



Benemérita Universidad Autónoma de Puebla

Facultad de Ingeniería Química

Colegio de Ingeniería Química

Primavera 2025

**“Síntesis de 3,5-diimida ácida para la obtención de nanopartículas de oro”**

Tesis para obtener el grado de

*Ingeniera Química*

Presenta:

Sáenz de Miera Ramos María José

Director de Tesis:

Dr. García Castro Miguel Angel

Co-director de Tesis:

Dr. Arzola Flores Jesús Andrés

7 de mayo del 2025

## **Dedicatoria**

A mis papás, Rosa y Gerardo, por todo su amor y trabajo, por dar todo lo que han tenido en las manos para hacerme crecer. Siempre estaré muy agradecida con Dios y muy orgullosa de ser su hija. Todo lo que soy se los debo a ustedes.

A mi hermana María Isabel, mi compañera de vida y mi mejor amiga, por crecer junto a mí, por todos los sueños que hemos compartido y por cuidarme en todo momento. Te admiro y te agradezco por inspirarme.

A Héctor, por acompañarme a lo largo de este camino, por su incondicionalidad, por creer en mí, por motivarme todos los días a ser una mejor persona y enseñarme que no hay nada que sea imposible. Gracias por hacer conmigo un gran equipo y regalarme los mejores recuerdos que voy a tener de la universidad.

A Kinky y a Juliana por coincidir conmigo en esta vida y ser parte de mi familia, por enseñarme todo lo que no se aprende de los humanos y por alegrar mi corazón.

## **Agradecimientos**

A Fausto, por ser un gran amigo, ingeniero y maestro, por siempre escucharme, por estar dispuesto a compartir sus conocimientos no sólo conmigo, sino con todos los demás. He aprendido muchísimo gracias a ti en todos estos años.

Al Dr. Miguel Angel García Castro, por permitirme trabajar con él, impulsar mi crecimiento académico y profesional y por enseñarme todo lo que sé de Ingeniería en Materiales.

A los doctores Adán Luna Flores, Jesús Andrés Arzola Flores y José Alberto Alvarado García, por su participación y orientación durante el desarrollo de este trabajo.

A la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla y a la Facultad de Ingeniería Química por su compromiso con la formación de profesionales y ciudadanos que participen en la investigación, desarrollo tecnológico y solución de problemas para el crecimiento del país.

## **Abreviaturas**

*AuNPs*: Nanopartículas de oro

*DSC*: Calorimetría diferencial de barrido

*FTIR*: Infrarrojo por transformada de Fourier

*MS*: Espectrometría de masas

*NPs*: Nanopartículas

*Nm*: Nanómetro

*NMs*: Nanomateriales

*RMN-<sup>1</sup>H*: Resonancia magnética nuclear de protón

*TEM*: Microscopía de transmisión electrónica

*TGA*: Análisis termogravimétrico

*TLC*: Cromatografía en capa fina

*UV-Vis*: Ultravioleta visible

*3,5-DIA*: 3,5-diimida ácida

Contenido	
<b>Introducción</b> .....	<b>7</b>
<b>Objetivos</b> .....	<b>8</b>
<b>Hipótesis</b> .....	<b>8</b>
<b>Capítulo I: Antecedentes</b> .....	<b>10</b>
1. <b>Síntesis de los materiales</b> .....	<b>11</b>
1.1 <b>Síntesis de compuestos orgánicos</b> .....	<b>13</b>
2. <b>Química verde</b> .....	<b>17</b>
3. <b>Técnicas de caracterización de los materiales</b> .....	<b>19</b>
4. <b>Nanociencia</b> .....	<b>21</b>
<b>Capítulo II: Metodología</b> .....	<b>34</b>
1. <b>Síntesis de la 3,5-DIA</b> .....	<b>34</b>
2. <b>Caracterización de la 3,5-DIA</b> .....	<b>37</b>
3. <b>Formación de electrolito</b> .....	<b>40</b>
4. <b>Síntesis y caracterización de AuNPs</b> .....	<b>42</b>
5. <b>Estimación de tamaño de las AuNPs</b> .....	<b>43</b>
<b>Capítulo III: Resultados y discusión</b> .....	<b>45</b>
1. <b>Caracterización espectroscópica y de análisis térmico</b> .....	<b>45</b>
2. <b>Métodos teóricos de estimación de tamaño de Tauc y Mie</b> .....	<b>54</b>
3. <b>Conclusiones</b> .....	<b>55</b>
<b>Bibliografía</b> .....	<b>57</b>

### Índice de figuras

Figura 1. Ácido 3,5-diaminobenzóico.....	14
Figura 2. Estructura general de los anhídridos .....	15
Figura 3. Anhídrido ftálico .....	15
Figura 4. 3,5-diimida ácida.....	17
Figura 5. Incremento del área superficial.....	25
Figura 6. Reacción de formación de la 3,5-DIA.....	34
Figura 7. Pulverización en mortero de ágata .....	35
Figura 8. Montaje del sistema .....	35
Figura 9. Anhídrido ftálico en tratamiento térmico .....	36
Figura 10. Cristales de anhídrido ftálico .....	36
Figura 11. 3,5-DIA obtenida por método de síntesis en estado sólido .....	36
Figura 12. 3,5-DIA purificada .....	37
Figura 13. Punteo sobre placa de TLC .....	38

Figura 14. Reacción de neutralización para la obtención de electrolito de 3,5-DIA .....	40
Figura 15. Reducción de $Au^{3+}$ para la formación de AuNPs .....	42
Figura 16. Resultado de plaqueo de la 3,5-DIA.....	45
Figura 17. Espectro FTIR de la 3,5-DIA.....	46
Figura 18. Termograma TGA de la 3,5-DIA.....	48
Figura 19. Termograma DSC de la 3,5 DIA con a) crisol abierto, b) crisol sellado	49
Figura 20. Espectro de masas de la 3,5-DIA .....	49
Figura 21. Ruta de fragmentación propuesta para la 3,5-DIA.....	50
Figura 22. Ambientes químicos en la 3,5-DIA.....	50
Figura 23. Espectro de RMN- $^1H$ para la 3,5-DIA .....	51
Figura 24. Espectro UV-Vis de AuNPs en relación 1:1 .....	52
Figura 25. Espectro UV-Vis de AuNPs en relación 3:1 .....	53
Figura 26. AuNPs obtenidas en relación 5:1 a) espectro UV-Vis b) color obtenido	53
Figura 27. AuNPS monitoreadas después de a) 15 días b) 3 meses.....	54
Figura 28. Gráfico de $\tau_{auc}$ para AuNPs después de a) 24 h y b) 15 días .....	54
Figura 29. a) $Q_{ext}$ , $Q_{sca}$ y $Q_{abs}$ calculadas b) Espectro experimental y calculado .....	55
Figura 30. Distribución de tamaños en NPs observadas mediante TEM .....	55

### Índice de tablas

Tabla 1. Propiedades químicas del ácido 3,5-diaminobenzóico .....	14
Tabla 2. Propiedades químicas del anhídrido ftálico .....	15
Tabla 3. Propiedades químicas de la 3,5-DIA.....	17
Tabla 4. Incremento del área superficial con relación al tamaño de un determinado material.....	25
Tabla 5. Ejemplos de agentes estabilizantes para NPs metálicas .....	28
Tabla 6. Pesos moleculares de reactivos y productos.....	34
Tabla 7. Peso molecular del hidróxido de sodio y la sal de 3,5-DIA.....	41
Tabla 8. Relaciones volumétricas para la síntesis de AuNPs .....	42

## Introducción

En la actualidad, el uso de distintos materiales y sustancias para la reducción y estabilización de nanopartículas es de gran importancia debido al impacto tecnológico que representa, de esta forma, surge la necesidad de seleccionar aquellos que posean elevados rendimientos, menores costos de producción y técnicas respetuosas con el medio ambiente. Es por ello, que la síntesis y el descubrimiento de nuevos materiales ha tenido éxito a lo largo de la historia y sigue evolucionando de manera continua.

Por consiguiente, uno de los propósitos principales de esta investigación fue establecer la ruta de síntesis de la diimida ácida (3,5-DIA), así como determinar algunas de sus propiedades físicas, químicas y térmicas, para asegurar su uso como agente reductor y estabilizante en el proceso de obtención de nanopartículas de oro (AuNPs).

Para ello, se consideró la experiencia previa que se tiene en el grupo de trabajo sobre la ciencia de los materiales y las nanopartículas (NPs), incluyendo sus aplicaciones, además de tomar como referencia los avances del Dr. Miguel Angel García Castro en su trabajo con el ácido 3,5-diaminobenzóico.

Con el objetivo de facilitar el entendimiento de esta investigación, es posible dividirla en dos partes. La primera, donde se llevó a cabo la síntesis y caracterización de la 3,5-DIA y la segunda, donde se formaron y caracterizaron las nanopartículas de oro.

En primer lugar, se realizó una síntesis en estado sólido, utilizando como precursores al ácido 3,5-diaminobenzóico y al anhídrido ftálico. Esta metodología permitió tener buen control sobre las condiciones de reacción a lo largo de todo el procedimiento, para así conseguir la estructura y pureza deseadas, al mismo tiempo que se evitó el uso de disolventes que pueden ser tóxicos y dañinos durante su manipulación y desecho.

En cuanto a la caracterización del producto, se dispuso de técnicas térmicas que incluyen al análisis termogravimétrico (TGA) y a la calorimetría diferencial de barrido (DSC), técnicas espectroscópicas como la cromatografía en capa fina (TLC), espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), resonancia magnética nuclear de protón (RMN-<sup>1</sup>H) y técnicas espectrométricas que incluyen la espectrometría de masas (MS). Toda la información recuperada a través de cada técnica fue indispensable y complementaria para confirmar la correcta formación de la 3,5-DIA y de esta forma, se descartó la presencia de trazas o impurezas que impidieran la aplicación del compuesto como agente reductor y estabilizante para las NPs.

Para la formación de las nanopartículas metálicas, se utilizó ácido tetracloroaurico trihidratado ( $H AuCl_4 \cdot 3H_2O$ ) en solución. Las nanopartículas obtenidas fueron caracterizadas a través de la espectroscopía UV-Vis, revelando un tiempo de formación aproximado de 5 minutos y un tiempo en suspensión de 3 meses.

Las siguientes páginas resaltan la importancia de proponer nuevas metodologías sintéticas fundamentadas en procesos amigables con el medio ambiente, así como la búsqueda de nuevos y mejores agentes reductores y estabilizantes para la formación de NPs metálicas.

## **Objetivos**

### Objetivo general:

Obtener nanopartículas de oro estables, mediante reducción química, aplicando un electrolito de nueva generación.

### Objetivos específicos:

- Sintetizar la 3,5-diimida ácida a partir del método de síntesis en estado sólido.
- Caracterizar la 3,5-diimida ácida, mediante las técnicas FTIR, TGA, DSC, MS y RMN-<sup>1</sup>H.
- Generar un electrolito a partir de la sal de 3,5-DIA y emplearlo como agente reductor y estabilizante para la obtención de AuNPs.
- Comprobar la formación de las nanopartículas mediante la técnica de espectroscopía UV-Vis y estimar su tamaño haciendo uso de los métodos de Tauc y Mie.

## **Hipótesis**

A partir del ácido 3,5-diaminobenzóico y el anhídrido ftálico, mediante una síntesis en estado sólido, es posible obtener una diimida ácida que contenga las propiedades ideales para actuar como agente reductor y estabilizante en la obtención de nanopartículas de oro.

# **Capítulo I.**

# **Antecedentes**

## Capítulo I: Antecedentes

Los ingenieros se han dedicado al desarrollo de productos. Utilizan una gran cantidad de materiales, los moldean y les dan el acabado deseado a través de distintas operaciones y procesos. Los materiales deben ser capaces de soportar cargas, aislar o conducir calor y electricidad, aceptar o rechazar flujo magnético, transmitir o reflejar la luz y resistir a medios a menudo adversos, todo esto sin afectar el medio ambiente ni ser demasiado costosos [1].

La evolución de los materiales ha sido clave en el progreso de la humanidad, generando avances en la tecnología. Desde los primeros utensilios de piedra, hasta los compuestos actuales, la historia de los materiales es la prueba de la creatividad humana y la respuesta a las demandas y necesidades de la sociedad.

Los primeros materiales utilizados fueron la piedra, la madera y las fibras vegetales. La Edad de Piedra marcó el inicio de la fabricación de herramientas básicas [2].

Siglos más tarde, alrededor del año 1200 a.C. el ser humano descubrió metales como el hierro, el cobre y el bronce, así, la Edad de Hierro permitió la construcción de estructuras grandes como puentes y edificios.

Durante el siglo XVII, la Revolución Industrial condujo hacia un cambio radical en la producción y el uso de los materiales. Con el empleo de maquinaria especializada y la producción en masa, surgió la necesidad de formar nuevos materiales como el acero inoxidable, el vidrio industrial y el caucho vulcanizado.

Para el siglo XX, el descubrimiento de los plásticos sintéticos, con su gran capacidad de ser moldeados en una variedad infinita de formas, además de su bajo costo, permitió la creación de materiales más ligeros y resistentes, ideales para la aeronáutica, la industria automotriz y la construcción de infraestructura. De manera casi simultánea, también surgieron los materiales compuestos, como la fibra de carbono y la fibra de vidrio.

Aunque hace cientos de años no se conocía el término “nanomaterial” o “nanociencia”, el ser humano ya utilizaba (sin saberlo) materiales a escalas muy pequeñas, que tenían propiedades únicas. No obstante, fue partir de la década de 1950 que surgieron los primeros avances en la nanociencia, pero no fue hasta 1980 que se definió el concepto por primera vez [3] y de esta manera, adquirió mayor importancia.

Hoy en día, la investigación de materiales avanzados como las nanopartículas, nanotubos y nanofibras es esencial, debido a las enormes expectativas que se tienen sobre sus aplicaciones y su capacidad para transformar y mejorar la manera en que vivimos, trabajamos y nos relacionamos con el mundo. Al seguir innovando en esta ciencia, se prevén nuevas soluciones para problemáticas globales.

## 1. Síntesis de los materiales

Una reacción de síntesis, también conocida como combinación directa o reacción de combinación, es un proceso químico en el que dos o más elementos o compuestos simples, denominados “reactivos” se combinan para formar un producto más complejo. Se representa mediante la ecuación:  $A + B \rightarrow AB$  [4].

Las reacciones de síntesis desempeñan un papel fundamental en la creación de compuestos a partir de sus elementos constituyentes y en la generación de moléculas más grandes a partir de otras más pequeñas. Son lo opuesto a las reacciones de descomposición, que descomponen sustancias complejas en componentes más simples [4]. Para su estudio, se clasifican en 3 categorías principales, según el mecanismo de la reacción:

*Reacción de combinación: Dos o más reactivos reaccionan entre sí para dar lugar a un producto.  $A + B \rightarrow AB$ .*

*Reacción de simple sustitución: Un solo reactivo reemplaza a otro dentro de una molécula.  $A + BC \rightarrow AB + C$ .*

*Reacción de doble sustitución: Dos compuestos reaccionan entre sí para que sus átomos o grupos de átomos se intercambien para formar nuevos productos.  $AB + CD \rightarrow AD + CB$ .*

Además de esta categoría, las reacciones de síntesis pueden ser: de neutralización o hidrólisis, endotérmicas o exotérmicas, de oxidación o reducción y reversibles o irreversibles [4]. Y puede identificarse fácilmente que una reacción ha tenido lugar si ocurre la formación de un precipitado, liberación de calor, desprendimiento de un gas, cambio de color en las sustancias o cambio en sus propiedades.

Los factores que intervienen en el éxito de las reacciones de síntesis pueden variar dependiendo del método que se lleve a cabo, pero por lo general se incluyen: calidad y pureza de los reactivos, condiciones de presión y temperatura del proceso, pH del medio, tiempo y velocidad de agitación, empleo de catalizadores, cinética de la reacción, etc [5].

La gran mayoría de las reacciones de síntesis son mucho más complejas que la reacción de combinación  $A + B \rightarrow AB$  descrita anteriormente. Las reacciones de síntesis orgánica pueden involucrar más de dos moléculas diferentes, al mismo tiempo que los productos pueden incluir fracciones de reactivo sin reaccionar. De esta manera, es probable que se formen moléculas intermedias que provoquen la formación de subproductos, lo que puede afectar la pureza del producto final [4].

