃), M3(60 μ M de AgNO₃) y M4(100 μ M). Observando un comportamiento vibracional en diferentes regiones espectrales de 472, 750, 1126, 1182, 1226, 1496 y 1580 cm⁻¹ correspondientes al colorante.

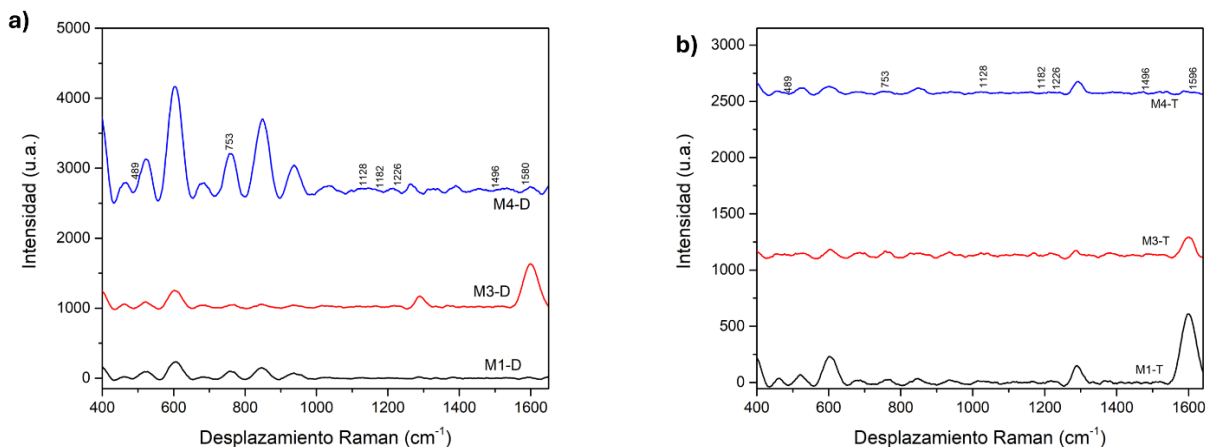


Figura 38. Espectro Micro Raman: a) bebida de fresa, b) botana de maíz [Fuente propia].

La detección de los alimentos industriales que contienen el colorante allura utilizando superficies metálicas mostro una tendencia mayor en su intensidad; Yiming Ou, Xiaohui Wang y colaboradores reportaron que la presencia de nanopartículas de oro confiere una elevada sensibilidad y estabilidad lo que hace efectiva la detección de bebidas que contienen el colorante rojo allura [115]. Mostrando una mejor detección para los alimentos en cuanto a resolución e intensidad en la muestra M1(45 μ M de AgNO₃) a comparación de las muestras M3(60 μ M de AgNO₃) y M4(100 μ M).

La detección del colorante allura mediante espectroscopía Raman sin la presencia de superficies metálicas presentó una serie de desafíos, obteniendo señales débiles y con alta fluorescencia inherente del colorante en estas condiciones. En contraste, cuando se emplearon superficies metálicas, en este caso nanopartículas de oro con morfología de estrella, la detección del colorante mejoro notablemente.

Dentro de las limitaciones observadas en el análisis por micro-Raman:

La reproducibilidad en la fabricación de nanoestrellas de oro con morfología uniforme puede ser un desafío. Las pequeñas variaciones en la forma, tamaño y número de puntas afectan la intensidad y consistencia de la señal SERS. Al obtener una cantidad pequeña de nanopartículas de oro limita la señal SERS.

En muestras complejas, como alimentos o bebidas, el propio componente orgánico y componentes adicionales pueden generar fluorescencia o interferencias espectrales que dificultan la detección selectiva del colorante rojo Allura.

Las nanoestrellas pueden sufrir agregación o cambios en su estructura durante almacenamiento o uso, lo que reduce la reproducibilidad y la sensibilidad del método.

Posibles mejoras:

El volumen de las nanopartículas de oro es un parámetro fundamental para la sensibilidad en la detección del componente. Se sugiere que se aumente la cantidad del volumen en las nanopartículas, una adecuada y alta centrifugación influye para una mayor cantidad y obtención de espejos de oro más grandes.

El volumen de nitrato de plata es un parámetro crítico en la síntesis de nanoestrellas de oro, ya que influye directamente en la formación y crecimiento de las puntas características de las nanoestrellas. Un volumen adecuado de AgNO_3 favorece la deposición selectiva de plata en ciertas facetas del oro, promoviendo la formación de puntas afiladas que generan la amplificación SERS. Por el contrario, un exceso o déficit de AgNO_3 puede resultar en nanoestructuras con morfologías menos definidas o agregación, disminuyendo la sensibilidad y reproducibilidad del método. Por ello, optimizar y controlar con precisión el volumen de nitrato de plata es fundamental para obtener nanoestrellas con propiedades óptimas para SERS.

Ajustar el tiempo de reacción durante la síntesis puede mejorar la uniformidad y estabilidad de las nanoestrellas, permitiendo un mejor control sobre el tamaño y la forma de las puntas.

Conclusiones

Se sintetizaron nanopartículas de oro con control de morfología por el método de reducción química asistida con semilla.

Se obtuvieron nanopartículas de oro con morfología de estrella con un tamaño promedio de 43 nm. Los resultados obtenidos a partir de SEM y TEM revelaron que es posible controlar la morfología y tamaño a una concentración de 45 μ M de nitrato de plata (AgNO₃).

La secuencia en la incorporación de los reactivos durante la síntesis demostró ser un factor determinante en la morfología, tamaño y propiedades ópticas de las nanopartículas. Al realizar un cambio en la secuencia de adición, así como las concentraciones y tiempos de reacción se obtienen diferentes morfologías con características ópticas diferentes, destacando la importancia de controlar rigurosamente los parámetros de síntesis para obtener nanoestructuras complejas.

La caracterización por espectroscopía UV-Vis permitió identificar una banda de absorción alrededor de 500 nm característica confirmando la formación de nanopartículas de oro y detección del colorante allura.

La cantidad de nanopartículas de oro presentes en la muestra y la correcta formación de los espejos de oro son factores críticos que influyen directamente en la sensibilidad y precisión en la detección del colorante allura, una mayor cantidad en la concentración de las nanopartículas favorece la generación de una mayor superficie activa incrementando la interacción con el colorante y por ende amplificando las señales ópticas facilitando las detecciones en concentraciones bajas.

La formación de enlaces o interacciones entre las nanopartículas de oro y los componentes del colorante se confirmaron con los espectros vibracionales de FTIR con bandas de grupos carbonilos, aminas, o grupos hidroxilo indicando la adsorción del colorante con las nanopartículas formadas.

La caracterización por espectroscopía Micro-Raman permitió confirmar que la presencia de superficies metálicas a través del efecto SERS, permiten un aumento de señal, mejorando la sensibilidad en la detección de compuestos orgánicos, mostrando una detección hasta bajas concentraciones de 6ppm

Se logró identificar y cuantificar la presencia del rojo 40 en la botana de maíz y la bebida de fresa, lo que permite evaluar su conformidad con las normativas vigentes.

Anexo 1. Técnicas de caracterización de materiales

Los métodos de caracterización son esenciales para poder comprender sus propiedades únicas y el comportamiento del material, describiendo las características físicas, químicas y estructurales. Consiste en un conjunto de técnicas, métodos y análisis de las propiedades de un material bajo diferentes condiciones [116].

A.1.1 Microscopia electrónica de barrido (SEM)

Esta técnica consiste en la obtención de imágenes ampliamente es utilizada en investigación de materiales debido a su alta resolución y capacidades de analizar características morfológicas, estructurales y químicas de la muestra. El microscopio electrónico es el encargado de hacer visible una imagen emitida por los rayos de luz [117].

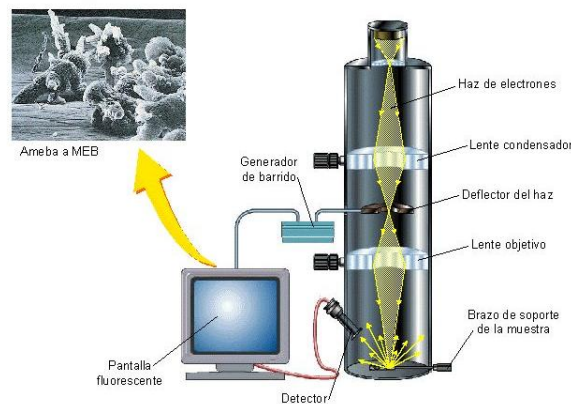


Figura 39. Esquema de equipo SEM [118].