Debido a que es muy común que existan subproductos no deseados o fracciones de los reactivos que no reaccionaron completamente; existen los procesos de purificación, que consisten en un conjunto de técnicas empleadas con el objetivo de obtener el producto deseado en su forma más pura posible, a fin de maximizar su

rendimiento y garantizar que tenga las propiedades físicas y químicas requeridas para su aplicación.

Se describen en los párrafos siguientes algunas de las técnicas de purificación más conocidas:

*Cristalización:* Consiste en llevar a un compuesto a su forma de sólido cristalino; partiendo de la sustancia ya sea en disolución, fundida o en forma de vapor. Para cristalizar una sustancia en disolución, ésta se debe saturar y después se debe enfriar a una temperatura por debajo del punto de fusión de la sustancia. Para mezclas de compuestos inorgánicos, la obtención de cristales resulta ser muy sencilla, empleando al agua como único disolvente. Por el contrario, para mezclas de compuestos orgánicos, el proceso suele ser más complejo, teniendo que elegir un disolvente adecuado según sea la sustancia que se desea cristalizar.

*Destilación simple:* Esta técnica se utiliza para separar compuestos de una mezcla líquida, cuyo punto de ebullición sea inferior a 150 °C a presión atmosférica y que se encuentren separados entre sí por más de 25 °C. El vapor generado por la ebullición de la sustancia, simplemente se condensa y se recupera en un matraz.

*Destilación fraccionada:* A diferencia de la destilación simple, se emplea para separar sustancias cuyos puntos de ebullición se encuentren separados por menos de 25 °C. Incorpora una columna de fraccionamiento entre la disolución y el refrigerante para permitir una serie de vaporizaciones y condensaciones a lo largo de la columna.

*Extracción Soxhlet:* Se utiliza para la extracción continua de una sustancia en estado sólido por medio de un extractor en estado líquido. En este procedimiento, la muestra sólida finamente pulverizada, se coloca en un cartucho de material poroso que se sitúa dentro del extractor Soxhlet. Se calienta el disolvente situado en el matraz, para condensar sus vapores que caen gota por gota sobre el cartucho en el que se encuentra la muestra, cayendo los analitos solubles. Cuando el nivel del disolvente condensado en la cámara del extractor alcanza la parte superior del sifón lateral, el disolvente, que ahora contiene a los analitos disueltos, asciende por el sifón y regresa al matraz de ebullición [5]. Este proceso se lleva a cabo repetidas veces, hasta que se completa la extracción de los analitos de la muestra y se concentran en el disolvente.

*Filtración por gravedad:* Consiste en la retención de partículas sólidas suspendidas en un líquido, forzando la mezcla a pasar a través de una barrera porosa que puede ser malla, fibra o un relleno sólido [6].

*Filtración por succión:* También denominada “filtración a vacío”, o “filtración a presión reducida”, requiere de un mecanismo capaz de generar un vacío moderado en el interior del recipiente, ya sea una bomba de vacío o una trompa de agua. El hecho de aplicar la succión con vacío permite acelerar la velocidad de filtración [6].

Sublimación: Por definición, la sublimación es el paso de una sustancia en estado sólido a estado gaseoso, sin pasar por el estado líquido. El sólido que se sublima se convierte en su vapor, sin haber fundido. Después, se condensan sus vapores para recuperarlos en estado sólido por medio de un enfriamiento. Para que una sustancia sublime, debe tener una elevada presión de vapor. Entre menor sea la diferencia entre la presión externa y la presión de vapor de una determinada sustancia, sublimará con mayor facilidad.

### *1.1 Síntesis de compuestos orgánicos*

La síntesis de compuestos orgánicos es una de las actividades científicas más creativas [7]. Consiste en la conversión de una molécula en otra, involucrando 3 procesos principales [8]: incorporaciones (aumenta el número de átomos que conforman a la molécula), degradaciones (disminuye el número de átomos que conforman a la molécula) y reordenamientos (el número y tipo de átomos que conforman a la molécula se mantiene, pero cambia la secuencia o distribución de estos).

Algunos de sus objetivos principales, son: la obtención de productos nuevos, muy costosos o escasos, que satisfagan la demanda industrial y la reducción de costos y tiempos para el desarrollo de productos sintéticos.

#### *Aminas*

Las aminas son derivados orgánicos del amoníaco. Al igual que el amoníaco, las aminas contienen un átomo de nitrógeno con un par de electrones no enlazado, lo que las hace básicas y nucleofílicas [9].

Las aminas se pueden clasificar según su naturaleza y número de sustituyentes.

Según su naturaleza, pueden ser “alquilaminas” que sólo tienen sustituyentes hidrógeno y alquilo, o “arilaminas”, donde el átomo de nitrógeno se encuentra unido a un anillo aromático.

Ahora bien, ya sean alquil-sustituidas o aril-sustituidas, existen tres subcategorías que se determinan según el número de sustituyentes.

Aminas primarias: Tienen un sustituyente, es decir, un átomo de hidrógeno del amoníaco se sustituye por un radical alquilo o un anillo aromático. Dentro de las aminas alquílicas primarias más importantes, se encuentran la metilamina y la mayoría de los aminoácidos, mientras que dentro de las aminas arílicas primarias se encuentra la anilina como representante principal.

Aminas secundarias: Tienen dos sustituyentes orgánicos (alquilo, arilo o ambos). Algunas de las más conocidas son la dimetilamina y la difenilamina.

Aminas terciarias: Tienen tres sustituyentes, es decir que los tres hidrógenos unidos al nitrógeno son reemplazados. Algunas de las más conocidas son la trimetilamina y el ácido etilendiaminotetraacético.

### Ácidos y derivados aminobenzóicos

Los ácidos y derivados aminobenzóicos, son compuestos orgánicos que constan de un anillo de benceno sustituido por grupos amino y carboxilo.

Dependiendo de la posición relativa de cada uno de estos grupos, los ácidos de tipo aminobenzóico pueden existir en diferentes isómeros, cada uno con propiedades y aplicaciones distintas.

Ya se ha reportado la participación de algunos de estos derivados, como el ácido ascórbico, ácido cítrico y ácido fólico, en la síntesis de nanopartículas, como agentes reductores [10].

El ácido 3,5-diaminobenzóico [CAS 535-87-5] consiste en un anillo de benceno, con dos grupos amino unidos a él, en las posiciones 3 y 5 y un grupo carboxilo ( $-COOH$ ) en la posición 1 (figura 1). Su apariencia física corresponde a pequeños gránulos de color gris con forma y tamaño irregular.

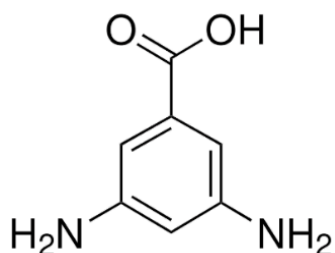


Figura 1. Ácido 3,5-diaminobenzóico

Sus propiedades se muestran en la tabla 1:

Tabla 1. Propiedades químicas del ácido 3,5-diaminobenzóico

Fórmula química	$C_7H_8N_2O_2$
Peso molecular	$152.15 \frac{g}{mol}$
Punto de fusión	$228^{\circ}C$
Punto de ebullición	$459^{\circ}C$
Densidad	$1.428 \pm 0.06 \frac{g}{cm^3}$ <i>a 25°C y 1 atm</i>

### Anhídridos

El grupo funcional anhídrido se compone de sustancias que proceden, teóricamente, de dos ácidos carboxílicos que se combinan y pierden agua [11]. De ahí el significado de su nombre, que viene del griego “ánydros” y significa “que no tiene agua”. También puede formarse cuando se combina oxígeno con un elemento no metálico.

La fórmula general de esta familia de compuestos corresponde a dos grupos acilo ( $R - CO$ ), cada uno unido a un átomo de oxígeno ( $O$ ), como se muestra en la figura 2:

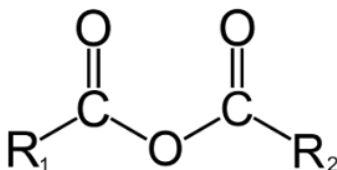


Figura 2. Estructura general de los anhídridos

Cuando los radicales  $R_1$  y  $R_2$  son diferentes, se habla de un anhídrido ácido asimétrico, mientras que, si son iguales, se trata de un anhídrido ácido simétrico.

Ahora bien, si la masa molecular de los radicales es baja, probablemente su apariencia física a condiciones de temperatura y presión ambiente sea de un líquido incoloro, muy volátil y con carácter higroscópico. Un ejemplo de este tipo de anhídridos es el anhídrido acético, que es uno de los más empleados en la industria, para la producción de medicamentos, tintes, colorantes y para la conservación de alimentos [12].

Los anhídridos son compuestos generalmente muy reactivos. Sus reacciones son muy importantes en los procesos de síntesis orgánica y se emplean para la obtención de ácidos fuertes, ésteres, carbonatos, sulfatos y amidas, entre otras sustancias.

El anhídrido ftálico [CAS 85-44-9] es un compuesto orgánico (figura 3), derivado del ácido ftálico; muy reactivo debido a la presencia de grupos anhídrido ( $-CO - O - CO -$ ) en su estructura. Su apariencia física corresponde a pequeñas hojuelas cristalinas de color blanco. Reacciona fácilmente con aquellos compuestos que contienen grupos nucleófilos, como alcoholes y aminas, debido a que el grupo carbonilo ( $C = O$ ) de su estructura es altamente electrofílico.

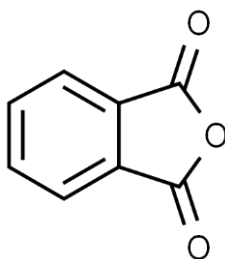


Figura 3. Anhídrido ftálico

Sus propiedades se exponen en la siguiente tabla:

Tabla 2. Propiedades químicas del anhídrido ftálico

Fórmula química	$C_8H_4O_3$
-----------------	-------------

Peso molecular	$148.12 \frac{g}{mol}$
Punto de fusión	$130.8^{\circ}C$
Punto de ebullición	$295^{\circ}C$
Densidad	$1.53 \frac{g}{cm^3}$

### *Imidas ácidas*

El grupo funcional imida está conformado por un átomo de nitrógeno central enlazado a dos grupos carbonilo ( $-CO - NH - CO -$ ) [13], lo que le confiere estabilidad y actividad química a la molécula.

Las imidas ácidas, además, se encuentran conectadas a una estructura que contiene un grupo ácido ( $-COOH$ ), de esta manera, son compuestos capaces de liberar un protón ( $H^+$ ) a condiciones específicas. Esta característica les permite reaccionar con sustancias básicas para formar sales.

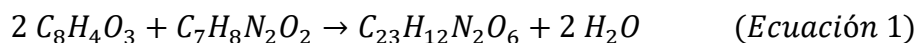
La 3,5-diimida ácida [CAS 328265-18-5] está formada por dos grupos funcionales imida, unidos a un anillo aromático central, que funciona como el esqueleto de la molécula y a su vez, tiene un grupo ácido unido a él (figura 4).

Para sintetizar este compuesto, se requieren reactivos precursores que cumplan con las siguientes características:

1. Presencia de un anillo aromático, que puede ser derivado de los ácidos carboxílicos.
2. Presencia de un grupo anhídrido.
3. Presencia de una amina primaria.

Los grupos imida se forman comúnmente a partir de reacciones de ciclación o condensación entre un anhídrido y una amina primaria [14]. Por lo general, el proceso ocurre a temperaturas elevadas y en caso de necesitar un solvente, este debe ser polar.

En el caso particular de la 3,5-DIA, se definieron al ácido 3,5-diaminobenzóico y al anhídrido ftálico como reactivos precursores, siendo la reacción de síntesis como se describe en la ecuación 1:



El mecanismo de reacción se resume en 3 etapas:

1. Ataque nucleofílico: Los grupos amino ( $NH_2$ ) del ácido 3,5-diaminobenzóico atacan a los grupos carbonilo ( $C = O$ ) con carácter electrofílico del anhídrido ftálico.

2. Formación de enlaces imida: El ataque nucleofílico genera un rompimiento en la estructura del anhídrido, liberando agua y formando los grupos imida ( $-CO - NH - CO-$ ).
3. Obtención del producto final: Se obtienen dos grupos imida unidos al anillo aromático central y un grupo ácido que no reacciona, permanece en la molécula y proviene del ácido 3,5-diaminobenzóico.

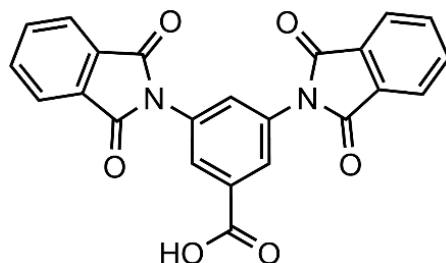


Figura 4. 3,5-diimida ácida

Sus propiedades se condensan en la siguiente tabla:

Tabla 3. Propiedades químicas de la 3,5-DIA

Fórmula química	$C_{23}H_{12}N_2O_6$
Peso molecular	$412.35 \frac{g}{mol}$
Punto de ebullición	$744.70^{\circ}C$ a 760 Torr
Densidad	$1.607 \frac{g}{cm^3}$ a $25^{\circ}C$ y 760 Torr

Dado que es un compuesto poco estudiado, actualmente algunas de sus propiedades se desconocen, incluyendo su punto de fusión. Es aquí donde se encuentra la complejidad e importancia de la presente investigación; al trabajar con un compuesto relativamente “nuevo” se debe asegurar que sus características sean adecuadas para la aplicación que se le desea otorgar.

## 2. Química verde

La química verde, que también se conoce como química sostenible, implica el diseño, desarrollo y uso tanto de productos, como de procesos químicos que pretenden reducir lo más posible, o en todo caso, eliminar el empleo y la formación de sustancias nocivas o tóxicas para la salud de las personas y para el medio ambiente.

Esta filosofía y nueva forma de trabajo fue propuesta por Anastas y Warner, que, en el año de 1998, enunciaron los doce principios de la química verde, mismos que se enlistan a continuación [15]:

1. Prevención de residuos: es mejor prevenir los residuos que tratar o limpiar los residuos después de que se hayan creado.
2. Economía del átomo: los métodos sintéticos deben diseñarse para maximizar la incorporación de todos los materiales utilizados en el proceso dentro del producto final.
3. Síntesis de sustancias químicas menos peligrosas: siempre que sea posible, los métodos sintéticos deben diseñarse para usar y generar sustancias que posean poca o ninguna toxicidad para la salud humana y el medio ambiente.
4. Diseño de productos químicos más seguros: los productos químicos deben diseñarse para preservar la eficacia de la función y reducir la toxicidad.
5. Disolventes y auxiliares más seguros: el uso de sustancias auxiliares (por ejemplo, disolventes, agentes de separación, etc.) debe hacerse innecesario siempre que sea posible e inocuo cuando se utilicen.
6. Diseño para la eficiencia energética: los requisitos energéticos deben reconocerse por sus impactos ambientales y económicos y deben minimizarse. Los métodos sintéticos deben realizarse a temperatura y presión ambientales.
7. Uso de materias primas renovables: deben utilizarse materias primas renovables siempre que sea técnica y económicamente viable.
8. Reducir derivados: la derivatización innecesaria (uso de grupos de bloqueo, protección / desprotección, modificación temporal de procesos físicos / químicos) debe minimizarse o evitarse si es posible, porque tales pasos requieren reactivos adicionales y pueden generar desperdicio.
9. Catálisis: los reactivos catalíticos (tan selectivos como sea posible) son superiores a los reactivos estequiométricos.
10. Diseño para la degradación: los productos químicos deben diseñarse de modo que al final de su función se descompongan en productos de degradación inocuos y no persistan en el medio ambiente.
11. Análisis en tiempo real para la prevención de la contaminación: deben desarrollarse metodologías analíticas que permitan el seguimiento y control de procesos en tiempo real, antes de que se formen sustancias peligrosas.
12. Química intrínsecamente más segura para la prevención de accidentes: las sustancias y la forma de una sustancia utilizada en un proceso químico deben elegirse para minimizar el potencial de accidentes químicos, incluidos escapes, explosiones e incendios.