El fundamento del efecto SEM fue desarrollado en 1965 este utiliza un haz electrónico móvil. Se lleva a cabo cuando los electrones emitidos por un cátodo de tungsteno pasan a través de una columna, estos electrones son acelerados a través de un alto voltaje y se utiliza un sistema de lentes para focalizar el haz y hacerlo incidir.

La muestra debe ser colocada en una cámara de vacío, ya que esta técnica opera a condiciones de alto vacío para evitar que los electrones sean dispersados por las moléculas de aire. Una vez que la muestra fue colocada el haz de electrones se desplaza sobre la superficie de la muestra en un patrón de barrido. Como respuesta al impacto electrónico se generan los electrones secundarios, estos electrones son detectados mediante un dispositivo denominado Everhart-Thornley y SED (solid State Detector) convirtiendo la señal de electrones en una señal eléctrica dando lugar a una imagen. La imagen resultante es una interpretación en escala grises topográficas [119,117].

La interacción de los electrones incidentes con el material tienen lugar en un volumen llamado zona de interacción la cual nos proporcionara tres tipos de señales, los electrones expulsados de la propia muestra, es decir los electrones secundarios la cual nos proporciona información detallada sobre la morfología, electrones incidentes que son

retro dispersados por los núcleos de los átomos de la muestra y rayos x emitidos como consecuencia de las transiciones electrónicas, estos últimos nos proporcionan información sobre su composición (ver figura 13) [120].

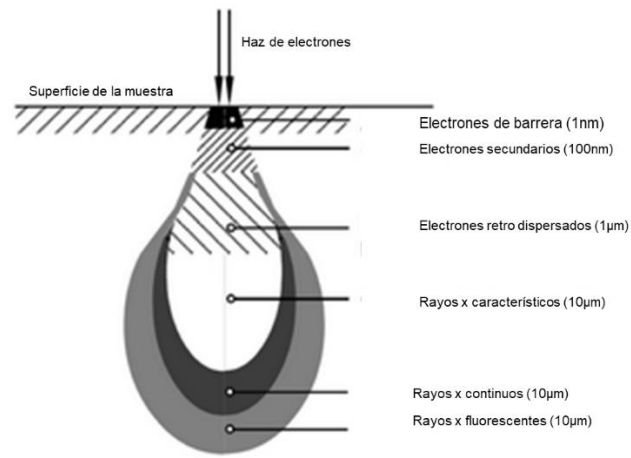


Figura 40. Esquema de volumen de interacción electrónica [121].

Esta técnica es ampliamente utilizada en diversos campos como el análisis de materiales, utilizado para estudiar su microestructura, para entender las propiedades que estos poseen. En la rama de la medicina y biología utilizada para la examinación morfológica de células, tejidos y microorganismos. En la geología para el análisis de minerales o rocas, en la electrónica para el análisis de circuitos integrados y dispositivos semiconductores [122,120].

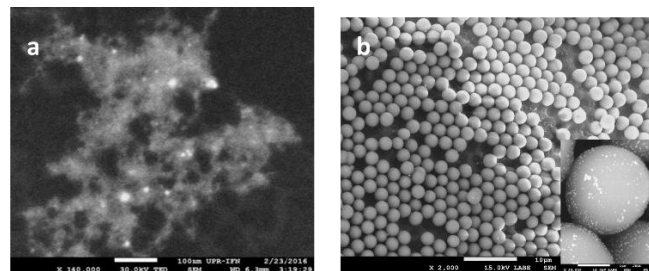


Figura 41. Imagen SEM. a) nanocompuestos de plata, b) partículas de silicio con partículas de Au [123,124].

A.1.2 Microscopia electrónica de transmisión (TEM)

Esta técnica para la resolución de imágenes es similar a la técnica SEM, en la microscopia TEM el haz de electrones si atraviesa la muestra. Esta microscopia da inicio en 1936 por Ernst Ruska con los fundamentos de la óptica de electrones con un instrumento capaz de lograr una amplificación de 400x [125].

Esta se basa en la transmisión de electrones a través de una muestra delgada es decir en nanómetros para permitir que los electrones puedan atravesarla. La muestra preparada será colocada en la cámara de vacío del TEM. Este proceso comienza con la generación de los electrones en un cañón utilizando un filamento de tungsteno que es calentado para liberar electrones. Estos electrones son acelerados mediante un voltaje, la cantidad de electrones que atraviesen la muestra dependen de la densidad y la composición de los materiales, los electrones en áreas menos densas son más fáciles de transmitir siendo absorbidos o dispersados en áreas más densas. Los electrones transmitidos son recogidos por un sistema de lentes electromagnéticas responsables de enfocar el haz de electrones esencial para la resolución de la imagen [126].

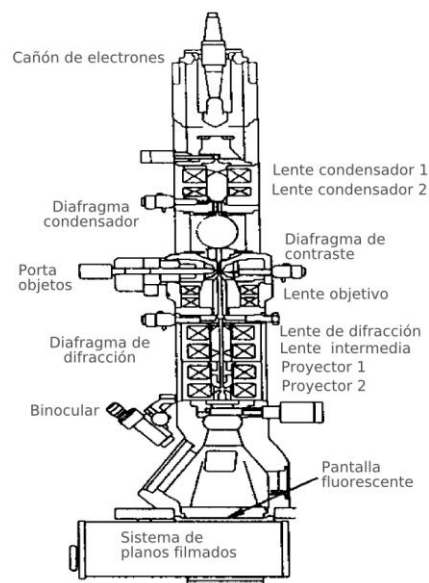


Figura 42. Esquema microscopio electrónico de transmisión [127].

Esta técnica es ampliamente utilizada en diversos campos tanto en ciencia de materiales como en biomedicina, se puede determinar la morfología, forma, dimensiones, posición, estudiar defectos, así como su composición química del material [128].

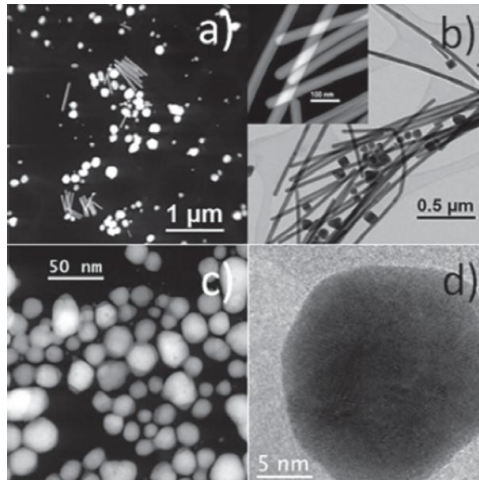


Figura 43. NPs de plata, diferentes morfologías: a) varillas y esféricas; b) cubos, triángulos y varillas; c) poliedrales; d) láminas [129].

A.1.3 Espectroscopía UV-Vis

Este método se utiliza para estudiar la interacción de la radiación electromagnética de ondas ultravioletas y visibles con las moléculas de la muestra. Esta técnica consiste en la absorción de radiación por parte de las moléculas las cuales nos permite conocer información sobre sus estados energéticos, estructuras y concentraciones.

El instrumento utilizado para llevar a cabo esta técnica recibe el nombre de espectrofotómetro (figura 41), conformado por una fuente de radiación UV y visible, generalmente utilizadas las lámparas de deuterio, wolframio y/o xenón, un monocromador compuesto por un colimador de salida encargado de seleccionar la longitud de onda, finalmente está conformado por uno o varios detectores los cuales son encargados de medir la intensidad de la radiación formando un espectro de absorción y/o transmisión [130].

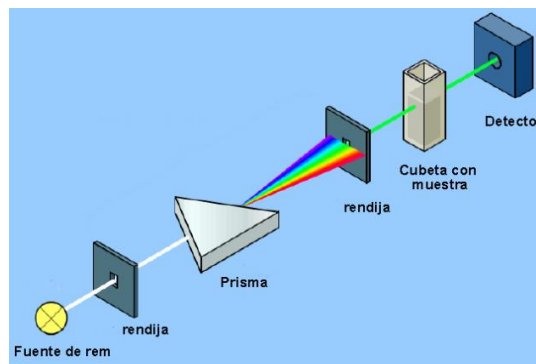


Figura 44. Estructura general de un espectrofotómetro UV-Vis [131].

El principio fundamental de la espectroscopía se basa en la relación de frecuencias de Bohr-Einstein, la cual establece que la diferencia de energía entre dos estados discretos de una molécula está relacionada con la frecuencia de la radiación electromagnética que se absorbe. Cuando la molécula absorbe fotones de luz, los electrones de las moléculas pueden ser excitados a niveles más altos de energía lo que arroja los picos de absorción en un espejo o conocidos como transiciones electrónicas [132].

Esta técnica se ha empleado en diversas áreas lo que permite determinar la concentración de una solución mediante la ley de Beer-Lambert, la cual describe la transmisión de un haz de radiación a través de una sustancia y la concentración de la sustancia (ver figura 18), es decir que existe una relación lineal entre la concentración y la absorbancia de la solución [133].

$$A = -\log_{10} \frac{P}{P_0} = abc$$

Donde: A = absorbancia, P = intensidad, a = coeficiente de extinción, b = longitud del medio absorbente, c = concentración del medio absorbente.

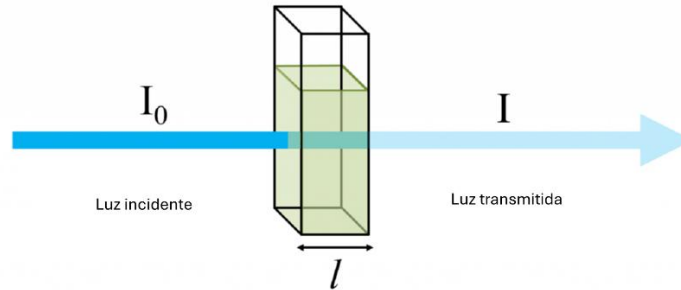


Figura 45. Ilustración Ley de Beer-Lambert [134].

La espectroscopía UV-Vis opera en un rango de longitudes de onda que va desde los 200 nm hasta los 800 nm, abarcando la región UV como la visible del espectro.

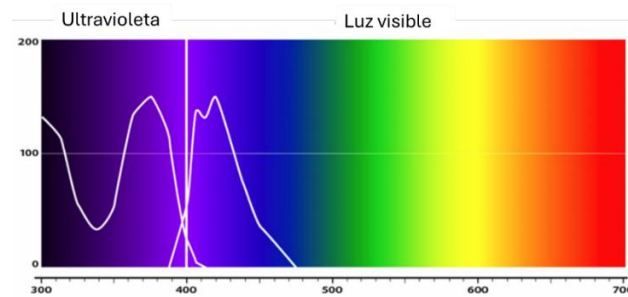


Figura 46. Rango espectral del UV-Vis [135].

En el caso de las nanopartículas de oro nos permite evidenciar el fenómeno de plasmón superficial, el cual refleja la oscilación colectiva de los electrones de conducción de las nanopartículas por la interacción de estos con la luz incidente. Existe una frecuencia de resonancia para la interacción entre la nanopartícula y el haz de luz originando un máximo de absorción, asociado al tamaño y forma de las nanopartículas [136].

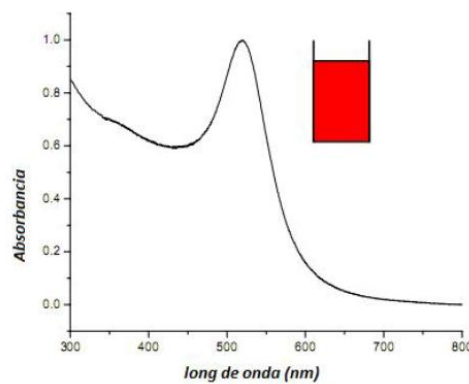


Figura 47. Ejemplificación de espectro de nanopartículas esféricas. Banda de absorción alrededor de 520nm con un color de origen rojo [137].

A.1.4 Espectroscopía de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR)

La espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier es una técnica que permite obtener un espectro actuando como huella dactilar de una molécula biológica que absorbe la onda infrarroja de acuerdo con los enlaces químicos de las moléculas identificando y caracterizando su estructura específica, tales como lípidos, proteínas, carbohidratos y ácidos nucleicos [138].

Este método estudia la absorción o emisión de energía radiante originada por la interacción entre la radiación electromagnética y el material a analizar, basada en la posibilidad que tienen las moléculas de rotar y vibrar a distintas frecuencias. La luz infrarroja se absorbe a frecuencias específicas directamente relacionadas con la energía de enlace vibratorio interaccionando con la molécula, siendo que los diversos enlaces de la molécula vibran con diferentes energías por lo tanto absorben longitudes de onda distintas [139].

La IR consiste en proyectar una luz infrarroja sobre una red de difracción que separa la luz por longitudes de onda, esta técnica comienza separando la luz, pasándola por una rendija para reducir el haz de luz dispersándola en distintas longitudes de onda denominadas como espectroscopía infrarroja.

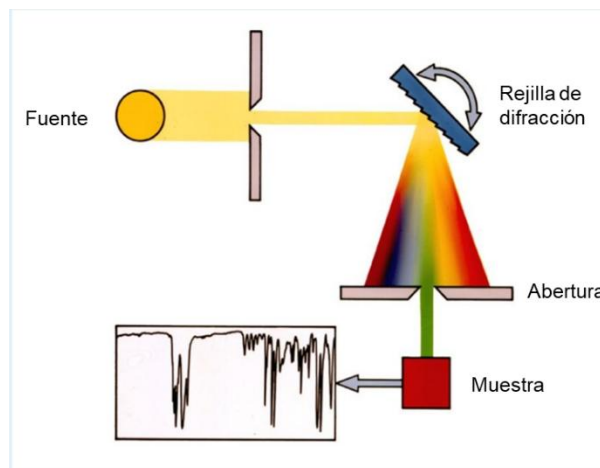


Figura 48. Esquema espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier [140].

Esta región se divide en tres zonas: infrarrojo cercano ($4000 - 14000 \text{ cm}^{-1}$), infrarrojo medio ($400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$) e infrarrojo lejano ($10-400 \text{ cm}^{-1}$). El uso de esta técnica tiene un amplio uso en el análisis de moléculas para comprender mejor la estructura de los materiales asegurando que las materias primas, compuestos intermedios o productos terminados se hallen dentro de las especificaciones [141].

Esta técnica permite identificar los grupos funcionales correspondientes de un compuesto químico, como lo son los grupos aromáticos (C-H), alquenos (C=C), hidroxilo (-OH), sulfatos (-SO₃), amidas (N-H), entre otros.

En la tabla 5 podemos observar bandas de absorción correspondientes de grupos orgánicos [142].

Tabla 5. Bandas características de espectroscopía infrarroja.

Tipo de vibración		Frecuencia (cm⁻¹)
C-H	Alcanos (tensión)	3000-2850
	-CH ₃ (flexión)	1450 y 1375
	-CH ₂ - (flexión)	1465
	Alquenos (tensión)	3100-3000
	Alquenos (fuera del plano de flexión)	1000-650
	Aromáticos (tensión)	3150-3050
	Aromáticos (fuera del plano de flexión)	900-690
	Alquino (tensión)	ca. 3300
	Aldehídos	2900-2800 2800-2700
C=C	Alqueno	1680-1600
	Aromáticos	1600 y 1475
CC	Alquino	2250-2100
C=O	Aldehído	1740-1720
	Cetona	1725-1705
	Ácidos carboxílicos	1725-1700
	Éster	1750-1730
	Amida	1670-1640
	Anhídridos	1810 y 1760
	Cloruro ácido	1800
C-O	Alcoholes, éteres, ésteres ácidos carboxílicos, anhídridos	1300-1000
O-H	Alcoholes, fenoles Libre	3650-3600
	Alcoholes, enlace H	3500-3200
	Ácidos carboxílicos	3400-2400
N-H	Aminas y amidas primarias y secundarias (tensión)	3500-3100
	Aminas y amidas primarias y secundaria (flexión)	1640-1550
C-N	Aminas	1350-1000

C=C	Iminas y oximas	1690-1640
C°N	Nitrilos	2260-2240
X=C=Y	Alenos, quetanos, isocianatos, isotiocianatos	2270-1950
N=O	Nitro (R-NO ₂)	1550 y 1350
S-H	Mercaptanos	2550
S=O	Sulfóxidos	1050
	Sulfones, cloruros de sulfónidos	1375-1300 y
	Sulfatos, sulfoamidas	1200-1140
C-X	Fluoruro	1400-1000
	Cloruro	800-600
	Bromuro, yoduro	<667

A.1.5 Espectroscopía Micro-Raman

La espectroscopía Raman ha evolucionado rápidamente demostrando ser una técnica poderosa, estudiando materiales sólidos, líquidos y gaseosos. Consiste en la dispersión inelástica de una fracción de luz incidente en la muestra, la cual tiene cambios en la frecuencia debido al intercambio de energía con la materia, proporcionando información sobre la composición y estructura de la muestra [143].