### *Síntesis en estado sólido*

Esta síntesis también se conoce como “método cerámico” y es un método de obtención de materiales en donde los reactivos, que generalmente se encuentran en estado sólido, reaccionan entre sí a temperaturas elevadas para formar un compuesto sólido con la estructura deseada [16]. Cabe resaltar que este procedimiento se lleva a cabo sin disolventes y las reacciones suelen tener lugar a temperaturas por arriba de los 100°C.

Este método comprende, en términos generales, tres etapas:

Combinación de los reactivos: Los componentes sólidos deben mezclarse en las cantidades estequiométricas requeridas. Se puede emplear la molienda y la agitación para asegurar una distribución homogénea de los reactivos.

Incremento en la temperatura para ocasionar la reacción: La mezcla debe someterse a calentamiento a través de una parrilla o un horno. El tiempo de calentamiento y la temperatura que se debe alcanzar están dados por la naturaleza y los puntos de fusión de los reactivos involucrados.

Obtención del compuesto deseado: Durante el calentamiento, los reactivos precursores, reaccionan entre sí para dar lugar a la formación del nuevo compuesto sólido. Este proceso, por lo general, puede acompañarse de la expulsión de impurezas.

La síntesis en estado sólido permite tener un control preciso sobre parámetros como la temperatura y los tiempos a los cuales se trabaja [16]. Por otro lado, al no utilizar disolventes que puedan dejar trazas o impurezas no deseadas, el producto final obtenido suele tener un porcentaje de pureza considerablemente alto en comparación con los obtenidos a través de otros métodos.

Al no emplear equipos ni dispositivos demasiado complejos, se puede decir que es un proceso más económico que otros muchos y además, se puede emplear para la síntesis de una gran variedad de materiales, haciéndolo de esta forma, un método bastante conveniente.

### **3. Técnicas de caracterización de los materiales**

Para poder asignar una aplicación específica a los diversos materiales que existen, es necesario conocer sus propiedades como: estructura, composición, morfología, estabilidad térmica, etcétera. Esta información se obtiene a partir de la interacción de una señal que puede ser eléctrica, luminosa o térmica, tomando como muestra una pequeña porción del material de estudio [17].

En términos generales, los instrumentos de caracterización convierten una señal analítica, que surge como respuesta del material a una perturbación, en otra señal que pueda ser fácilmente interpretada. Los elementos que conforman cualquier instrumento de caracterización son los siguientes: a) generador de señal, b) transductor de entrada o detector, c) procesador de señal, d) transductor de salida o dispositivo de lectura.

La selección de la técnica y el instrumento de caracterización adecuado, dependerán de parámetros como las propiedades que se desean conocer, la cantidad de muestra que se tiene disponible, la sensibilidad y precisión que se requieren, las condiciones experimentales a las que se desea someter la muestra, el presupuesto económico y la disponibilidad de los equipos.

#### *Técnicas térmicas*

##### Análisis termogravimétrico (TGA):

Mide la cantidad de masa perdida de una determinada muestra, cuando esta se somete a un programa controlado de temperatura [18]. Esta técnica se emplea para evaluar la estabilidad térmica, así como para identificar procesos de descomposición.

#### Calorimetría diferencial de barrido (DSC):

Esta técnica se complementa con el análisis termogravimétrico (TGA). Evalúa el efecto de la temperatura sobre la variación de la capacidad calorífica ( $C_p$ ) de un material, durante el calentamiento o enfriamiento en un intervalo de temperatura. Se utiliza para determinar la temperatura a la cual ocurren cambios de fase como: fusión, cristalización, sublimación, transiciones vítreas, entre otras. De esta manera es posible también conocer los porcentajes de pureza.

#### Técnicas espectroscópicas y espectrométricas

##### Cromatografía en capa fina (TLC):

Esta es una de las técnicas más ampliamente usadas en la identificación y separación de los componentes de una mezcla o sustancia debido a su relativo bajo costo y fácil acceso y con frecuencia se utiliza también para la determinación de la pureza de compuestos.

La TLC se basa en las diferencias de polaridad entre los componentes de la mezcla. Para realizarla, se colocan los analitos en la parte inferior de una placa sólida hecha generalmente de aluminio, vidrio o plástico que está recubierta por un gel de sílice, que es un material polar. Esta se denomina “fase estacionaria” [19].

Por su parte, la “fase móvil” consiste en un disolvente líquido, usualmente menos polar que la fase estacionaria que se mueve por capilaridad a través de la placa, de forma que los componentes que se desplacen con mayor velocidad, serán los menos polares [19]. A continuación se indica la polaridad de compuestos orgánicos en orden creciente [20]:

Hidrocarburos < olefinas < derivados halogenados < aldehídos < ésteres < alcoholes y fenoles < cetonas < aminas < ácidos carboxílicos < amidas.

##### Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR):

Esta metodología se basa en los modos normales de vibración de las moléculas [21]. Los diversos enlaces de una molécula vibran con energías diferentes y, por lo tanto, absorben longitudes de onda distintas de la radiación por infrarrojos (IR). La posición (frecuencia) e intensidad de cada una de estas bandas de absorción contribuye al espectro total, lo que crea una identificación característica de la molécula y a su vez, permite identificar grupos funcionales.

##### Espectroscopía ultravioleta visible (UV-Vis):

Consiste en la iluminación de la muestra con rayos electromagnéticos de varias longitudes de onda en el rango ultravioleta (UV) y visible (vis). Según la sustancia, la muestra absorbe parcialmente los rayos de luz ultravioleta o visible, lo que permite generar el espectro de absorción único de la muestra [22].

#### Resonancia magnética nuclear de protón (RMN-<sup>1</sup>H):

Esta es una técnica analítica que se emplea con el fin de determinar la estructura molecular y la composición química de una muestra [23]. Se fundamenta en el comportamiento de los núcleos de hidrógeno en presencia de un campo magnético aplicado.

El eje del espectro que indica la intensidad de la señal se conoce como “integración” y es proporcional al número de protones que generan esa misma señal.

El eje del espectro en el que los núcleos absorben se denomina desplazamiento químico “ $\delta$ ” que se mide en ppm y se ve afectado por la densidad electrónica alrededor del núcleo. Si un núcleo está rodeado por una elevada densidad de electrones se dice que está protegido o “apantallado” del campo magnético externo y absorberá a un campo más alto [24].

Por el contrario, si un núcleo está rodeado por un átomo electronegativo, se elimina la densidad de electrones alrededor del núcleo y provoca un fenómeno de desprotección o “desapantallamiento” y absorberá a un campo más bajo [24].

Así mismo, la multiplicidad, revela el número de protones vecinos para cada señal.

Toda esta información, en conjunto con los ambientes químicos y acoplamientos se usa para deducir la estructura del compuesto analizado.

#### Espectrometría de masas (MS):

Se basa en el denominado “impacto electrónico”, que consiste en el bombardeo de la muestra con una corriente de electrones a alta velocidad. Mediante este proceso, la muestra se fragmenta en distintas partes, en función de la relación masa/carga de estas. Puede utilizarse para identificar los diferentes elementos químicos que forman un compuesto, o para determinar el contenido isotópico de diferentes elementos en un mismo compuesto.

#### **4. Nanociencia**

“Nanomateriales”, “nanotecnología” y “nanociencia” se han convertido en términos habituales no sólo en la investigación sino también en la vida cotidiana. En años recientes, la nanociencia ha atraído la atención de científicos e ingenieros alrededor de todo el mundo. Esta disciplina se dedica al estudio de aquellos materiales con al menos una dimensión dentro de la escala nanométrica, que equivale a  $1 \times 10^{-9}m$  y les concede propiedades adicionales o particularmente diferentes.

Antes de profundizar en la nanociencia, es necesario aclarar lo que se entiende por cada “nano” término. El prefijo “nano” deriva del griego “nanos” que significa enano o muy pequeño [25].

La Organización Internacional de la Estandarización (ISO) ha definido a los nanomateriales (NMs) como aquellos que tienen cualquiera de sus dimensiones externas en la nanoescala, o que tienen estructura interna o estructura superficial en la nanoescala.

De igual forma, el Instituto Nacional Estadounidense de Estándares, ANSI por sus siglas en inglés, generó un Panel de Estándares de Nanotecnología (NSP) que emitió un conjunto de recomendaciones para estandarizar la nano terminología [26]. El propósito de esta estandarización es evitar la confusión y desarrollar definiciones prácticas. *Síntesis de nanopartículas*

La síntesis de NPs se agrupa en dos categorías principales.

Las técnicas ascendentes (bottom-up) consisten en la obtención de nanopartículas capaces de autoensamblarse o autoorganizarse por medio de la condensación de átomos o entidades moleculares en una fase gaseosa o en solución. Los mecanismos físicos que ocasionan el autoensamblaje se deben a la termodinámica y a las interacciones moleculares, tales como la actividad hidrofóbica e hidrofílica, las fuerzas del enlace de hidrógeno y las fuerzas de Van der Waals [27].

Por otro lado, las técnicas descendentes (top-down) consisten en la división de un material macroscópico hasta llegar al tamaño nanométrico. Se emplean procedimientos físicos, como la molienda; y químicos, como la volatilización de un sólido seguida por la condensación de los componentes volatilizados [27].

#### Métodos de síntesis convencional:

Existe una gran variedad de métodos convencionales; la selección de cualquiera de ellos depende del objetivo y las condiciones particulares de dónde y cómo se desee aplicar las nanopartículas obtenidas.

Entre los métodos que pertenecen a la categoría de las técnicas ascendentes, se encuentran los siguientes:

#### Método sol-gel:

Parte de una solución química o “sol” que actúa como precursor de una red integrada, ya sea de partículas discretas, o de una red de polímeros. Los precursores típicos del proceso sol-gel son los alcóxidos metálicos y los cloruros metálicos, que sufren varias reacciones de hidrólisis y policondensación para formar una dispersión coloidal, que luego de una polimerización lenta, forma un gel. El solvente es atrapado en la red de partículas y así, la red polimérica impide que el líquido se separe, mientras el líquido previene que el sólido colapse en una masa compacta. Finalmente, este material es completamente deshidratado y

eventualmente tratado térmicamente en flujo de gas para obtener el material nanoestructurado final.

#### Reducción química o método coloidal:

Consiste en la disolución de una sal del precursor a preparar, un agente reductor y un agente estabilizante en una fase continua o dispersante. El tamaño promedio, la distribución de tamaños y la morfología de las nanopartículas pueden ser controlados variando la concentración del precursor y los agentes, así como de la naturaleza del medio dispersante [28].

#### Síntesis solvotermal:

Este método agrupa una serie de técnicas en las que un precursor metálico disuelto en un líquido, se coloca dentro de un recipiente cerrado y se calienta por encima de su punto de ebullición, lo que genera una presión superior a la atmosférica, facilitando la interacción entre el solvente y el precursor en el proceso de síntesis.

Ahora bien, los métodos que pertenecen a la categoría de las técnicas descendentes se describen a continuación:

#### Depósito químico en fase vapor:

Consiste en la descomposición de uno o varios compuestos volátiles, en el interior de una cámara de vacío en la superficie de un sólido para dar lugar a la formación de un material en forma de capa delgada o de nanopartículas.

#### Evaporación térmica:

Consiste en el calentamiento del material que se pretende depositar, hasta llegar a su evaporación. Se lleva a cabo en una cámara de vacío en la que se condensa el vapor sobre una lámina fría.

#### Implantación de iones:

Consiste en la implantación de iones de un determinado material, en un sólido, provocando cambios en su estructura y por tanto, sus propiedades físicas y químicas, logrando la síntesis de NPs.

#### Síntesis a partir de clusters gaseosos:

Utiliza un láser pulsado de alta potencia para producir vapores atómicos metálicos que son acarreados en un gas inerte y posteriormente depositados en un óxido monocristalino u otro sustrato, bajo condiciones de ultra-alto vacío.

#### *Propiedades de las nanopartículas*

Propiedades físicas y químicas exclusivas de las NPs, como gran área superficial, resistencia mecánica, actividad óptica y reactividad química, las hacen ideales para

una gran cantidad de aplicaciones. Estas propiedades se explican en los próximos párrafos:

#### Propiedades ópticas y electrónicas:

Estas dos propiedades de las NPs son, en gran medida, dependientes una de la otra. Las NPs de metales nobles muestran propiedades ópticas que dependen de su tamaño y exhiben una fuerte banda de absorción en el UV-Vis que no se ve en el espectro del metal a tamaño macroscópico. Esta banda se produce cuando el movimiento oscilatorio colectivo de los electrones de conducción que se encuentran cerca de la superficie de la película del metal noble nanoestructurado se ilumina con luz. Esto a su vez, produce un campo electromagnético localizado con propiedades ópticas particulares. Esta técnica se conoce como “resonancia de plasmón superficial localizada” (LSPR) [29].

#### Propiedades mecánicas:

1. Mayor dureza y resistencia a la deformación: Conforme el tamaño de las nanopartículas disminuye, aumentan su dureza y resistencia a la deformación debido a los efectos del confinamiento y la alta densidad de los bordes y las superficies de las NPs.
2. Comportamiento superelástico: Esta propiedad se ha observado en NPs de materiales como oro, plata o platino, debido a la naturaleza de sus enlaces químicos. Estos, les permiten deformarse significativamente bajo cargas moderadas y luego recuperar su forma original cuando la carga se ha retirado.
3. Propiedades de fractura: Las NPs han demostrado resistencia a la fractura en función de la temperatura. Ya que las altas temperaturas promueven la movilidad y reorganización de los átomos, se impiden las fracturas en su estructura. Por otro lado, a bajas temperaturas, las NPs se vuelven más frágiles por consecuencia de una menor movilidad de los átomos y una mayor concentración de tensiones internas.
4. Resistencia al desgaste: Las NPs de metales nobles, en particular las de oro y platino han demostrado gran resistencia al desgaste y a la corrosión, volviéndolas sumamente útiles para aplicaciones que demandan alta durabilidad.

#### Propiedades magnéticas:

La distribución electrónica desigual en las NPs conduce a la propiedad magnética, que ha demostrado ser más eficaz en NPs de tamaño entre 10 y 20 nm [30]. Esta propiedad les permite ser utilizadas en áreas como biomedicina, fluidos magnéticos, catálisis homogénea y heterogénea, resonancia magnética y descontaminación de agua [30].

#### Propiedades térmicas:

Algunas NPs pueden mostrar una gran estabilidad térmica como resultado de la alta proporción de átomos presentes en su superficie, lo que hace al material menos propenso a la descomposición y oxidación a altas temperaturas.

Área superficial:

El área superficial, por definición, es la cantidad total de área que ocupa la superficie de un objeto tridimensional [29].

La propiedad más fundamental del área superficial es su aditividad; lo que quiere decir que el área del conjunto es igual a la suma de las áreas de todas las partes (figura 5). Entonces, si una superficie “S” representa la unión de un número finito de partes  $S_1, S_2, S_3, \dots S_\gamma$ , entonces el área superficial se describe según la ecuación 2:

$$A(S) = A(S_1) + A(S_2) + A(S_3) + \dots + A(S_\gamma) \quad (\text{Ecuación 2})$$

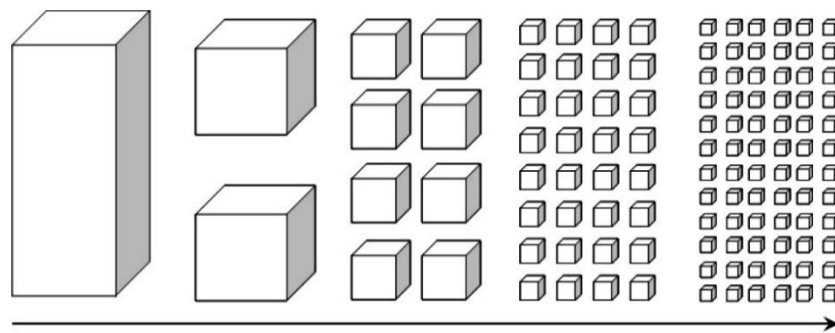


Figura 5. Incremento del área superficial

En la tabla 4 se muestra un ejemplo práctico del incremento del área superficial con relación al tamaño de un determinado material.