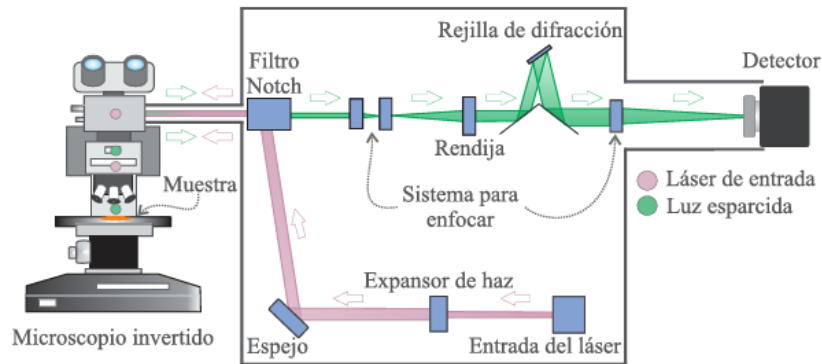


Figura 49. Esquema microscopio Raman [144].

Este método fue descubierto por el físico indio C.V.Raman en 1928, se basa en hacer incidir un láser sobre una muestra la cual es dispersada en dos tipos la dispersión elástica conocida como dispersión Rayleigh, en la cual la frecuencia del fotón incidente es la misma que la emitida por lo que no existe una variación de energía, pero una cantidad de luz es dispersada de manera inelástica presentando un cambio de frecuencia, provocando la excitación de la molécula a un estado excitado, luego el fotón regresa al estado fundamental dando lugar a la dispersión Raman-Stokes donde la frecuencia del fotón emitido es menor a la incidente existe una transferencia de energía a la molécula, cuando la frecuencia emitida es mayor a la incidente se lleva a cabo la dispersión Raman Anti-stokes donde se llega al estado de mínima energía [145].

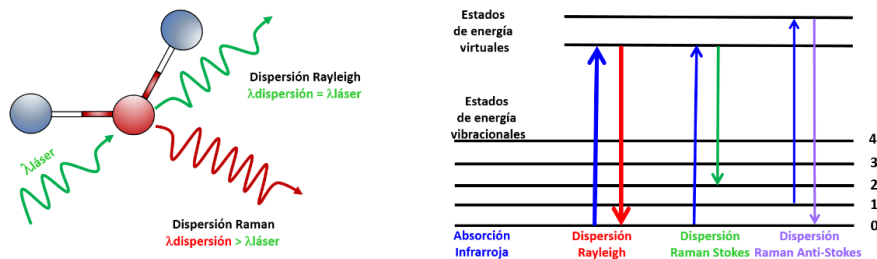


Figura 50. Ilustración esquemática dispersión Raman [146].

Los espectros obtenidos consisten en picos que representan diferentes modos vibracionales de la molécula, donde la posición e intensidad de estos permite identificar compuestos y obtener información sobre su estructura molecular [147].

A.1.6 Efecto SERS

El efecto SERS es una técnica que mejora la señal de espectroscopía Raman a través de una superficie metálica, lo que lo hace de gran utilidad para detectar moléculas a bajas concentraciones. Observado por primera vez por Fleischmann en 1974, cuando investigaron la piridina en la superficie de un electrodo de plata [148].

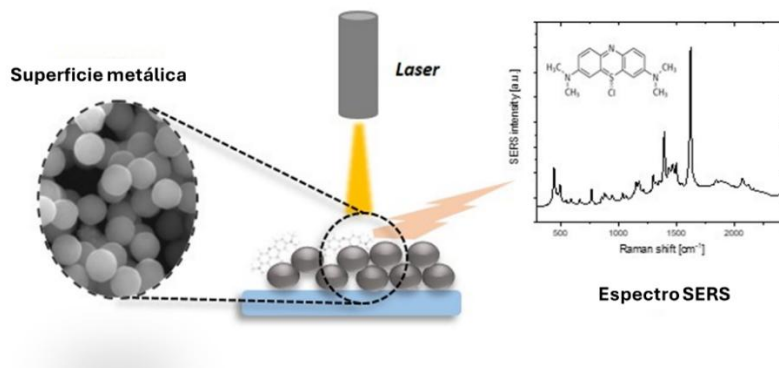


Figura 51. Esquema Efecto SERS [149].

Los estudios realizados en los años siguientes confirmaron que el origen de la mejora de SERS es doble y está relacionado con el efecto electromagnético (EM) y químico (TC). El efecto electromagnético sucede cuando se hace incidir el láser sobre la superficie metálica, generando ondas electromagnéticas, es decir la resonancia de plasmones de superficie estas son oscilaciones colectivas de los electrones libres que se encuentran en la superficie metálica provocando un aumento de intensidad en la señal. El efecto químico sucede con la interacción química entre las moléculas absorbidas y la superficie metálica con una transferencia de carga formando enlaces covalentes o iónicos débiles provocando un cambio en sus modos vibracionales por lo tanto existe una intensificación en la señal [150,151].

Esta técnica hace referencia a sustratos SERS, el material utilizado para mejorar la intensidad de la señal Raman, dentro de estos se encuentran electrodos metálicos, dispersiones coloidales de nanopartículas, nanopartículas metálicas. Los que se destacan son los coloides de plata y oro, debido a su fácil obtención y a las grandes propiedades ópticas que estos poseen para manifestar una resonancia de plasmón en el rango de luz visible e infrarroja [152].

El efecto SERS es aplicado en diversas áreas, en aplicaciones biológicas se han determinado estructuras activo de metaloenzimas, para detección de células cancerosas, en detecciones de proteínas, en aplicaciones farmacéuticas para la identificación de estos productos y mapas de concentraciones, caracterización de materiales, los colorantes azoicos han tenido estudios SERS debido a su alta polarizabilidad, aplicaciones ambientales para trazas de contaminantes orgánicos [153].

Referencias

- [1] Sanz Lafuente, G. (2006). Perspectivas de historia de la seguridad alimentaria. Entre la ley y la práctica social de la inspección 1855-1923. *Revista española de estudios agrosociales y pesqueros*, (212), 81-118.
- [2] Hernández-Cortés, C., & Pérez-Sánchez, A. (2020). La industria alimentaria en México: comportamiento y distribución geográfica durante 1999-2014. *Estudios sociales. Revista de alimentación contemporánea y desarrollo regional*, 30(56).
- [3] Cable, T. P. (2024, 9 enero). La evolución de la industria de alimentos procesados - Cablevey Conveyors. Transportadores de cable. <https://cablevey.com/es/la-evolucion-de-la-industria-de-los-alimentos-procesados/>.
- [4] Profesional, H. (2024, 31 enero). HISTORIA DE LA INDUSTRIA ALIMENTARIA. <https://www.linkedin.com/pulse/historia-de-la-industria-alimentaria-hosper-profesional-ijygf/>
- [5] Esafío, E. d., De las economías de los de, T. R., De países en desarrollo a crecer mucho más, 25 Usd al Día Según Los Precios, Embargo, 2005) Sin, & El, I. en 2050. (s/f). la agricultura mundial en la perspectiva del año 2050. *Fao.org*. Recuperado el 28 de enero de 2025, de https://www.fao.org/fileadmin/templates/wsfs/docs/Issues_papers/Issues_papers_SP/La_agricultura_mundial.pdf
- [6] Editorialgrupo-aea.com. Recuperado el 28 de enero de 2025, de <https://www.editorialgrupo-aea.com/index.php/EditorialGrupoAEA/catalog/download/39/92/213?inline=1>
- [7] Lorne J Hofseth, James R Hebert, Elizabeth Angela Murphy, Erica Trauner, Athul Vikas, Quinn Harris, Alexander A Chumanevich. «Allura Red AC is a xenobiotic. Is it also a carcinogen?» *Carcinogenesis*, <https://academic.oup.com/carcin/article/45/10/711/7731602>.
- [8] Dey García, R., & DEY GARCIA, R. E. B. E. C. A. (2018). Consumo de alimentos con el colorante alimenticio rojo 40 y su remoción por enterobacterias de la microbiota intestinal.
- [9] Porto, J. P., & Gardey, A. (2022, 15 julio). Aditivo - Qué es, usos, definición y concepto. *Definición.de*. <https://definicion.de/aditivo/>
- [10] Ibáñez, F., Torre, P., & Irigoyen, A. (2003). Aditivos alimentarios. *Universidad Pública de Navarra*, 1(1), 1-8.
- [11] Carbajal-Sánchez, Jocelyn Astrid. «Aditivos alimentarios adicionados en alimentos envasados o enlatados en México ¿información confiable?» *SCIELO*, 2024: https://scielo.isciii.es/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S2174-51452023000100006.

- [12] Profesional, H. (2024, 31 enero). HISTORIA DE LA INDUSTRIA ALIMENTARIA. <https://www.linkedin.com/pulse/historia-de-la-industria-alimentaria-hosper-profesional-ijygf/>
- [13] Atención, Grupo de Vías Respiratorias de la Asociación Española de Pediatría de. «Golosinas, colorantes y alergias en los niños .» Protocolos del GVR (DT- GVR-9), 2017: https://www.aepap.org/sites/default/files/documento/archivos-adjuntos/golosinas_alergias-2017.pdf.
- [14] Sarah, B. (2019, abril 18). A brief history of food colors + how to dye Easter eggs with natural ingredients. A Dollop of History. <https://historydollop.com/2019/04/18/a-brief-history-of-food-colors-and-how-to-dye-easter-eggs-with-natural-ingredients/>
- [15] (S/f-b). Redalyc.org. Recuperado el 30 de enero de 2025, de <https://www.redalyc.org/pdf/863/86329278005.pdf>
- [16] Natcol. (2024, 8 julio). NATCOL | Foods Colors Legislation - full article. NATCOL. <https://natcol.org/foods-colors-legislation-full-article/>
- [17] Porto, J. P. (2021, 12 mayo). Colorante - Qué es, definición, historia y origen. Definición.de. <https://definicion.de/colorante/>
- [18] suspiro. (s. f.). BREVE HISTORIA DE LOS TINTES NATURALES. SUSPIRO - HANDWOVEN TEXTILES MEET MODERN LIFE. <https://www.shopsuspiro.com/historias/breve-historia-de-los-tintes-naturales#:~:text=Se%20usan%20ra%C3%ADces%2C%20frutos%2C%20hojas,se%20encontraron%20pigmentos%20de%20colores>.
- [19] Equipo de Marketing. (2021, 13 abril). ¿Cuál es el procedimiento para obtener pigmentos naturales? - Farbe Naturals. Farbe. <https://farbe.com.mx/procedimiento-obtener-pigmentos-naturales/>
- [20] Ramírez, L. C. C., & Lozano, L. C. (2020). Principios físicoquímicos de los colorantes utilizados en microbiología. Nova, 18(33), 73-100.
- [21] El primer colorante sintético - Clickmica. (2017, 23 febrero). Clickmica. <https://clickmica.fundaciondescubre.es/conoce/descubrimientos/el-primer-colorante-sintetico/>
- [22] De IAlimentos, D. S. M. P. (2024, 31 mayo). Guía sobre colorantes: regulaciones, tendencias y alicaciones. IAlimentos. <https://www.revistaialimentos.com/es/noticias/guia-sobre-colorantes-regulaciones-tendencias-y-aplicaciones>
- [23] Alegbe, E. O., & Uthman, T. O. (2024). A review of history, properties, classification, applications and challenges of natural and synthetic dyes. Heliyon.

- [24] Colorante alimentario. (s/f). Ecured.cu. Recuperado el 8 de febrero de 2025, de https://www.ecured.cu/Colorante_alimentario
- [25] Estrella, M. A. E., Infantes, S., & Román, K. (2023). IMPACTO DEL USO DE COLORANTES NATURALES EN LA INDUSTRIA ALIMENTARIA. RECIENA, 3(1), 7-15.
- [26] Juan, R. S. (2013). La química del color en los alimentos. Química Viva, 12(3), 234-246.
- [27] (S/f). Sostenibilidadmasvida.com. Recuperado el 8 de febrero de 2025, de <https://sostenibilidadmasvida.com/sustancias-toxicas/colorantes-azoicos/>
- [28] Benkhaya, S., M'rabet, S., & El Harfi, A. (2020). Classifications, properties, recent synthesis and applications of azo dyes. Heliyon, 6(1).
- [29] Thiam, A., Sirés, I., Centellas, F., Cabot, P. L., & Brillas, E. (2015). Decolorization and mineralization of Allura Red AC azo dye by solar photoelectro-Fenton: identification of intermediates. Chemosphere, 136, 1-8.
- [30] Ramírez Llamas, L. A., Jacobo Azuara, A., & Martínez Rosales, J. M. (2015). Adsorción del naranja de metilo en solución acuosa sobre hidróxidos dobles laminares. Acta universitaria, 25(3), 25-34.
- [31] Honma, Masamitsu. «Evaluation of the in vivo genotoxicity of Allura Red AC (Food Red No. 40).» ELSEVIER, s.f.: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0278691515300582>.
- [32] Esmaeili, S., Ashrafi-Kooshk, M. R., Khaledian, K., Adibi, H., Rouhani, S., & Khodarahmi, R. (2016). Degradation products of the artificial azo dye, Allura red, inhibit esterase activity of carbonic anhydrase II: A basic in vitro study on the food safety of the colorant in terms of enzyme inhibition. Food chemistry, 213, 494-504.
- [33] Equipo de Marketing. (2020d, julio 13). Propiedades y aplicaciones del colorante rojo Allura - Farbe Naturals. Farbe. <https://farbe.com.mx/propiedades-aplicaciones-del-colorante-rojo-allura/>
- [34] Lorne J Hofseth, James R Hebert, Elizabeth Angela Murphy, Erica Trauner, Athul Vikas, Quinn Harris, Alexander A Chumanevich. «Allura Red AC is a xenobiotic. Is it also a carcinogen?» Carcinogenesis, 2024: <https://academic.oup.com/carcin/article/45/10/711/7731602>.
- [35] Marlo Mittler, MS, RD. «¿Puede el tinte rojo causar alergias o problemas de comportamiento?» verywellhealth, 2025: <https://www.verywellhealth.com/red-and-yellow-may-be-the-cause-3956894>.

- [36] Claro, H. (s/f). Allura Red AC (Rojo No.40) – Hablemos Claro. Hablemosclaro.org. Recuperado el 17 de febrero de 2025, de <https://hablemosclaro.org/allura-red-ac-rojo-no-40/>
- [37] DOF - Diario Oficial de la Federación. (s/f). Gob.mx. Recuperado el 17 de febrero de 2025, de https://www.dof.gob.mx/nota_detalle_popup.php?codigo=5259470
- [38] De Sanidad Inocuidad y Calidad Agroalimentaria, S. N. (s. f.). Codex Alimentarius. gob.mx. <https://www.gob.mx/senasica/documentos/codex-alimentarius>
- [39] Marketing, Equipo de. «¿Qué tan seguro son los colorantes en los alimentos y las bebidas?» Farbe Naturals, 2020: <https://farbe.com.mx/seguros-los-colorantes-en-los-alimentos-las-bebidas/>.
- [40] FDA. «¿Qué tan seguros son los colorantes?» Food and Drug Administration, 2024: <https://www.fda.gov/consumers/articulos-para-el-consumidor-en-espanol/que-tan-seguros-son-los-colorantes>.
- [41] FDA. «Color Additives Questions and Answers for Consumers.» Food and Drug Administration, 2023: <https://www.fda.gov/food/color-additives-information-consumers/color-additives-questions-and-answers-consumers>.
- [42] Ejecutivo, D. «Aditivos alimentarios.» Autoridad Europea de Seguridad Alimentaria, 2024: <https://www.efsa.europa.eu/es/topics/topic/food-additives>.
- [43] (S/f). Redalyc.org. Recuperado el 17 de febrero de 2025, de <https://www.redalyc.org/pdf/863/86329278005.pdf>
- [44] Mena Aranda, Roberto. «Determinación de colorantes alimentarios sintéticos en alimentos mediante HPLC/MS.» Universidad de Jaén. Química Física y Analítica (<https://crea.ujaen.es/handle/10953.1/10439>), 2019: <https://crea.ujaen.es/handle/10953.1/10439>.
- [45] Gómez-Garzón, M. (2018). Nanomateriales, nanopartículas y síntesis verde. Revista Repertorio de Medicina y Cirugía, 27(2).
- [46] Camacho, Á., & Zapata, M. (2021). ¿Qué es un nanomaterial? MOMENTO-Revista de Física.
- [47] La historia de los nanomateriales y la nanotecnología - ECHA. (s. f.). <https://euon.echa.europa.eu/es/history-of-nanomaterials-and-nanotechnology#:~:text=Nanotecnolog%C3%ADa%20una%20ciencia%20moderna,lanz%C3%B3%20al%20mundo%20dos%20desaf%C3%ADos>.
- [48] Berlanga Mora, I. (2013). Síntesis y caracterización de nanomateriales 0D, 1D y 2D.