Tabla 4. Incremento del área superficial con relación al tamaño de un determinado material

Lado del cubo	Número de cubos	Área superficial
1 m	1	6 m <sup>2</sup>
0.1 m	1000	60 m <sup>2</sup>
0.01 m = 1cm	10 <sup>6</sup>	600 m <sup>2</sup>
0.001 m = 1mm	10 <sup>9</sup>	6000 m <sup>2</sup>
10 <sup>-9</sup> m = 1 nm	10 <sup>27</sup>	6 × 10 <sup>9</sup> m <sup>2</sup> = 6000 km <sup>2</sup>

La reducción de tamaño en las nanopartículas, así como su elevada área superficial relativa, es el motivo por el cual se manifiestan propiedades como:

- Actividad catalítica [31].
- Interacción con microorganismos.
- Reducción en los puntos de fusión y ebullición.
- Propiedades mecánicas.

- Propiedades magnéticas.
- Efecto de autolimpiado.

Por otro lado, con la reducción de tamaño se incrementan las fuerzas de atracción de Van der Waals [32], de manera que las nanopartículas tienden a atraerse entre sí, aglomerándose y reduciendo sus propiedades características. Con el propósito de retrasar este efecto, se busca estabilizar cada nanopartícula de forma individual, reduciendo su energía superficial libre y acoplándose a la estructura y el tamaño deseado.

#### *Fenómeno de aglomeración en nanopartículas*

En el proceso de aglomeración, las nanopartículas se agrupan o ensamblan, formando estructuras más grandes debido a las fuerzas de atracción entre ellas. Estas fuerzas incluyen las de Van der Waals, fuerzas electrostáticas o enlaces de hidrógeno, por mencionar las más incidentes.

A medida que el tamaño de las NPs aumenta, se vuelven más pesadas y tienden a precipitar.

La aglomeración puede tener lugar durante la etapa de síntesis o después de esta, provocando la pérdida de sus propiedades, como se mencionó anteriormente. Algunas de las causas más comunes de este fenómeno, son: pH del medio dispersante no adecuado, concentración elevada de NPs, cambios bruscos en la temperatura, secado de la suspensión o falta de un agente estabilizante.

Para retrasar o inhibir este efecto, se deben tomar medidas como: usar agentes estabilizantes, ajustar el pH del medio dispersante y almacenar las NPs bajo condiciones y temperaturas controladas. También se propone la agitación mecánica o ultrasónica para romper aglomerados ya formados [33].

#### *Agente reductor y estabilizante*

Los agentes reductores son aquellas especies químicas que ceden electrones con facilidad durante una reacción de óxido-reducción para reducir a otra especie química denominada agente oxidante. Hablando explícitamente de la síntesis de NPs, el agente reductor se emplea para transformar los iones metálicos (con un estado de oxidación más alto) en átomos metálicos neutros que luego se agrupan para iniciar con la formación de nanopartículas [34].

Un átomo con un radio atómico considerablemente grande será un agente reductor fuerte, esto se debe a que la distancia desde el núcleo hasta los electrones de valencia es tanta, que estos electrones no se atraen con la fuerza suficiente.

Otras características de agentes reductores fuertes incluyen átomos con baja electronegatividad y energías de ionización relativamente pequeñas [34].

Además, se ha demostrado que la velocidad de reacción durante la síntesis de las nanopartículas influye en gran medida en el tamaño de estas. Un agente reductor fuerte, generará velocidades de reacción muy altas, que pueden provocar NPs de tamaños insuficientes. Mientras tanto, un agente reductor débil dará como resultado velocidades de reacción muy bajas, lo que ocasionaría NPs demasiado grandes o con tendencia a la aglomeración.

La elección del agente reductor más adecuado debe determinarse de forma experimental y el volumen que se debe utilizar tiene que ser mayor de lo que se calcula estequiométricamente.

Algunos de los agentes reductores más utilizados son: borohidruro sódico ( $NaBH_4$ ), etilenglicol ( $C_2H_6O_2$ ), oleilamina ( $C_{18}H_{35}NH_2$ ), formaldehído ( $CH_2O$ ), hidrazina ( $N_2H_4$ ), ácido oxálico ( $C_2H_2O_4$ ), ácido cítrico ( $C_6H_8O_7$ ) [35], entre otros.

La mayoría de estos agentes reductores son tóxicos [36]; por lo tanto, el gran desafío que comprende la síntesis de NPs es reducir y evitar el uso de agentes reductores peligrosos y reemplazarlos por alternativas amigables con el medio ambiente.

Dado que las nanopartículas suelen ser inestables por efecto del fenómeno de aglomeración, necesitan ser estabilizadas mediante el uso de un agente estabilizante, que impide que las NPs entren en contacto. Estos agentes se emplean en la síntesis de NPs no sólo por su protección contra la aglomeración, sino también para limitar el crecimiento y controlar la morfología del producto sintetizado.

Generalmente el agente estabilizante se añade durante la formación de las NPs; la interacción entre el agente y la superficie de la nanopartícula es altamente dinámica y su fuerza y naturaleza controlan la estabilidad y dispersión de las nanopartículas.

Los estabilizantes más comunes para NPs metálicas suelen ser surfactantes, polímeros/dendrimeros y ligandos orgánicos.

En cuanto a los surfactantes, estos son compuestos que poseen una parte hidrofóbica e hidrofílica simultáneamente, lo que genera una interacción con la superficie de las nanopartículas. La parte hidrofóbica es apolar y se caracteriza por contener en su estructura heteroátomos (O, S, N, P), mientras que la parte hidrofílica es polar y en la mayoría de los casos, consta de un hidrocarburo alqui-aromático.

Los surfactantes en medios acuosos se posicionan en la superficie de las nanopartículas, haciendo que su componente hidrofílico permanezca en la fase acuosa y el hidrofóbico, sobre la superficie de la nanopartícula.

La adición de surfactantes a dispersiones coloidales permite la estabilización ya sea a través del impedimento estérico, o la repulsión electrostática.

Por un lado, el impedimento estérico se produce en presencia de una molécula lo suficientemente grande, que impide interacciones entre los átomos que se

encuentran cerca de ella. Por otro lado, la repulsión electrostática se consigue cargando parcialmente a las nanopartículas

Los polímeros y dendrímeros corresponden a una matriz orgánica donde pueden incorporarse las nanopartículas para lograr su estabilización. Esto ocurre gracias a la masa y estructura tridimensional de estas especies, que actúa como un conjunto de pequeñas cajas moleculares capaces de atrapar a las nanopartículas y mantenerlas en suspensión.

Por otro lado, los ligandos orgánicos (que por lo general contienen un heteroátomo con un par de electrones libres), funcionan de manera tal, que la cadena orgánica del ligando evita la aglomeración, mientras que el heteroátomo se une a la superficie del metal. Los ligandos orgánicos más utilizados incluyen aquellos compuestos por azufre, fósforo, oxígeno y nitrógeno. En la tabla 5 se resumen los agentes estabilizadores usados con mayor frecuencia [35].

**Tabla 5.** Ejemplos de agentes estabilizantes para NPs metálicas

Tipo	Compuesto
Ligandos orgánicos	Amina olefílica
	Octadecilamina
	Dodecilamina
	Ácido oléico
	Ácido linoléico
	Trifenilfosfina
	Tri-n-octilfosfina
	Tioles
Polímeros	Polivinilpirrolidona
	Alcohol polivinílico
	Polietilenglicol
	Polipropilenglicol
	Ácido poliacrílico
Dendrímeros	Óxido de polifenileno
	Poliamido(amina)
Surfactantes	Polipropilenimina
	Bromuro de hexadeciltrimetilamonio
	Haluros de Tetra-N-alquilamonio

Sin embargo, en el área de investigación de la nanociencia, resulta cada vez más frecuente encontrar agentes estabilizadores alternativos o de origen natural, con la intención de alinearse a los principios de la química verde.

### *Nanopartículas de oro*

Aunque no se comprendían sus propiedades, estas nanopartículas se han utilizado desde la antigüedad para teñir vidrio y cerámica en las culturas romana, egipcia y

china [29]. Con el paso del tiempo se han estudiado profundamente, revelando información sobre sus particularidades y aumentando sus aplicaciones.

Como se sabe, a escala nanométrica, el oro presenta propiedades ópticas, eléctricas y térmicas distintas con respecto a sus mismas propiedades en la escala macroscópica. Además, las AuNPs pueden producirse en distintos tamaños y formas y pueden funcionalizarse con una gran cantidad de ligandos como polímeros, anticuerpos y material genético, entre muchos otros [37]. Es por esto, que las AuNPs han despertado un gran interés en distintas áreas como biología, biotecnología, química, medicina, cosméticos y alimentos, por mencionar algunas.

A pesar de que existe una gran cantidad de métodos para su síntesis, los procesos químicos basados en la química coloidal son los más utilizados. Consisten en la preparación de una solución coloidal usando sales de oro como precursores además de un agente reductor y estabilizante. Para lograr una correcta síntesis de AuNPs es indispensable conocer las condiciones adecuadas del método, las concentraciones de los reactivos, los tiempos y la temperatura de reacción, la velocidad de agitación y el pH de la solución.

#### Aplicaciones de las nanopartículas de oro:

Entre las aplicaciones más destacadas, se incluyen:

- Biomedicina: terapia contra el cáncer, diagnóstico de enfermedades, imagenología biomédica y nanovacunas.
- Industria alimentaria: detección de contaminantes y conservación de alimentos.
- Catalizadores: catálisis para la degradación de contaminantes e imitadores de enzimas.
- Energía y sostenibilidad: conversión de energía solar, purificación de agua mediante procesos fotocatalíticos y producción de hidrógeno.
- Electrónica y óptica: detectores y sensores ópticos y electrónicos, dispositivos de almacenamiento de datos, fabricación de pantallas avanzadas.
- Cosmética e higiene personal: productos antienvjecimiento.
- Investigación científica: estudio de interacciones químicas y biológicas.

#### *Técnicas de caracterización de las nanopartículas*

Así como en la escala macroscópica y especialmente en la nanoescala, la observación es la clave de los descubrimientos. A este tamaño, la observación se realiza con una sonda que puede consistir en fotones, electrones, neutrones, átomos o iones [38]. Estas sondas, a menudo trabajan a diferentes frecuencias que van desde los rayos gamma hasta los infrarrojos. La información que resulta a partir de la interacción entre las sondas y la especie de estudio puede ser procesada como imágenes o espectros capaces de revelar detalles geométricos, estructurales, químicos o físicos del material.

Hoy en día se encuentra disponible una gran cantidad de técnicas para la caracterización de nanomateriales, las cuales se mencionan a continuación:

#### *Difracción de rayos X (XRD):*

Esta es una técnica no destructiva que se basa en las interferencias ópticas que se producen cuando una radiación monocromática atraviesa una rendija de espesor comparable a la longitud de onda de la radiación [39]. Permite evaluar estructuras, fases y orientaciones de materiales cristalinos. En la nanotecnología, se emplea para caracterizar y determinar la cristalinidad de nanopartículas sintetizadas.

#### *Dispersión de luz dinámica (DLS):*

Esta técnica, de igual forma pertenece a las no destructivas. Sirve para medir el tamaño y la distribución de tamaños de especies nanométricas, utiliza el potencial Z para indicar la estabilidad de la muestra.

#### *Espectroscopía de rayos X de energía dispersiva (EDX):*

Esta técnica es considerada una de las más usadas debido a su capacidad de analizar la composición de un material sólido y ofrecer información relevante por medio del espectro que arroja. Funciona detectando y analizando los rayos X emitidos por un material, cuando es bombardeado con electrones u otras partículas de alta energía, así como en el SEM y TEM. El detector EDX mide la energía de estos rayos X emitidos, que son característicos de cada elemento químico, permitiendo identificar qué elementos están presentes en la muestra.

#### *Microscopía de barrido electrónico (SEM):*

Este dispositivo utiliza un haz de electrones y un conjunto de electroimanes (que sustituyen las lentes de los microscopios convencionales) para formar imágenes de alta resolución [40]. En el microscopio de barrido electrónico, la muestra generalmente es recubierta con una delgada capa de carbón o algún metal como el oro con el objetivo de concederle propiedades conductoras.

Posteriormente, la muestra es barrida con los electrones acelerados que viajan a través del cañón. Al mismo tiempo, un detector se encarga de medir los electrones enviados que arroja la intensidad de la zona de muestra, mostrando figuras tridimensionales que se proyectan en una pantalla de TV o en una imagen digital.

#### *Microscopía de fuerza atómica (AFM):*

Esta es una técnica de medida superficial que se basa en la interacción de una punta muy afilada situada en una palanca flexible, donde se encuentra la superficie de la muestra. Un escáner piezo-eléctrico realiza un barrido y a continuación la interacción de la punta afilada con la muestra se monitorea, reflejando un láser en la parte trasera de la palanca. Este láser se recoge en un detector fotodiodo, el cual es capaz de registrar de manera continua la topografía de la muestra [41].

Este método permite obtener imágenes superficiales de alta resolución, así como medir fuerzas adhesivas y magnéticas, estudiar características morfológicas y conocer propiedades mecánicas y eléctricas de la muestra.

#### Microscopía de transmisión electrónica (TEM):

El microscopio de transmisión electrónica es un instrumento que aprovecha los fenómenos físico-atómicos que se producen cuando un haz de electrones lo suficientemente acelerado colisiona con una muestra delgada correctamente preparada.

Cuando los electrones impactan a la muestra, en función de su grosor y el tipo de átomos que la conforman, una parte de ellos se dispersan; en otras palabras, una parte de los electrones atraviesan la muestra y otra parte simplemente se desvía [42].

Todos estos electrones se conducen y ajustan por un conjunto de lentes que forman una imagen final que puede tener miles de aumentos y alcanzar una gran definición. La imagen que se obtiene es una imagen en escala de grises, que corresponden al grado de dispersión de los electrones incidentes.

#### *Estimación de tamaño de nanopartículas*

La determinación de tamaño en las nanopartículas es una de las cuestiones más importantes para su caracterización. Las técnicas habituales, mencionadas con anterioridad, por lo general, tienen costos muy elevados. Por otro lado, existen métodos de estimación de tamaño que parten de las propiedades ópticas de las nanopartículas y pueden emplearse utilizando los espectros de UV-Vis.

#### Método de Tauc:

En 1966, Tauc propuso un método para estimar la energía de banda prohibida ( $E_g$ ) de materiales semiconductores a partir de espectros de absorción óptica [43].

La banda prohibida  $E_g$  es la diferencia entre la banda de valencia ( $E_v$ ) y la banda de conducción ( $E_c$ ). En otras palabras, es la energía mínima necesaria para excitar un electrón desde su estado de enlace a un estado libre (desde el máximo de la banda de valencia al mínimo de la banda de conducción).

El método de Tauc se fundamenta en la ecuación 3:

$$(\alpha \cdot h\nu)^n = A(h\nu - E_g) \quad \text{Ecuación 3}$$

Donde:

$\alpha$  es el coeficiente de absorción óptica del material.

$h$  es la constante de Planck y tiene un valor reportado de  $h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$ .

$\nu$  es la frecuencia de la luz.

$n$  es un coeficiente que depende de la naturaleza de la transición electrónica del material.

$A$  es una constante que depende de las propiedades del material.

$E_g$  es la energía de banda prohibida.

El valor del coeficiente  $n$  se selecciona tomando en cuenta el tipo de transición electrónica que tiene lugar. Para transiciones directas permitidas  $n = 1/2$ , para transiciones indirectas permitidas  $n = 2$ , para transiciones directas no permitidas  $n = 3/2$  y por último, para transiciones indirectas no permitidas  $n = 3$  respectivamente [44].

Mediante gráficos de Tauc es posible calcular la energía de banda prohibida  $E_g$ , que se relaciona con el tamaño y la forma de las nanopartículas.

Los modelos de confinamiento cuántico sugieren que al reducir el tamaño de nanopartícula, ocurre una expansión de la brecha de banda, incrementando así la energía de banda prohibida [45].

#### Teoría de Mie:

En 1908 Gustav Mie desarrolló una teoría para comprender la variedad de colores de nanopartículas en soluciones acuosas, que resultan de la absorción y dispersión de la luz [46].

Cuando un conjunto de nanopartículas es iluminado por un haz de luz, la cantidad de luz que es dispersada y absorbida depende de la forma, tamaño (o distribución de tamaños), material, medio de suspensión, sustancias absorbidas en la interfase y acoplamiento entre las partículas.