- [49] (S/f). Researchgate.net. Recuperado el 24 de marzo de 2025, de https://www.researchgate.net/figure/Classification-of-0D-1D-2D-and-3D-nanostructures-Goh-et-al-2020_fig2_365754997
- [50] César, I., & Mendoza, C. Nanomateriales.
- [51] Saleh, T. A. (2022). Properties of nanoadsorbents and adsorption mechanisms. In *Interface Science and Technology* (Vol. 34, pp. 233-263). Elsevier.
- [52] Villarraga, F. G. (2012). Nanopartículas metálicas y sus aplicaciones.
- [53] Jin, C., & Wei, J. (2023). The combined effect of water and nanoparticles on diesel engine powered by biodiesel and its blends with diesel: A review. *Fuel*, 343, 127940.
- [54] Téllez, G. L., Luckie, R. A. M., Mejía, O. F. O., Mendieta, V. S., Reyes, J. T., Guerrero, V. V., & Néstor, A. R. V. (2013). Nanoestructuras metálicas. Reverté.
- [55] Rafiq, A., Tahir, M. A., Zia, R., Nazir, K., Nayab, N., Shaheen, A., ... & Bajwa, S. Z. (2022). Virus detection using nanobiosensors. In *Nanosensors for Smart Agriculture* (pp. 547-572). Elsevier.
- [56] Vidal, F. J. G., & Moreno, L. M. (2008). Plasmones superficiales. *Investigación y ciencia*, 385, 66-76.
- [57] Cruz, D. A., Rodríguez, M. C., López, J. M., Herrera, V. M., Orive, A. G., & Creus, A. H. (2012). Nanopartículas metálicas y plasmones de superficie: una relación profunda. *Avances en ciencias e ingeniería*, 3(2), 67-78.
- [58] SMACgig World. (2023, 29 mayo). What is SPR? How does SPR work? <https://www.smacgigworld.com/blog/surface-plasmon-resonance.php>
- [59] Rodríguez, E. L. G., & Hernández, L. A. G. (2021). Resonancia de plasmones superficiales propagantes en sistemas film metálicos utilizando la configuración de Kretschmann. *Revista Semilleros de Investigación*, 4(1), 1-21.
- [60] Perea, A., Alguacil, F. J., Adeva, P., & García-Vuelta, O. (2003). Contaminación y conservación de piezas de orfebrería prehistórica. ¿Es el oro un metal sin tiempo? *Revista de Metalurgia*, 39(1), 3-8.
- [61] Equipo editorial, Etecé. (2024, 27 agosto). Oro - Concepto, historia, características y propiedades. Concepto. [https://concepto.de/oro/#:~:text=El%20oro%20se%20caracteriza%20por,roentgenio\)%20en%20el%20grupo%2011.](https://concepto.de/oro/#:~:text=El%20oro%20se%20caracteriza%20por,roentgenio)%20en%20el%20grupo%2011.)
- [62] López Fernández, A. (2007). Metales preciosos: el oro.

- [63] Roig, D. P. (2024, 22 marzo). Oro (Au): Propiedades químicas del elemento de la tabla periódica. National Geographic España. https://www.nationalgeographic.com.es/ciencia/propiedades-oro-au_21715
- [64] Sardar, R., Funston, A. M., Mulvaney, P., & Murray, R. W. (2009). Gold nanoparticles: past, present, and future. *Langmuir*, 25(24), 13840-13851.
- [65] Hough, R. M., Noble, R. R. P., & Reich, M. (2011). Natural gold nanoparticles. *Ore Geology Reviews*, 42(1), 55-61.
- [66] Yang, X., Yang, M., Pang, B., Vara, M., & Xia, Y. (2015). Gold nanomaterials at work in biomedicine. *Chemical reviews*, 115(19), 10410-10488.
- [67] Chicharro, M. L. A., Sedeño, P. Y., Cortés, A. G., & Mena, M. L. (2005). Biosensores electroquímicos basados en el empleo de nanopartículas de oro. *Anales de Química de la RSEQ*, (3), 12-16.
- [68] Resta, V. (2007). Propiedades morfológicas y ópticas de nanopartículas de oro producidas o procesadas mediante técnicas láser (Doctoral dissertation, CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS Madrid).
- [69] Dreaden, E. C., Alkilany, A. M., Huang, X., Murphy, C. J., & El-Sayed, M. A. (2012). La edad de oro: las nanopartículas de oro para la biomedicina. *Revisiones de la Sociedad Química*, 41(7), 2740-2779.
- [70] Khan, I., Saeed, K., & Khan, I. (2019). Nanoparticles: Properties, applications and toxicities. *Arabian journal of chemistry*, 12(7), 908-931.
- [71] Sagisaka, D. Fujita and Keisuke. «Microscopio Scanning Tunneling microscope (STM) y (SEM).» *NANO-FUTURO*, 2018: <https://nanocienciainforma.wordpress.com/microscopio-de-efecto-tunel-scanning-tunneling-microscope-stm/>.
- [72] Elahi, N., Kamali, M., & Baghersad, M. H. (2018). Recent biomedical applications of gold nanoparticles: A review. *Talanta*, 184, 537-556.
- [73] Sánchez-Cortés, S. (2004). SERS en coloides.
- [74] Kaeokhamloed, N., Legeay, S., & Roger, E. (2022). FRET as the tool for in vivo nanomedicine tracking. *Journal of Controlled Release*, 349, 156-173.
- [75] Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo. (s/f). Vista de Farmacocinética de nanoesferas de oro unidas al octapéptido lanreótido como sistemas de liberación para diagnóstico. Edu.mx. Recuperado el 20 de febrero de 2025, de <https://repository.uaeh.edu.mx/revistas/index.php/ICSA/article/view/863/3639>

- [76] Sinc. (2017, 1 septiembre). Las nanopartículas de oro pueden activar fármacos en el interior de los tumores. Agencia SINC. <https://www.agenciasinc.es/Noticias/Las-nanoparticulas-de-oro-pueden-activar-farmacos-en-el-interior-de-los-tumores>
- [77] Amjadi, M., & Abolghasemi-Fakhri, Z. (2018). Gold nanostar-enhanced chemiluminescence probe for highly sensitive detection of Cu (II) ions. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 257, 629-634.
- [78] Kedia, A., Singhal, R., & Kumar, P. S. (2022). Shape trimming and LSPR tuning of colloidal gold nanostars. *Chemical Physics Letters*, 807, 140101.
- [79] Guerrero-Martínez, A., Barbosa, S., Pastoriza-Santos, I., & Liz-Marzán, L. M. (2011). Nanostars shine bright for you: colloidal synthesis, properties and applications of branched metallic nanoparticles. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 16(2), 118-127.
- [80] Wang, Y., Black, K. C., Luehmann, H., Li, W., Zhang, Y., Cai, X., ... & Xia, Y. (2013). Comparison study of gold nanohexapods, nanorods, and nanocages for photothermal cancer treatment. *ACS nano*, 7(3), 2068-2077.
- [81] Wang, J., Zhu, G., You, M., Song, E., Shukoor, M. I., Zhang, K., ... & Tan, W. (2012). Assembly of aptamer switch probes and photosensitizer on gold nanorods for targeted photothermal and photodynamic cancer therapy. *ACS nano*, 6(6), 5070-5077.
- [82] La Cruz, M. A. (2012). Desarrollo de un sensor basado en nanopartículas de oro para la detección de mercurio (II) en disoluciones acuosas (Doctoral dissertation).
- [83] Draz MS, Shafiee H. Aplicaciones de nanopartículas de oro en la detección de virus. *Teranóstica*. 15 de febrero de 2018; 8(7):1985-2017. doi: 10.7150/thno.23856. PMID: 29556369; PMCID: PMC5858513.
- [84] Haddada, M. B., Gerometta, E., Chaweck, R., Sorres, J., Bialecki, A., Pesnel, S., ... & Morel, A. L. (2020). Assessment of antioxidant and dermoprotective activities of gold nanoparticles as safe cosmetic ingredient. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 189, 110855.
- [85] Lazzarini, R., Alcántar-Ramírez, O., Jaime-Cruz, R., García-Monterrubio, E., Gutiérrez-Ruiz, M. C., & Gómez-Quiroz, L. E. (2015). Las nanopartículas de oro de 20 nm inhiben la proliferación e invasión de células de carcinoma mamario humano MCF7, in vivo. *Mundo nano. Revista interdisciplinaria en nanociencias y nanotecnología*, 8(15), 96-107.
- [86] Zhai K, Sun L, Nguyen THD, Lin M. Síntesis fácil de nanoestrellas de oro para la detección dúplex de residuos de pesticidas en uvas utilizando SERS. *J Food Sci*. 2024 Abr; 89(4):2512-2521. doi: 10.1111/1750-3841.16986. Epub 21 de febrero de 2024. PMID: 38380711.

- [87] Vista de Metodologías para la síntesis de nanopartículas: controlando forma y tamaño. (s. f.). <https://www.mundonano.unam.mx/ojs/index.php/nano/article/view/45167/40717>
- [88] N. Toshima y T. Yonezawa, *New J. Chem.*, 1998, 22, 1179-1201.
- [89] Zanella, R. (2012). Metodologías para la síntesis de nanopartículas: controlando forma y tamaño. *Mundo nano. Revista interdisciplinaria en nanociencias y nanotecnología*, 5(1), 69-81.
- [90] Dong, J., Carpinone, P. L., Pyrgiotakis, G., Demokritou, P., & Moudgil, B. M. (2020). Synthesis of precision gold nanoparticles using Turkevich method. *KONA Powder and Particle Journal*, 37, 224-232.
- [91] (S/f-b). Hielscher.com. Recuperado el 20 de febrero de 2025, de <https://www.hielscher.com/es/efficient-and-controlled-synthesis-of-gold-nanoparticles.htm>
- [92] Booth, S. G., Uehara, A., Chang, S. Y., La Fontaine, C., Fujii, T., Okamoto, Y., ... & Dryfe, R. A. W. (2017). The significance of bromide in the Brust–Schiffrin synthesis of thiol protected gold nanoparticles. *Chemical science*, 8(12), 7954-7962.
- [93] Martin, M. N., Basham, J. I., Chando, P., & Eah, S. K. (2010). Charged gold nanoparticles in non-polar solvents: 10-min synthesis and 2D self-assembly. *Langmuir*, 26(10), 7410-7417.
- [94] T. V. Tsoulos, S. Atta, M. J. Lagos, P. E. Batson, G. Tsilomelekis y L. Fabris, «Rational Design of Gold Nanostars with Tailorable,» junio 2018. [En línea]. Available: https://www.researchgate.net/publication/325829135_Rational_Design_of_Gold_Nanostars_with_Tailorable_Plasmonic_Properties.
- [95] Echeverri, C. G. R. (2011). Espejos: transparencia, reflejo, contradicción e interacción. *Cuadernos de música, artes visuales y artes escénicas*, 6(1), 65-80.
- [96] Qu, Y., Tan, C., Zhang, Z., & He, L. (2017). A facile solvent mediated self-assembly silver nanoparticle mirror substrate for quantitatively improved surface enhanced Raman scattering. *Analyst*, 142(21), 4075-4082.
- [97] Cao, J., Jia, W., Zhang, J., Xu, X., Yan, S., Wang, Y., ... & Huang, S. (2019). Giant single molecule chemistry events observed from a tetrachloroaurate (III) embedded *Mycobacterium smegmatis* porin A nanopore. *Nature Communications*, 10(1), 5668.
- [98] Suárez-López, R., Puntos, V. F., Bastús, N. G., Hervés, C., & Jaime, C. (2022). Nucleation and growth of gold nanoparticles in the presence of different surfactants. A dissipative particle dynamics study. *Scientific reports*, 12(1), 13926.

- [99] Thanh, N. T., Maclean, N., & Mahiddine, S. (2014). Mechanisms of nucleation and growth of nanoparticles in solution. *Chemical reviews*, 114(15), 7610-7630.
- [100] Atta, S., Beetz, M., & Fabris, L. (2019). Understanding the role of AgNO₃ concentration and seed morphology in the achievement of tunable shape control in gold nanostars. *Nanoscale*, 11(6), 2946-2958.
- [101] Prakasham, A. P., Patil, S. K., Nettem, C., Dey, S., Rajaraman, G., & Ghosh, P. (2023). Discrete Singular Metallophilic Interaction in Stable Large 12-Membered Binuclear Silver and Gold Metallamacrocycles of Amido-Functionalized Imidazole and 1, 2, 4-Triazole-Derived N-Heterocyclic Carbenes. *ACS omega*, 8(7), 6439-6454.
- [102] Liu, X. L., Wang, J. H., Liang, S., Yang, D. J., Nan, F., Ding, S. J., ... & Wang, Q. Q. (2014). Tuning plasmon resonance of gold nanostars for enhancements of nonlinear optical response and Raman scattering. *The Journal of Physical Chemistry C*, 118(18), 9659-9664.
- [103] Chung, T., & Lee, S. H. (2022). Quantitative study of plasmonic gold nanostar geometry toward optimal sers detection. *Plasmonics*, 17(5), 2113-2121.
- [104] Mustafa, D. E., Yang, T., Xuan, Z., Chen, S., Tu, H., & Zhang, A. (2010). Surface plasmon coupling effect of gold nanoparticles with different shape and size on conventional surface plasmon resonance signal. *Plasmonics*, 5(3), 221-231.
- [105] Kwon, M. J., Lee, J., Wark, A. W., & Lee, H. J. (2012). Nanoparticle-enhanced surface plasmon resonance detection of proteins at attomolar concentrations: comparing different nanoparticle shapes and sizes. *Analytical chemistry*, 84(3), 1702-1707.
- [106] Wu, D., Yan, J., Wang, J., Wang, Q., & Li, H. (2015). Characterisation of interaction between food colourant allura red AC and human serum albumin: multispectroscopic analyses and docking simulations. *Food chemistry*, 170, 423-429.
- [107] Al Shamari, Y. M. G., Alwarthan, A. A., Wabaidur, S. M., Khan, M. A., Alqadami, A. A., & Siddiqui, M. R. (2020). New Ultra Performance liquid chromatography-mass spectrometric method for the determination of allura red in soft drinks using corncob as solid phase extraction sorbent: Analysis and food waste management approach. *Journal of King Saud University-Science*, 32(1), 1135-1141.
- [108] Isernia trebols, I. f. estudio por espectroscopía ftir, de la relación entre la acidez, el aluminio extra-reticular y el agua molecular adsorbida, en una zeolita zsm-5 tratada hidrotérmicamente.
- [109] Ortiz-Arzate, Z., Jiménez-Bravo, T. S., Sánchez-Flores, N. A., Pacheco-Malagón, G., Bulbulian, S., & Rivero, I. A. (2013). Adsorption of phenol and chlorophenol mixtures on silicalite-1 determined by GC-MS method. *Journal of the Mexican Chemical Society*, 57(2), 11-117.