Esta teoría es capaz de predecir correctamente qué fracción de luz es absorbida por la partícula y qué fracción es dispersada [46]. La suma de estas fracciones se expresa en términos del coeficiente de extinción  $Q_{ext}$  que depende de la longitud de onda (ecuación 4).

$$Q_{ext} = Q_{abs} + Q_{sca} \quad (\text{Ecuación 4})$$

Donde  $Q_{abs}$  es la energía absorbida y  $Q_{sca}$  la energía dispersada.

# **Capítulo II.**

# **Metodología**

## Capítulo II: Metodología

### 1. Síntesis de la 3,5-DIA

Para la obtención de la 3,5-diimida ácida, que funcionará como agente reductor de las nanopartículas, se empleó el anhídrido ftálico (en forma de hojuelas cristalinas) y el ácido 3,5-diaminobenzóico (en forma de gránulos). La reacción se encuentra descrita en la ecuación 2 y en la figura 6.

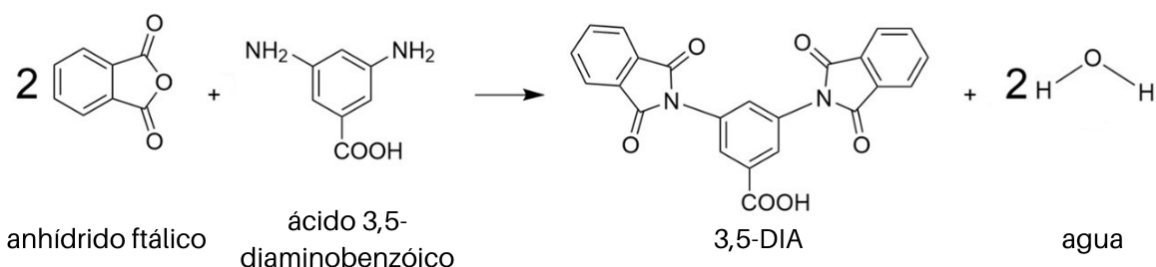
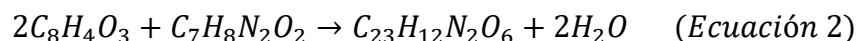


Figura 6. Reacción de formación de la 3,5-DIA

Inicialmente, se utilizó la información de la tabla 6 para calcular la cantidad estequiométrica necesaria de cada reactivo precursor para sintetizar 1 g de compuesto (se consideró que esta cantidad sería suficiente para realizar todas las pruebas deseadas).

Tabla 6. Pesos moleculares de reactivos y productos

Sustancia	Peso molecular
$C_8H_4O_3$	$148.12 \frac{g}{mol}$
$C_7H_8N_2O_2$	$152.15 \frac{g}{mol}$
$C_{23}H_{12}N_2O_6$	$412.35 \frac{g}{mol}$
$H_2O$	$18.01 \frac{g}{mol}$

Cantidad de anhídrido ftálico al 99% de pureza:

$$(1 \text{ g } C_{23}H_{12}N_2O_6) \left( \frac{1 \text{ mol } C_{23}H_{12}N_2O_6}{412.35 \text{ g } C_{23}H_{12}N_2O_6} \right) \left( \frac{2 \text{ mol } C_8H_4O_3}{1 \text{ mol } C_{23}H_{12}N_2O_6} \right) \left( \frac{148.12 \text{ g } C_8H_4O_3}{1 \text{ mol } C_8H_4O_3} \right)$$

$$= (0.7184 \text{ g } C_8H_4O_3) \left( \frac{100}{99} \right) = \mathbf{0.7256 \text{ g de } C_8H_4O_3}$$

Cantidad de ácido 3,5-diaminobenzóico al 98% de pureza:

$$(1 \text{ g } C_{23}H_{12}N_2O_6) \left( \frac{1 \text{ mol } C_{23}H_{12}N_2O_6}{412.35 \text{ g } C_{23}H_{12}N_2O_6} \right) \left( \frac{1 \text{ mol } C_7H_8N_2O_2}{1 \text{ mol } C_{23}H_{12}N_2O_6} \right) \left( \frac{152.15 \text{ g } C_7H_8N_2O_2}{1 \text{ mol } C_7H_8N_2O_2} \right)$$

$$= (0.3689 \text{ g } C_7H_8N_2O_2) \left( \frac{100}{98} \right) = \mathbf{0.3765 \text{ g de } C_7H_8N_2O_2}$$

Estas cantidades de masa se pesaron en una balanza analítica. A continuación, para homogeneizar el tamaño y la forma de los reactivos, estos se pulverizaron individualmente en un mortero de ágata (figura 7) antes de continuar con el tratamiento térmico.

Para el tratamiento térmico se montó, dentro de la campana de extracción, un plato de cristalización con aceite vegetal sobre una parrilla de calentamiento. Debido a que fue muy importante mantener control sobre la temperatura y conocerla en todo momento, al lado de la parrilla se instaló un soporte universal que sostuvo un termómetro de 260°C para medir la temperatura del aceite (figura 8).

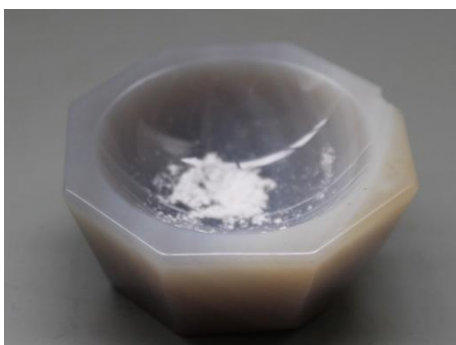


Figura 7. Pulverización en mortero de ágata



Figura 8. Montaje del sistema

Puesto que la temperatura de fusión del anhídrido ftálico (130.8 °C) es menor que la temperatura de fusión del ácido 3,5-diaminobenzóico (228°C), fue el anhídrido el primero en someterse al tratamiento térmico, colocándose dentro de un vial de vidrio de 5 mL sumergido en el aceite, como se observa en la figura 9.

Se ajustó la parrilla a 150°C. Durante el calentamiento fue necesario agitar vigorosamente el reactivo y rasparlo de las paredes del vial con una espátula de laboratorio, ya que el anhídrido ftálico tiende a ser muy pegajoso y a desprender pequeños cristales a medida que la temperatura se acerca a su punto de fusión (figura 10). La agitación permitió obtener una consistencia uniforme y evitar la descomposición del reactivo.

Una vez alcanzados los 150°C en el termómetro, comprobando que el anhídrido ftálico estuviera completamente fundido, se añadió el ácido 3,5-diaminobenzóico y se aumentó la temperatura de la parrilla hasta los 250°C.



Figura 9. Anhídrido ftálico en tratamiento térmico



Figura 10. Cristales de anhídrido ftálico

Fue particularmente importante que la reacción se completara, puesto que las técnicas de purificación del sólido formado serían muy limitadas. Para ello, la agitación de la mezcla de ambos reactivos se mantuvo constante, favoreciendo la velocidad y conversión de la reacción.

Finalmente, al alcanzar los 250°C y así, asegurar la fusión del ácido 3,5-diaminobenzóico y, por consiguiente, su reacción con el anhídrido ftálico, al cabo de 2 horas y media se concluyó el tratamiento térmico, obteniendo un polvo de color blanco que se muestra en la figura 11.



Figura 11. 3,5-DIA obtenida por método de síntesis en estado sólido

La conversión de la reacción se escribe a continuación:

$$\% \text{ de conversión} = \left( \frac{0.8930 \text{ g}}{1 \text{ g}} \right) (100) = \mathbf{89.30\%}$$

#### Purificación de la 3,5-DIA por sublimación:

Este tratamiento se realizó con el objetivo de remover las trazas o impurezas que podrían haber quedado dentro de la 3,5-DIA.

Se utilizó el mismo montaje anterior, con la única diferencia de que se incluyó una bomba de vacío conectada a un kitasato. En el interior del kitasato se suspendió la 3,5-DIA usando hilo grueso y se tapó el kitasato con un tapón de caucho.

Se trabajó a 240°C y a una presión de vacío de 500 mmHg para inducir el proceso de sublimación. Al finalizar este tratamiento, después de aproximadamente una hora y media, la 3,5-DIA purificada cambió a un color café claro que se aprecia en la figura 12.



*Figura 12. 3,5-DIA purificada*

## **2. Caracterización de la 3,5-DIA**

### *Cromatografía en capa fina:*

Esta fue la primera prueba de caracterización que se llevó a cabo debido a su simplicidad, bajo costo y rápida obtención de resultados, lo que permitió reproducirla en varias ocasiones hasta comprobar que la 3,5-DIA contara con un porcentaje de pureza adecuado.

Para ejecutar esta técnica, se buscó un solvente capaz de disolver simultáneamente los dos reactivos precursores y otro solvente capaz de disolver la 3,5-DIA. Se utilizaron:

- Dimetilformamida para disolver al ácido 3,5-diaminobenzóico y al anhídrido ftálico.
- Tetrahidrofurano para disolver la 3,5-DIA.

Es importante mencionar que las cantidades de solventes utilizadas fueron mínimas; aproximadamente 5 gotas de cada uno, esto con el propósito de reducir al mínimo, el uso de solventes.

Para la fase móvil se emplearon 3 mL de dimetilformamida y para la fase estacionaria, placas de aluminio recubiertas con gel de sílice. Se realizó el punteo (figura 13), arrastre y observación de las placas bajo una lámpara de luz UV.

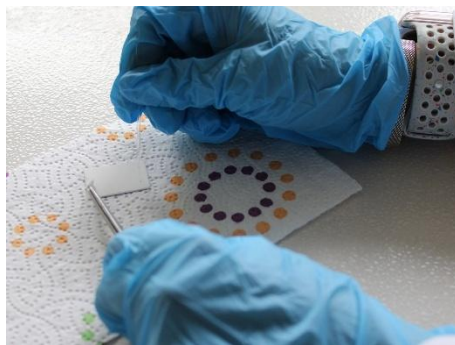


Figura 13. Punteo sobre placa de TLC

Una vez que se aprobó el porcentaje de pureza de la 3,5-DIA, fue conveniente continuar con las siguientes técnicas de caracterización.

#### Espectroscopía Infrarroja por transformada de Fourier:

Se utilizó un espectrofotómetro de infrarrojo por transformada de Fourier marca Perkin Elmer, modelo Spectrum One, con el accesorio de reflexión total atenuada (ATR) adaptado a él. Este equipo se encuentra controlado por medio de un ordenador que contiene un software que permite seleccionar el tipo de experimento y las condiciones de trabajo, así como ver, analizar y exportar los espectros obtenidos.

Antes de comenzar, fue necesario realizar la calibración del equipo y una medida de referencia con la superficie de contacto vacía para eliminar el espectro de absorción del aire.

A continuación, se seleccionaron las condiciones de trabajo estándares. Esto fue: número de barridos=20, resolución=  $0.5 \text{ cm}^{-1}$ , eje vertical del espectro en % de transmitancia y eje horizontal del espectro en nm.

Se tomó aproximadamente 1 mg de 3,5-DIA y se colocó de manera uniforme sobre la superficie de contacto. El equipo tardó aproximadamente 5 minutos en realizar las mediciones correspondientes y finalmente se exportó el espectro de la 3,5-DIA.

#### Análisis termogravimétrico:

Se utilizó un dispositivo TGA marca Júpiter NETZSH modelo STA 449 con su respectivo ordenador y software.

Inicialmente se llevó la muestra a una balanza analítica para pesar 9.6 mg y se ajustó el flujo de nitrógeno a  $80 \text{ cm}^3/\text{min}$ . Antes de comenzar con el análisis, se hizo una limpieza del crisol de alúmina para eliminar cualquier residuo que pudiera interferir en la medición. Esta limpieza duró aproximadamente 16 minutos y ocurrió a una velocidad de calentamiento de  $50 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  hasta alcanzar los  $800^\circ\text{C}$ .

Luego de hacer la limpieza, se colocó la muestra en el crisol abierto, que se introdujo en el dispositivo TGA. Se programó el equipo de manera tal que calentara a una velocidad de  $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  en un intervalo de  $30^{\circ}\text{C}$  a  $800^{\circ}\text{C}$ .

El análisis duró alrededor de 1 hora y 15 minutos. Una vez finalizado, se exportó el termograma que se obtuvo.

#### Calorimetría diferencial de barrido:

Se utilizó un dispositivo DSC marca METTLER TOLEDO modelo DSC 1 STAR system con su respectivo ordenador y software.

Para preparar el equipo, el flujo de nitrógeno se ajustó a  $80\text{ cm}^3/\text{min}$  y se realizó la calibración correspondiente.

Se hizo el análisis de dos maneras: con crisol abierto y con crisol sellado.

Para la prueba con crisol abierto, se pesaron 3 mg de 3,5-DIA en la balanza analítica y se llevó el crisol al interior del equipo, asegurándose de colocarlo correctamente.

Se configuró un programa de temperatura dinámico-isotérmico-dinámico de la siguiente manera:

- Primer proceso dinámico: velocidad de calentamiento de  $20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  hasta alcanzar los  $400^{\circ}\text{C}$ .
- Proceso isotérmico: mantenimiento de la temperatura en  $400^{\circ}\text{C}$  durante 3 minutos.
- Segundo proceso dinámico: velocidad de calentamiento de  $2\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  hasta alcanzar los  $500^{\circ}\text{C}$ .

El análisis de crisol abierto tomó 1 hora y 15 minutos.

En la prueba con crisol sellado, primero se pesó el crisol vacío, registrando una masa de 32.60 mg. Después, se añadieron 2.40 mg de muestra en el crisol, este se selló y se pesó nuevamente, obteniendo una masa total de 49.42 mg.

Se configuró un programa de temperatura dinámico con una velocidad de calentamiento de  $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  hasta alcanzar los  $500^{\circ}\text{C}$ . El análisis tuvo una duración aproximada de 1 hora y 40 minutos.

Al terminar, se exportaron ambos termogramas para poder compararse entre sí.

#### Espectrometría de masas:

Se utilizó un espectrómetro marca JEOL modelo MStation JMS-700 configurado en el modo ion positivo con su respectivo ordenador y software.

Para la inserción de la muestra en el equipo, se recolectó 1 mg de 3,5-DIA en un tubo capilar de vidrio, que se introdujo directamente al interior de la cámara de ionización mediante una varilla metálica.

El análisis se realizó a una presión de vacío de  $1 \times 10^{-7}$  torr y duró aproximadamente 30 segundos, para finalmente exportar el espectro.

Resonancia magnética nuclear de protón:

Se utilizó un espectrómetro marca Bruker de 500 MHz con su respectivo ordenador y software-

Se disolvieron 10 mg de 3,5-DIA en 0.5 mL de DMSO- $d^6$ , se llevó la disolución al tubo de RMN y se tapó el tubo para luego introducirse al equipo. Se usó como referencia TMS contenido en tubos de cuarzo ultrapuro y se ajustaron las condiciones necesarias para el análisis, incluyendo el número de escaneos= 512. El equipo tomó 3 minutos en realizar la prueba y finalmente se exportó el espectro obtenido.

**3. Formación de electrolito**

Para el uso de la 3,5-DIA fue necesario formar un electrolito que funcionara como el medio dispersante en la síntesis de las nanopartículas de oro. Sin embargo, después de realizar algunas pruebas, se determinó que la 3,5-DIA no se disuelve fácilmente en agua.

Debido a la naturaleza de sus precursores, la 3,5-diimida ácida exhibe propiedades ácidas, siendo capaz de liberar protones en solución acuosa y reaccionando con sustancias básicas para formar sales y agua (figura 14).

Tomando esto en consideración, se decidió utilizar hidróxido de sodio ( $NaOH_{(ac)}$ ) para neutralizar el ácido de la 3,5-DIA y de esta forma obtenerla en forma de sal, pudiéndose disolver y formar el electrolito.

En la ecuación 3 se desarrolla la reacción de neutralización de la 3,5-DIA:

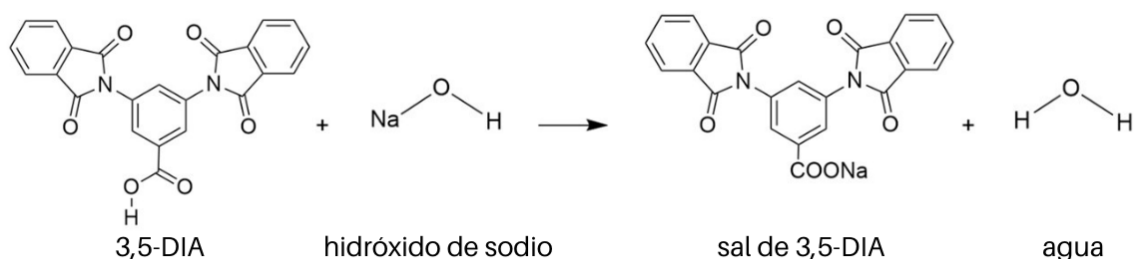
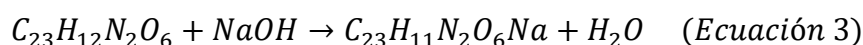


Figura 14. Reacción de neutralización para la obtención de electrolito de 3,5-DIA

Se calculó, a partir de la ecuación 4 y la tabla 7, la cantidad necesaria de hidróxido de sodio y 3,5-DIA para llevar a cabo la reacción, considerando un volumen de 50 mL y una concentración de  $5 \times 10^{-4}M$ :

$$PM = \frac{m}{n} \rightarrow m = \frac{n}{V} \therefore m = (PM)(n)(V) \quad (\text{Ecuación 4})$$

Tabla 7. Peso molecular del hidróxido de sodio y la sal de 3,5-DIA

Sustancia	Peso molecular
$C_{23}H_{11}N_2O_6Na$	$434.23 \frac{g}{mol}$
$NaOH$	$39.99 \frac{g}{mol}$

Cantidad de 3,5-DIA:

$$m = \left(412.25 \frac{g}{mol}\right) \left(5 \times 10^{-4} \frac{mol}{L}\right) (0.05 L) = 0.01030 g \text{ de } 3,5 - DIA$$

Cantidad de hidróxido de sodio:

$$m = \left(39.99 \frac{g}{mol}\right) \left(5 \times 10^{-4} \frac{mol}{L}\right) (0.05 L) = 0.0009992 g \text{ de } NaOH$$

Se trabajó con una solución acuosa de hidróxido de sodio previamente preparada a una concentración de 0.4302 M, por lo tanto, tuvo que hacerse un ajuste en los cálculos para conocer el volumen que se tendría que tomar de esta disolución:

$$V = \frac{0.0009992 g}{\left(39.99 \frac{g}{mol}\right) \left(0.4302 \frac{mol}{L}\right)} = 0.00005808 L \text{ de } NaOH_{(ac)}$$

$$\approx 0.05808 mL \text{ de } NaOH_{(ac)}$$

El procedimiento que se realizó fue el siguiente:

Se pesaron los 10.30 mg de 3,5-DIA y se transfirieron a un vial de vidrio de 5 mL. Posteriormente, se tomaron 5 mL de agua desionizada utilizando una pipeta Pasteur. Enseguida, con ayuda de una micropipeta se añadieron los 0.05808 mL de  $NaOH_{(ac)}$  y se introdujo un agitador magnético dentro del vial.

Se colocó el vial sobre una parrilla de agitación para mezclar la solución durante 1 hora. Una vez que la solución consiguiera una apariencia transparente, sin turbidez ni partículas en suspensión, se vertió en un matraz aforado de 50 mL y se completó el volumen con agua desionizada hasta la marca.

4. Luego, se verificó que la solución tuviera un pH neutro usando tiras medidoras de pH. Por último, se transfirió a un frasco ámbar etiquetado y se almacenó en refrigeración para una mejor conservación. **Síntesis y caracterización de AuNPs**

En esta etapa, se utilizó ácido tetracloroaúrico trihidratado ( $HAuCl_4 \cdot 3H_2O$ ) en solución a una concentración de  $5 \times 10^{-4} M$ . Se prepararon 3 soluciones combinando el electrolito y el ácido tetracloroaúrico en relaciones volumétricas de 1:1, 3:1 y 5:1 con el propósito de observar cuál ofrecería un mejor rendimiento.

Tabla 8. Relaciones volumétricas para la síntesis de AuNPs

Relación volumétrica	Volumen de electrolito	Volumen de solución de la sal metálica
1:1	1.5 mL	1.5 mL
3:1	3 mL	1 mL
5:1	2.5 mL	0.5 mL

Por medio del método de reducción química las nanopartículas metálicas fueron sintetizadas para cada relación volumétrica, figura 15:

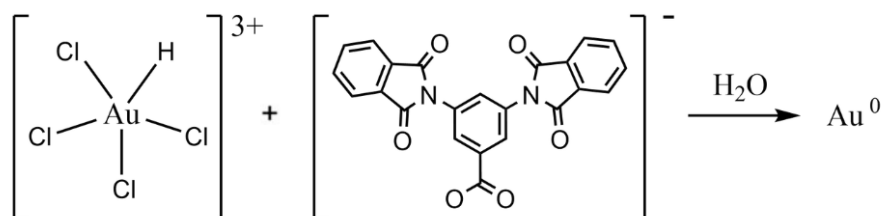


Figura 15. Reducción de  $Au^{3+}$  para la formación de AuNPs

Para la caracterización de AuNPs, se utilizó un espectrofotómetro marca Thermo Scientific modelo Genesis con su respectivo ordenador y software.

Antes de comenzar, se calibró el equipo y se tomó la medida de referencia, introduciendo el electrolito de la 3,5-DIA en la celda de cuarzo y midiendo su absorbancia. Esto con el propósito de eliminar su espectro de absorción, que podría interferir en los resultados obtenidos.

Una vez teniendo el blanco, se midió la absorción de cada una de las soluciones (1:1, 3:1 y 5:1) a los tiempos de: 5 min, 10 min, 30 min y 1 día. Cada prueba tomó aproximadamente 2 minutos en llevarse a cabo y finalmente se exportaron todos los espectros para compararlos entre sí.

## 5. Estimación de tamaño de las AuNPs

Para realizar esta aproximación de tamaño, se trabajó con los espectros de UV-Vis de las AuNPs en la relación 5:1. Se aplicaron los métodos de Tauc y Mie con ayuda de los softwares Origin Lab y MiePlot.

Para el método de Tauc, lo primero que se hizo fue calcular el coeficiente de absorción  $\alpha$  con base en los valores de absorbancia que registró el espectrofotómetro de las AuNPs después de 24 horas y 15 días. Se utilizó el valor de  $n = 2$ , tomando en cuenta que la transición electrónica es de tipo directa permitida.

El tratamiento de los datos se hizo en Origin Lab y se graficó  $(\alpha hv)^n$  vs  $E_g$ . Se extrapola la recta aproximada hasta hacerla intersectar con el eje de las abscisas para conocer los valores de  $E_g$  que representa la banda óptica de las nanopartículas.

Finalmente, se hizo una comparación entre ambos valores de energía para determinar qué cambio hubo en cuanto al tamaño de las nanopartículas desde las 24 horas y hasta los 15 días después de la síntesis.

Para la aplicación del método de Mie, se introdujeron las siguientes condiciones experimentales al software MiePlot:

1. Refractive index  $\rightarrow$  sphere  $\rightarrow$  gold.
2. Refractive index  $\rightarrow$  surrounding medium  $\rightarrow$  water  $\rightarrow$  25°C.
3. Type of graph  $\rightarrow Q_{ext}/Q_{abs}/Q_{sca}$  vs *wavelength*
4. Particle size  $\rightarrow$  disperse  $\rightarrow$  normal

El software funciona de manera tal, que emplea toda esta información para reproducir un espectro basándose en la función dieléctrica del material en cuestión.

Se introdujeron distintos valores para el tamaño de partícula y para la dispersión, hasta conseguir un espectro teórico donde la  $Q_{ext}$  se ajustara a la absorción del espectro experimental. El tamaño promedio de nanopartícula que se encontró fue de 35 nm de radio con una desviación estándar del 40%.

Finalmente, el espectro teórico, se normalizó y se comparó, sobreponiéndolo con el espectro experimental.

# **Capítulo III.**

# **Resultados y**

# **discusión**

## Capítulo III: Resultados y discusión

### 1. Caracterización espectroscópica y de análisis térmico

#### Cromatografía en capa fina:

Como se mencionó en la metodología, las pruebas de TLC se llevaron a cabo repetidamente luego del proceso de purificación. La figura 16 muestra el último resultado que se obtuvo.

El primer punto, que se localiza en el extremo izquierdo de la placa, corresponde al anhídrido ftálico. Esta sustancia produjo la línea de mayor longitud (2.1 cm) y un factor de retención igual a:  $R_f = 2.1 \text{ cm} / 2.5 \text{ cm} = 0.84$ .

El segundo punto, que se observa en el medio, con un color azul muy intenso, corresponde al ácido 3,5-diaminobenzóico. Esta sustancia produjo una línea de menor longitud (0.8 cm) y por consiguiente, también un factor de retención menor, igual a  $R_f = 0.8 \text{ cm} / 2.5 \text{ cm} = 0.32$ .

El tercer punto, ubicado en el extremo derecho de la placa, corresponde a la 3,5-DIA. Tal como se esperaba, el arrastre no ocasionó ninguna línea, lo que confirma que el proceso de purificación logró eliminar todas las trazas de los reactivos precursores en el compuesto sintetizado.

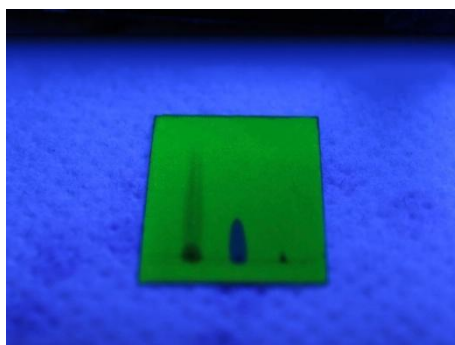


Figura 16. Resultado de plaqueo de la 3,5-DIA

#### Espectroscopía Infrarroja por transformada de Fourier:

En el espectro de absorción infrarroja de la 3,5-DIA (figura 17), se comprueba la existencia de los grupos imida a partir de las señales que aparecen en  $1100 \text{ cm}^{-1}$  y  $1300 \text{ cm}^{-1}$  correspondientes al modo normal de vibración del enlace  $C - N - C$ . De este mismo grupo funcional, se identificó la señal en  $1600 \text{ cm}^{-1}$  que pertenece al modo normal de vibración del enlace carbonilo  $C = O$ .

Por otro lado, las señales del anillo aromático central se encontraron en  $700\text{ cm}^{-1}$ ,  $750\text{ cm}^{-1}$  y  $850\text{ cm}^{-1}$  para los enlaces  $C - H$ , al igual que el sobretono encontrado alrededor de los  $3600\text{ cm}^{-1}$ .

Para el ácido carboxílico, se reconocieron las señales en  $1370\text{ cm}^{-1}$ ,  $1720\text{ cm}^{-1}$  y  $2850\text{ cm}^{-1}$  características de los enlaces  $C - O$ ,  $C = O$  y  $-OH$  respectivamente.

Finalmente, se observaron dos señales en  $1400\text{ cm}^{-1}$  y  $1235\text{ cm}^{-1}$  que representan modos normales de vibración de enlaces  $C - C$  y  $C - H$ , presentes en el resto de la estructura.

La identificación de todas estas bandas características (tabla 9) comprueba la presencia de los grupos funcionales que deben existir en la 3,5-DIA.

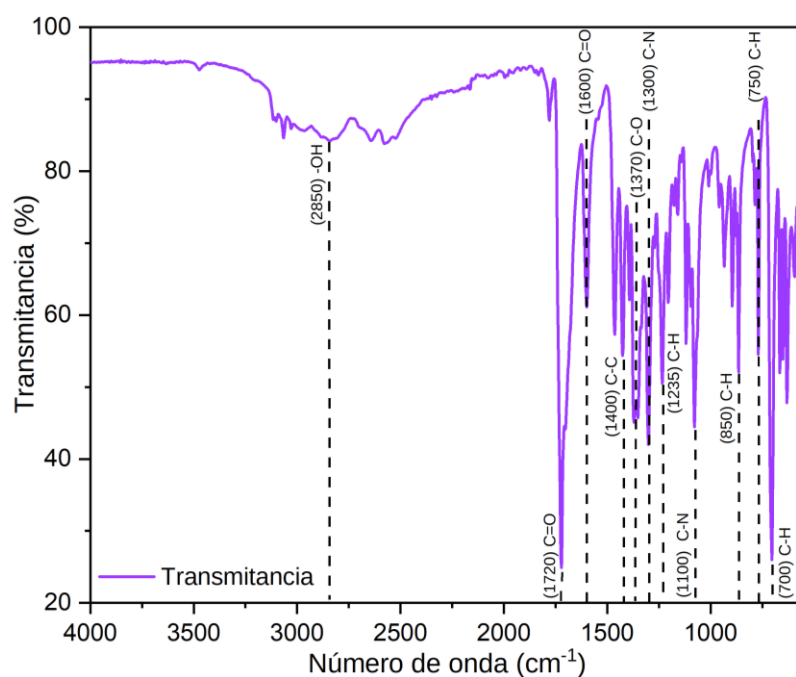


Figura 17. Espectro FTIR de la 3,5-DIA

Tabla 9. Señales en el espectro FTIR de la 3,5-DIA

Grupo funcional	Número de onda	Modo normal de vibración
Ímida	$1100\text{ cm}^{-1}$	$C - N - C$
	$1300\text{ cm}^{-1}$	$C - N - C$
	$1600\text{ cm}^{-1}$	$C = O$
Anillo aromático central	$700\text{ cm}^{-1}$	$C - H$
	$750\text{ cm}^{-1}$	$C - H$
	$850\text{ cm}^{-1}$	$C - H$
Ácido carboxílico	$1370\text{ cm}^{-1}$	$C - O$
	$1720\text{ cm}^{-1}$	$C = O$
	$2850\text{ cm}^{-1}$	$-OH$

### Análisis termogravimétrico:

Del termograma TGA de la 3,5-DIA (figura 18), destaca lo siguiente:

En primer lugar, la curva de color verde representa la pérdida de masa con respecto al aumento de temperatura. Como se puede observar, la masa inició en 9.6 mg y se mantuvo constante hasta los 320°C.

A partir de esta temperatura y hasta los 750°C se perdieron aproximadamente 6.6 mg de muestra, que puede ser el resultado de diferentes eventos térmicos como sublimación, vaporización y/o descomposición.

La curva de color azul es la derivada de la pérdida de masa. Esta permite analizar con mayor detalle cada uno de los eventos térmicos ocurridos durante el calentamiento y se puede interpretar como la velocidad de la pérdida de masa. Cuando la curva azul alcanza su valor máximo en los 443°C (línea punteada de color morado), significa que la pérdida de masa ocurrió a la mayor velocidad en esa temperatura.

Al estudiar detenidamente las curvas verde y azul, es posible observar que efectivamente, la pérdida de masa inicia alrededor de los 320°C, antes del punto de fusión, por lo que se considera la sublimación del compuesto.

La curva de color rojo es la curva de DSC, que representa el flujo de calor que se absorbe o libera por la muestra. Este calor se manifiesta como picos endotérmicos en procesos de absorción de calor como la fusión, sublimación o vaporización; o bien, picos exotérmicos en procesos de liberación de calor como condensación, solidificación o cristalización.

Se aprecian dos picos endotérmicos, que juntos forman un solo pico ancho. El primero corresponde a la fusión y el segundo corresponde a la vaporización de la 3,5-DIA y comprenden intervalos de temperatura de 398.38°C a 415.78°C y 415.78°C a 450.69°C (líneas punteadas de color amarillo).