- [110] Alderman, S. L., & Dellinger, B. (2005). FTIR investigation of 2-chlorophenol chemisorption on a silica surface from 200 to 500 C. *The Journal of Physical Chemistry A*, 109(34), 7725-7731.
- [111] Evans, J. C. (1960). The vibrational spectra of phenol and phenol-OD. *Spectrochimica Acta*, 16(11-12), 1382-1392.
- [112] Ge, K., Li, Y., Wu, Q., & Gu, Y. (2022). Simultaneous and rapid detection of polychlorinated phenols in water samples by surface-enhanced Raman spectroscopy combined with principal component analysis. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 414(7), 2385-2395.
- [113] Xie, Y., Li, Y., Niu, L., Wang, H., Qian, H., & Yao, W. (2012). A novel surface-enhanced Raman scattering sensor to detect prohibited colorants in food by graphene/silver nanocomposite. *Talanta*, 100, 32-37.
- [114] Yao, Y., Wang, W., Tian, K., Ingram, W. M., Cheng, J., Qu, L., ... & Han, C. (2018). Highly reproducible and sensitive silver nanorod array for the rapid detection of Allura Red in candy. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 195, 165-171.
- [115] Ou, Y., Wang, X., Lai, K., Huang, Y., Rasco, B. A., & Fan, Y. (2018). Gold nanorods as surface-enhanced Raman spectroscopy substrates for rapid and sensitive analysis of allura red and sunset yellow in beverages. *Journal of agricultural and food chemistry*, 66(11), 2954-2961.
- [116] (S/f). Edu.ar. Recuperado el 7 de abril de 2025, de
- [117] Clavijo, J. (2013). Caracterización de materiales a través de medidas de microscopía electrónica de barrido (SEM). *Elementos*, 3(3).
- [118] TatianaDC. (2014, 28 junio). Microscopía electrónica: orígenes y evolución histórica. Una Bióloga En la Cocina. <https://unabiologaenlacocina.wordpress.com/2014/06/30/microscopia-electronica-origenes-y-evolucion-historica/>
- [119] Renau-Piqueras, J., & Faura, M. (1994). Principios básicos del microscopio electrónico de barrido.
- [120] Martínez, E. (2025, 19 marzo). Microscopía electrónica de barrido (SEM), ¿para qué me sirve? - ATRIA Innovation. ATRIA Innovation. <https://atriainnovation.com/blog/microscopia-electronica-de-barrido-sem-utilidades/>

- [121] Pardell, X. (s. f.). El microscopio electrónico de barrido SEM - Apuntes de Electromedicina. <https://www.pardell.es/el-microscopio-electronico-de-barrido-sem.html>
- [122] Microscopía electrónica de barrido. (s. f.). SERVICIOS CENTRALES DE APOYO A LA INVESTIGACIÓN. <https://www.scai.uma.es/areas/micr/sem/sem.html>
- [123] Zea Álvarez, J. L., Talavera Núñez, M. E., Arenas Chávez, C., Pacheco Salazar, D., Osorio Anaya, A. M., & Vera Gonzales, C. (2019). Obtención y caracterización del nanocomposito: Nanopartículas de plata y carboximetilquitosano (NPsAg-CMQ). *Revista de la Sociedad Química del Perú*, 85(1), 14-24.
- [124] SEM. (s. f.). Laboratorio Microscopia Electronica UAMI. <https://microscopiaelectronicauami.izt.uam.mx/index.php/services/sem>
- [125] Calderón, H. A. (2020). Microscopía electrónica de transmisión para observar átomos: principios y desarrollo. *Mundo nano. Revista interdisciplinaria en nanociencias y nanotecnología*, 13(25), 133-156.
- [126] Rápidamente, a. z. h. n. s. (2024). "caracterización estructural y mecánica de una (doctoral dissertation, universidad nacional autónoma de méxico).
- [127] File: Scheme TEM.es.png - Wikimedia Commons. (2010, 19 marzo). https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Scheme_TEM.es.png
- [128] De Investigación Universidad de Alicante, S. T. (s. f.-b). Servicios técnicos de investigación. Servicios Técnicos de Investigación. <https://sstti.ua.es/es/instrumentacion-cientifica/unidad-de-microscopia/microscopia-electronica-de-transmision.html>
- [129] Paraguay-Delgado, F. (2020). Técnicas de microscopía electrónica usadas en el estudio de nanopartículas. *Mundo nano. Revista interdisciplinaria en nanociencias y nanotecnología*, 13(25), 101-131.
- [130] Primer, A. (1996). *Fundamentals of UV-visible spectroscopy*. Copyright Hewlett-Packard Company, Hewlett-Packard publication, (12-5965).
- [131] Esquema de un espectrofotómetro | ORGÁNIC CHEMISTRY. (s. f.). https://www.quimicaorganica.net/esquema-espectrofot%C3%B3metro.html#google_vignette
- [132] Cubas, J. M., Pimentel, R. G. C., Merlín, I. E. M., & Martínez, E. S. M. (2018). La espectroscopía UV-Vis en la evaluación de la viabilidad de células de cáncer de mama. *Latin-American Journal of Physics Education*, 12(2), 7.
- [133] Swinehart, D. F. (1962). The beer-lambert law. *Journal of chemical education*, 39(7), 333.

- [134] Beer-Lambert Law. (s/f). Edinburgh Instruments. Recuperado el 15 de abril de 2025, de <https://www.edinst.com/resource/the-beer-lambert-law/>
- [135] *¿Necesitas un espectrofotómetro UV?* | Blog X-Rite. (s. f.). X-Rite. <https://www.xrite.com/es/blog/uv-spectrophotometer>
- [136] Rivera-Esteban, J. M., & Olivas-Alvarez, A. B. (2021). Estudio fotoacústico de nanopartículas de oro por ablación láser. *Revista Tecnología en Marcha*, 34(2), 96-108.
- [137] Chuquiseng, L., de Oca, J. M., & Alarcón, H. (2011). Síntesis y caracterización de Nanopartículas de Oro. *Revista de la Facultad de Ciencias UNI*, 14(2), 5-9.
- [138] Mata-Miranda, M. M., Guerrero-Robles, C. I., Rojas-López, M., Delgado-Macuil, R. J., González-Díaz, C. A., Sánchez-Monroy, V., ... & Vázquez-Zapién, G. J. (2017). Componentes principales mediante espectroscopía FTIR como técnica de caracterización innovadora durante la diferenciación de células madre pluripotentes a células pancreáticas. *Revista mexicana de ingeniería biomédica*, 38(1), 225-234.
- [139] Piqué, T. M., & Vázquez, A. (2012). Uso de Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR) en el estudio de la hidratación del cemento. *Concreto y cemento. Investigación y desarrollo*, 3(2), 62-71.
- [140] Difference IR vs FTIR. (s. f.). Bruker. <https://www.bruker.com/es/products-and-solutions/infrared-and-raman/ft-ir-routine-spectrometer/what-is-ft-ir-spectroscopy/difference-ir-vs-ftir.html>
- [141] Peña, P. P. (2023). Espectroscopía de infrarrojo: Análisis e interpretación de compuestos. Universidad Juárez del Estado de Durango.
- [142] Callejas, F. R. (2000). Tablas de Espectroscopía Infrarroja. Departamento de Física y Química, UNAM (Universidad Nacional Autónoma de México): Mexico City, Mexico.
- [143] Jimenez-Sandoval, S. (2000). Micro-Raman spectroscopy: a powerful technique for materials research. *Microelectronics Journal*, 31(6), 419-427.
- [144] Armenta Monzón, F. (2021). Fabricación y caracterización de sustratos SERS para la detección de contaminantes emergentes (Doctoral dissertation, Universidad Autónoma de Nuevo León).
- [145] Cano, V. G., & Márquez, J. O. (2014, December). Espectroscopía Raman: Fundamento y aplicaciones.
- [146] Parisi, G. P. (s. f.). Raman and micro-Raman spectroscopy. <https://www.ism.cnr.it/en/tempism/analysis/spettroscopia/laboratory-spectroscopies/raman-and-micro-raman-spectroscopy.html>

- [147] Samaniego González, M. B. (2015). Aplicación de la espectroscopía Raman en conservación del patrimonio cultural.
- [148] Jones, R. R., Hooper, D. C., Zhang, L., Wolverson, D., & Valev, V. K. (2019). Raman techniques: fundamentals and frontiers. *Nanoscale research letters*, 14, 1-34.
- [149] Nanočásticové vrstvy pro ultracitlivou biodetekci | Matematicko-fyzikální fakulta. (s. f.). <https://www.mff.cuni.cz/cs/kmf/studium/bakalarske-a-diplomove-prace/fyzika-nanomaterialu/nanocasticove-vrstvy-pro-ultracitlivou-biodetekci>
- [150] Arenas, J. F., Peláez, D., MR, L. R., Castro, J. L., & Otero, J. C. (2004). Mecanismo químico en SERS. *Opt. Pura Apl*, 37(2), 23-33.
- [151] Langer, J., Jimenez de Aberasturi, D., Aizpurua, J., Alvarez-Puebla, R. A., Auguie, B., Baumberg, J. J., ... & Liz-Marzán, L. M. (2019). Present and future of surface-enhanced Raman scattering. *ACS nano*, 14(1), 28-117.
- [152] Salinas Tavira, C. Evaluación del efecto SERS en azul de metileno y hemoglobina.
- [153] Mulvaney, S. P., & Keating, C. D. (2000). Raman spectroscopy. *Analytical Chemistry*, 72(12), 145-158.