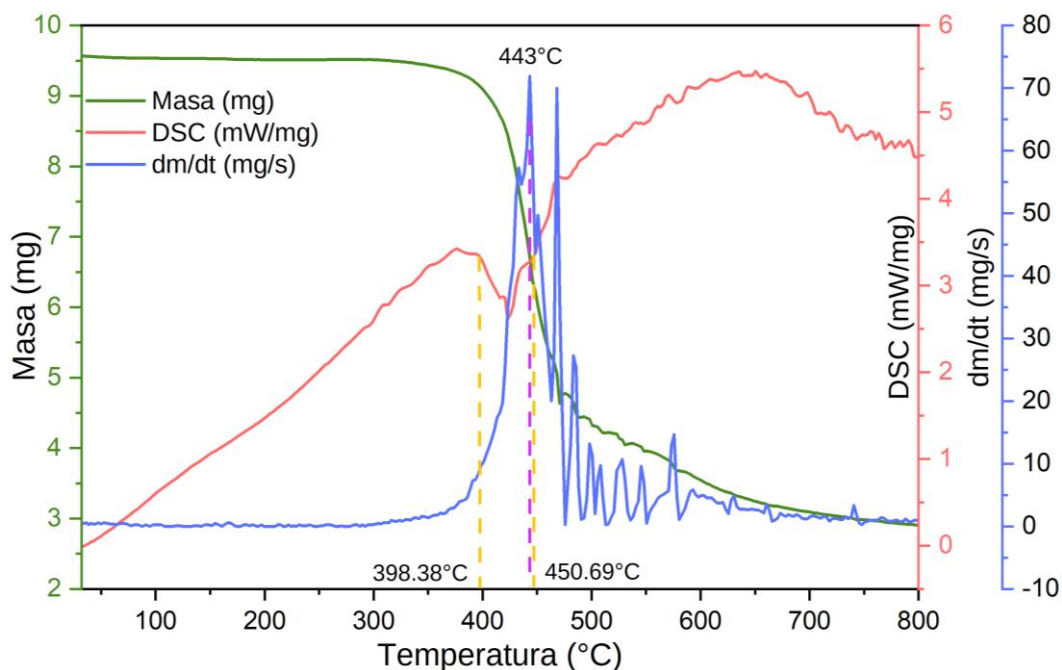


Figura 18. Termograma TGA de la 3,5-DIA

Calorimetría diferencial de barrido:

El termograma obtenido a partir de la prueba con crisol abierto (figura 19 a) revela en primer lugar, un punto de fusión de  $399.95^{\circ}\text{C}$  y en segundo lugar, un pico ancho con poca definición, que puede producirse por dos razones: la presencia de impurezas, o una mezcla de fases.

Sin embargo, por los resultados de cromatografía en capa fina, se descarta la presencia de impurezas. Entonces, se concluye que el ensanchamiento del pico se debe a que los procesos de fusión y vaporización ocurren de manera simultánea.

En el termograma con crisol sellado (figura 19 b), primeramente, se observa un decaimiento de la línea base cerca de los  $320^{\circ}\text{C}$ , provocado por una pérdida de masa que tiene lugar antes del punto de fusión reportado a los  $399.04^{\circ}\text{C}$ .

Seguido de esto, aparece un pico con mejor definición, que corresponde al pico de fusión y un segundo pico que es el de vaporización.

A partir de la interpretación y complementación de los resultados de las técnicas TGA y DSC, se puede decir que la 3,5-DIA se mantiene estable hasta los  $320^{\circ}\text{C}$  y a partir de esta temperatura comienza a perder masa, confirmando el proceso de sublimación. Su fusión ocurre alrededor de los  $399.04^{\circ}\text{C}$  y una vez que funde, sigue perdiendo masa, lo que sugiere que no es térmicamente estable en fase líquida.

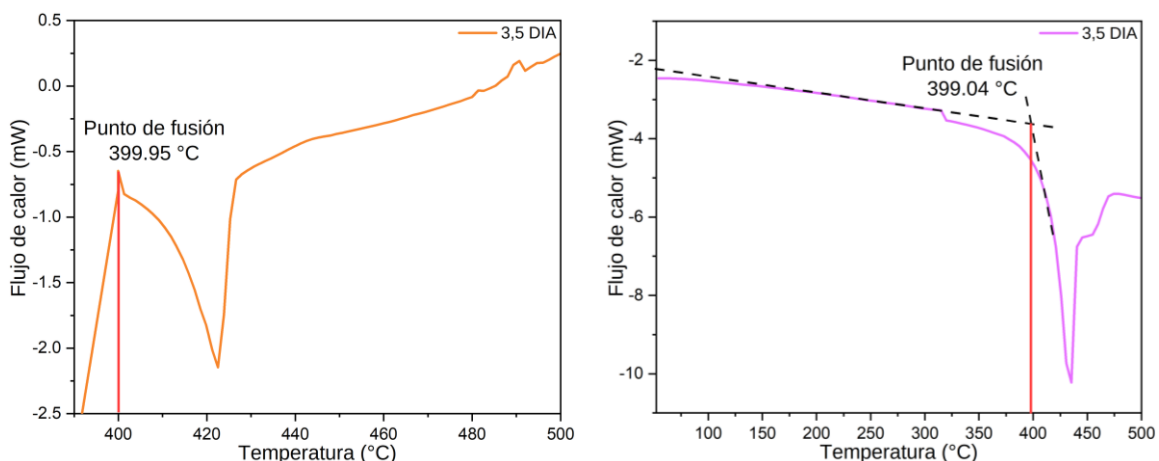


Figura 19. Termograma DSC de la 3,5 DIA con a) crisol abierto, b) crisol sellado

### Espectrometría de masas:

El espectro de masas, en la figura 20, muestra al pico base en  $m/z = 412$ , que representa al ion más estable y abundante. Este valor es idéntico al del ion molecular  $[M]^+$ , que corresponde a la molécula ionizada y sin fragmentar y como es de esperarse, equivale a la masa de la 3,5-DIA ( $412.35 \text{ g/mol}$ ), comprobando así su existencia e identidad.

Las señales a la derecha de  $[M]^+$ , en  $m/z = 413, 414$  y  $415$  representan picos de contribución isotópica con abundancia de 25%, 5% y 1%.

Se tomaron en cuenta las siguientes señales ubicadas a la izquierda de  $[M]^+$ , calificándose como las más significativas y con base en ellas se propuso un patrón de fragmentación (figura 21).

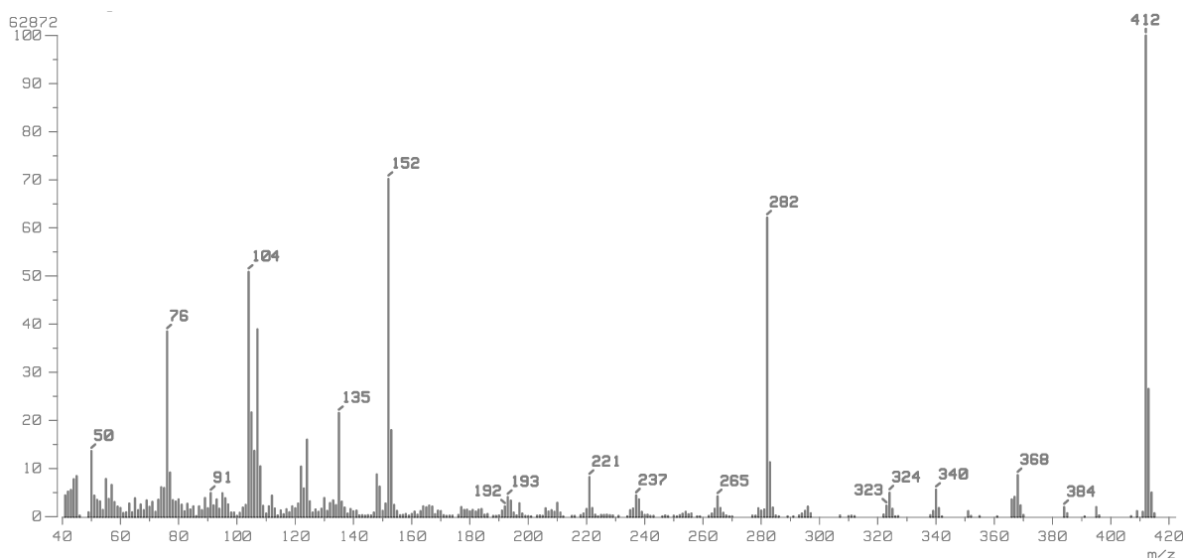


Figura 20. Espectro de masas de la 3,5-DIA

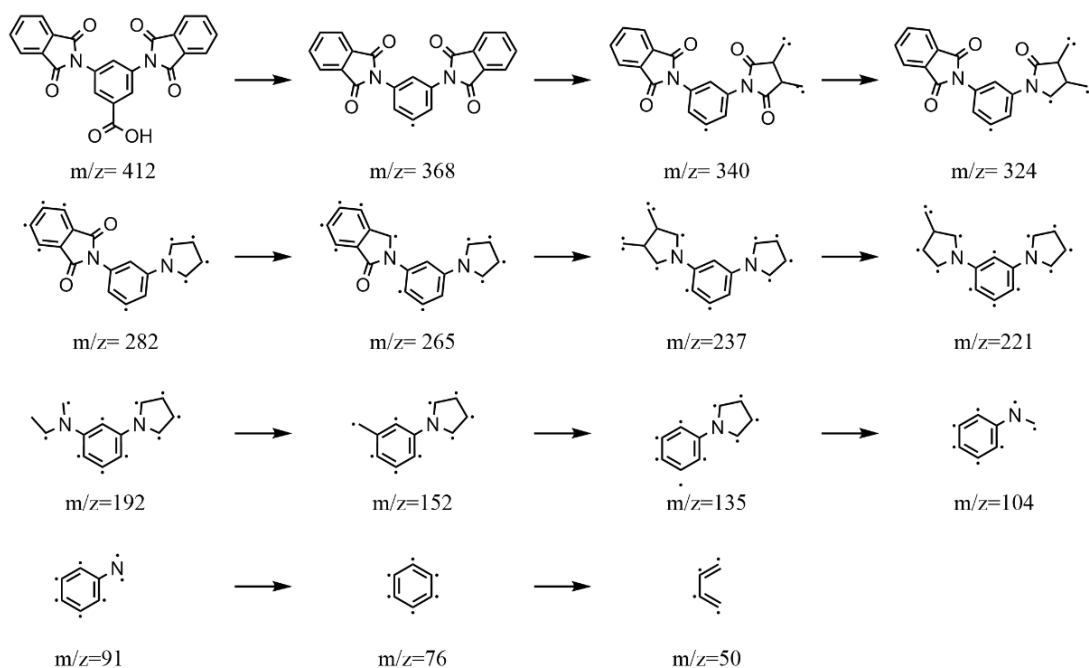


Figura 21. Ruta de fragmentación propuesta para la 3,5-DIA

### Resonancia magnética nuclear de protón:

La identificación de los ambientes químicos de la molécula para la interpretación del espectro de RMN-<sup>1</sup>H, se muestran en la figura 22:

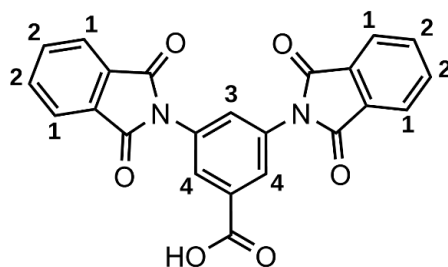


Figura 22. Ambientes químicos en la 3,5-DIA

En la figura 23 se reconocen 4 señales que se describen a continuación siguiendo la nomenclatura establecida:

Los 2 protones no equivalentes del anillo aromático unido a la imida generaron 2 señales diferentes con acoplamiento espín-espín. La primera señal (H<sup>1</sup>) corresponde a un singlete ubicado en el campo más alto del espectro y tiene un desplazamiento químico de 7.86 ppm. Mientras que, la segunda señal (H<sup>2</sup>) corresponde a un multiplete en campo medio-alto con un desplazamiento químico de 7.93 ppm.

La tercera señal (H<sup>3</sup>), igualmente, es un multiplete en campo medio-alto y tiene un desplazamiento químico de 8 ppm.

La última señal ( $H^4$ ) que absorbe en el campo más bajo del espectro, es un doblete con desplazamiento químico de 8.14 ppm.

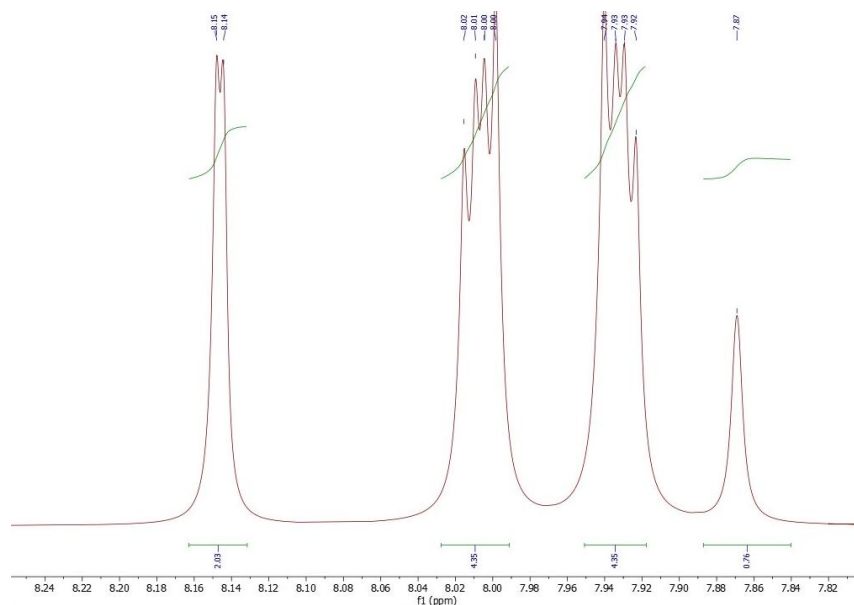


Figura 23. Espectro de RMN- $^1H$  para la 3,5-DIA

#### Espectroscopía ultravioleta-visible:

Las AuNPs esféricas analizadas por espectroscopía UV-Vis muestran una banda de absorción muy característica alrededor de los 530 nm. En el espectro de la figura 24 correspondiente a la relación 1:1, desde los 5 hasta los 30 minutos, no se observa ninguna señal. 24 horas después de la síntesis, se comienza a formar una pequeña señal alrededor de los 500 nm, pero no lo suficientemente intensa; esto indica que la suspensión requiere una mayor cantidad de electrolito para la formación de NPs.

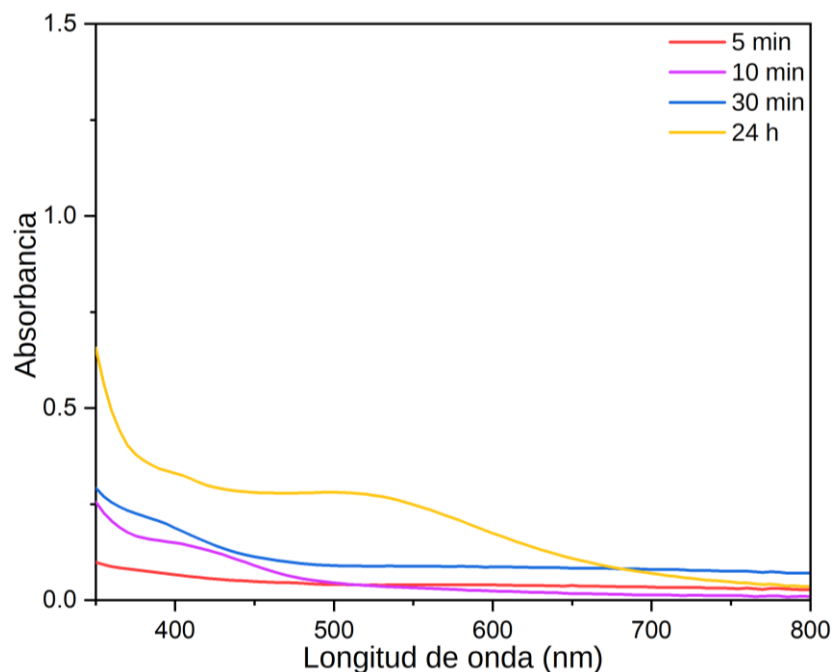


Figura 24. Espectro UV-Vis de AuNPs en relación 1:1

En el espectro de la figura 25 correspondiente a la relación 3:1, a partir de los 5 y hasta los 30 minutos se observa una señal característica que indica el inicio de la formación de las nanopartículas. Sin embargo, esta señal sigue siendo débil considerando el tiempo transcurrido. Al medir la absorbancia de la muestra luego de 24 horas, la señal se observa más intensa. Esto indica que la relación 3:1 es adecuada para llevar a cabo la síntesis de las NPs.

Por otro lado, algunas referencias de la literatura consultada, como el trabajo de Bahari, N., en su estudio sobre nanopartículas de plata y óxido de zinc, mencionan que “varios agentes reductores deben emplearse en exceso durante la síntesis de NPs metálicas” [34]. De esta manera, se prevé que la relación 5:1, al contener una mayor cantidad de electrolito, dará como resultado un tiempo más corto para la formación de las NPs.

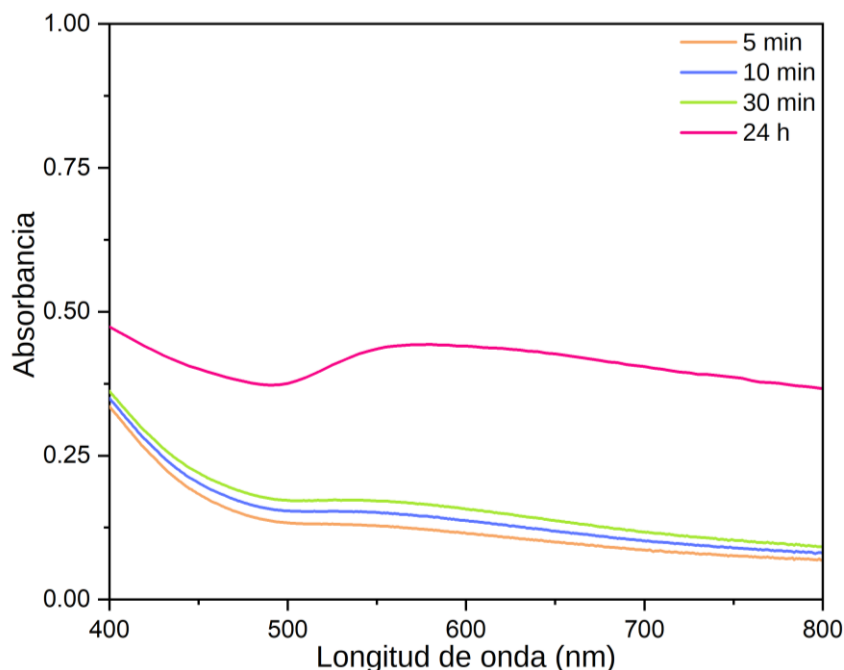


Figura 25. Espectro UV-Vis de AuNPs en relación 3:1

Como se observa en la figura 26, la relación volumétrica que muestra mejor resultado es la de 5:1, presentando la señal característica aproximadamente en los 530 nm a partir de los 5 minutos, lo que comprueba la formación de las NPs de manera exitosa. El color de la suspensión coloidal fue rosa oscuro.

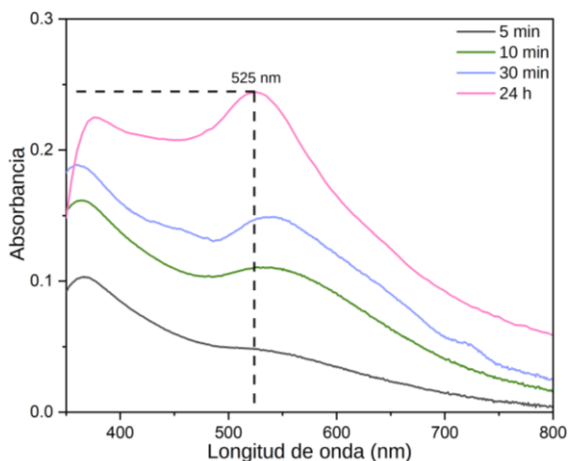


Figura 26. AuNPs obtenidas en relación 5:1 a) espectro UV-Vis b) color obtenido

Se monitorearon las nanopartículas (figura 27) después de a) 15 días y b) 3 meses para observar su comportamiento y determinar su tiempo en suspensión.

Como resultado se obtuvo que a los 15 días las AuNPs mostraron su máxima absorbancia, con un valor de 1.50 en una longitud de onda de 538 nm.

El tiempo máximo que se mantuvieron en suspensión fue de 3 meses, con una absorbancia de 0.22 en una longitud de onda de 510 nm.

De esta manera se comprobó la función del electrolito de la 3,5-DIA como agente estabilizante.

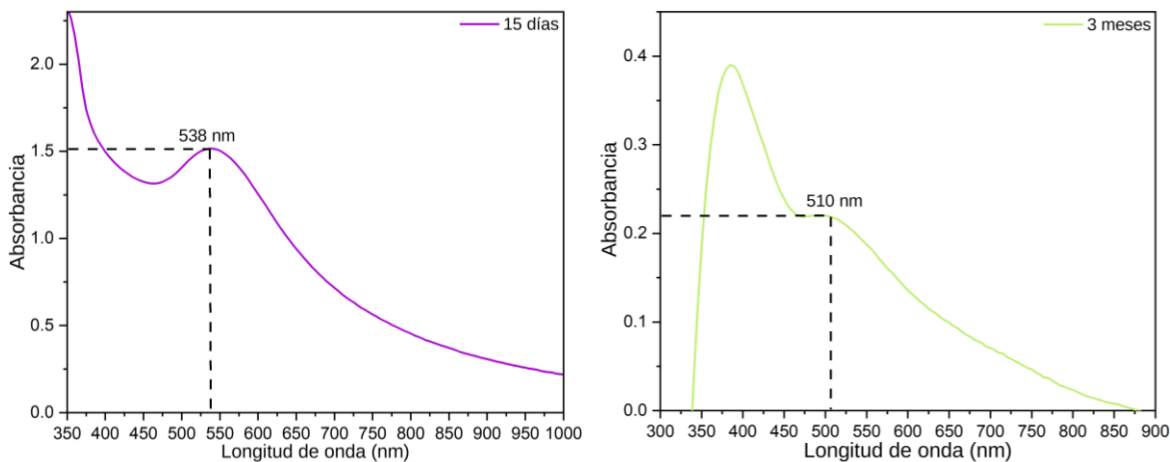


Figura 27. AuNPS monitoreadas después de a) 15 días b) 3 meses

## 2. Métodos teóricos de estimación de tamaño de Tauc y Mie

### Método de Tauc:

Para las nanopartículas monitoreadas después de 15 días de la síntesis (figura 28 a)  $E_g = 2.25 \text{ eV}$ , mientras que, para las nanopartículas monitoreadas después de 3 meses de la síntesis (figura 28 b)  $E_g = 1.58 \text{ eV}$ . Con base en la teoría del confinamiento cuántico, puesto que disminuyó la energía de banda prohibida, se propone que las nanopartículas aumentaron de tamaño.

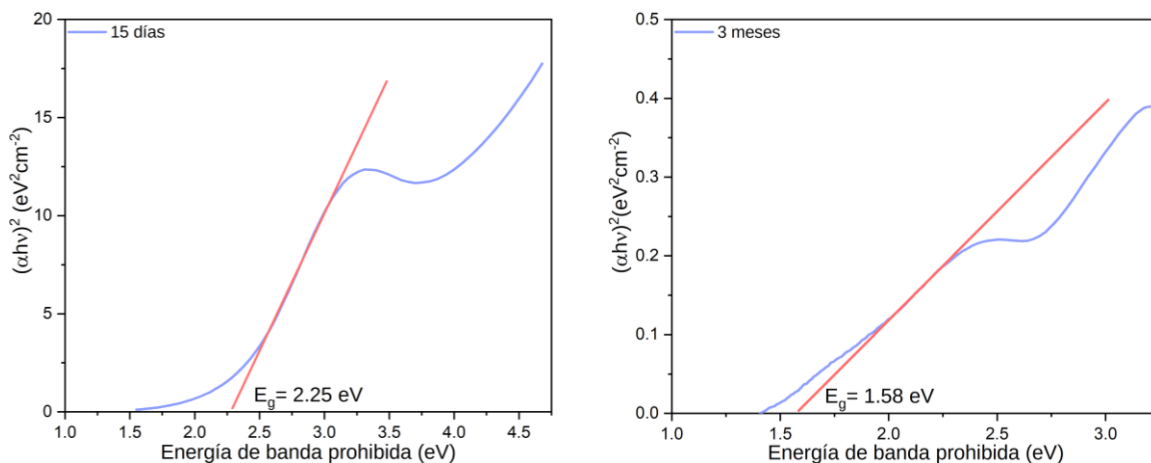


Figura 28. Gráfico de Tauc para AuNPs después de a) 15 días y b) 3 meses

### Método de Mie:

El espectro que se obtuvo a través del software MiePlot se muestra en la figura 29 a. Se observa que la curva de  $Q_{abs}$  es mayor que la curva de  $Q_{sca}$ , lo que indica que efectivamente el espectro generado corresponde al efecto plasmónico de las NPs. Para asegurar que el tamaño de nanopartícula y la desviación estándar calculados

son correctos, se hizo una comparación con el espectro UV-Vis obtenido experimentalmente. Para ello, se normalizó por máximo ambos espectros, y se sobrepusieron como se muestra en la figura 29 b.

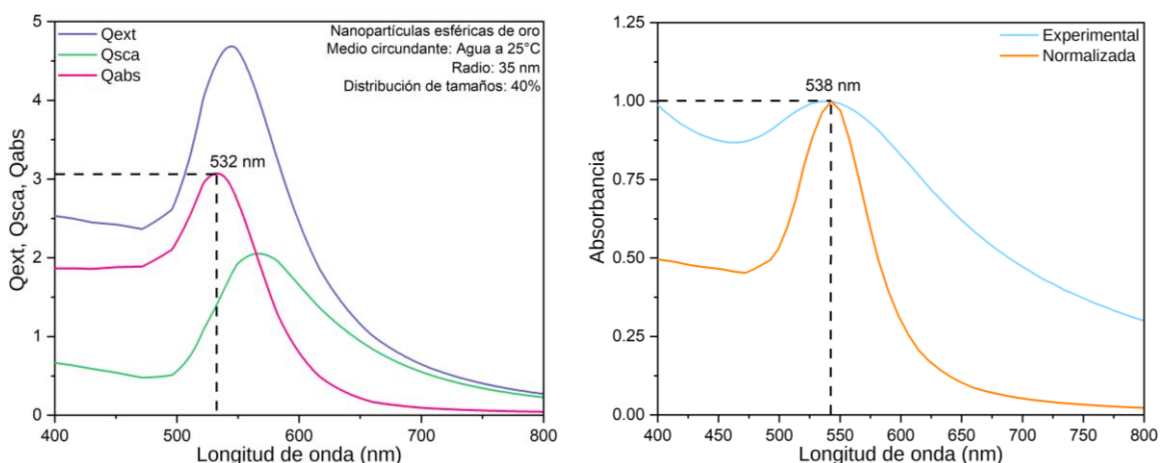


Figura 29. a)  $Q_{ext}$ ,  $Q_{sca}$  y  $Q_{abs}$  calculadas b) Espectro experimental y calculado

Al coincidir los máximos de ambos espectros, se asegura que la estimación de tamaño es correcta. El tamaño promedio de las NPs es de 35 nm de radio con una desviación estándar del 40%, esto resulta en un intervalo de tamaños que va desde los 21 nm hasta los 49 nm de radio.

A continuación se presentan imágenes de las NPs, observadas a través de un microscopio de transmisión electrónica (figura 30) para justificar el alto porcentaje de la desviación estándar.

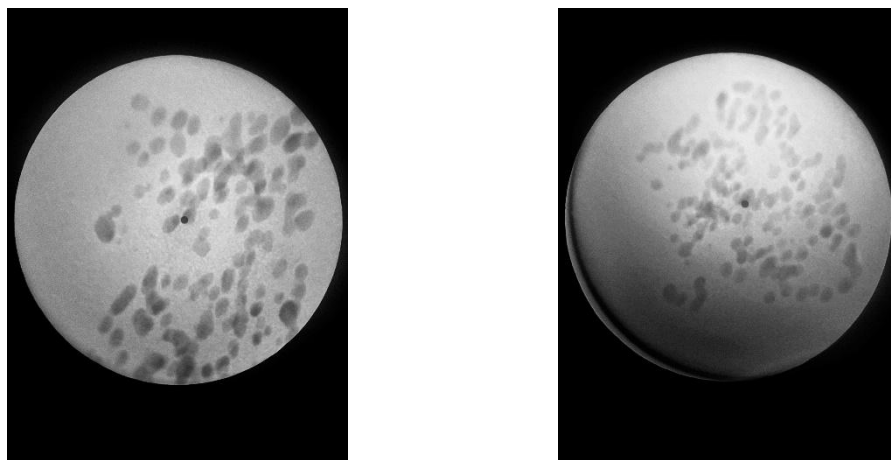


Figura 30. Distribución de tamaños en NPs observadas mediante TEM

### 3. Conclusiones

A partir del método de síntesis en estado sólido, empleando como precursores al anhídrido ftálico y al ácido 3,5-diaminobenzóico se obtuvo la 3,5-DIA y se alcanzó una conversión de reacción del **89.30 %**. De forma complementaria, la sublimación fue adecuada para eliminar trazas e impurezas presentes en el compuesto.

Mediante el análisis TGA y DSC, se determinó la estabilidad térmica de la 3,5-DIA hasta los  $320^{\circ}\text{C}$ , a temperaturas mayores, el compuesto sublima con facilidad y no logra mantenerse en fase líquida. De igual forma, se reportó su punto de fusión en los  $399.04^{\circ}\text{C}$ .

Se corroboró la masa de la 3,5-DIA igual a  $412.35\text{ g/mol}$  mediante su espectro de masas y su estructura a partir de la interpretación del espectro de resonancia magnética nuclear de protón.

Para la preparación del electrolito fue necesario obtener la 3,5-DIA en forma de sal, de manera que pudiera solubilizarse en agua; durante este proceso, fue de gran importancia monitorear el pH y verificar que las cantidades de hidróxido de sodio en disolución y 3,5-DIA fueran correctas según lo calculado estequiométricamente.

El electrolito en relación 1:1 no mostró ninguna señal significativa que indicara la formación de las AuNPs debido a que se necesitaba una mayor cantidad de electrolito. El electrolito en relación 3:1 demostró su propiedad como agente reductor, sin embargo, según lo observado en los espectros UV-Vis, la formación de AuNPs requeriría un tiempo muy prolongado.

El electrolito en relación 5:1, reveló la formación de AuNPs desde los 5 minutos, ofreciendo el mejor rendimiento en comparación con los otros dos, además de funcionar también como agente estabilizante, garantizando que las AuNPs alcanzaran un tiempo en suspensión de 3 meses.

El empleo del método de Mie en conjunto con el uso del software MiePlot, dio a conocer el tamaño de las nanopartículas con un radio de 35 nm y una distribución de tamaño del 40%. Finalmente, el método de Tauc dio a conocer los valores de energía de banda prohibida para las nanopartículas.

## Bibliografía

1. George, M., Charles V. W., Wolfgnag, W., "Introduction to Engineering Materials". *CRC Press. Segunda edición. 2007*; 2.
2. Violatti, C. "Edad de Piedra". *World History Encyclopedia. 2014*.
3. Parappurath, N., Kirubanandam, S., Kumar, V., Ahmed, B., "Emerging applications of nanoparticles and architectural nanostructures". *Vrije Universiteit Brussel. 2018*; 347.
4. Chang, R., Goldsby, K., "Química". *McGraw Hill. 2017*.
5. Cela, R., Lorenzo, R., Casais, M., "Técnicas de Separación en Química Analítica". *Editorial Síntesis. 2004*.
6. Angurell, I., Casamitjana, N., Caubet, A., Dinarés, I., Llor, N., "Operaciones básicas en el laboratorio de Química". *Universitat de Barcelona. 2016*.
7. Soltero, G., "Síntesis de compuestos orgánicos". *Universidad de Guadalajara. 2017*.
8. Marcano, D., Cabrera, G., "Principios de Síntesis Orgánica". *Ediciencias. Segunda edición. 2016*; 2.
9. Hellwich, K., Hartshom, R., Yerin, A., Damhus, T., Hutton, A., "Brief Guide to the Nomenclature of Organic Chemistry". *International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC). Blue Book essentials. 2020*; 1.
10. Husain, S., Pandey, N., Fatma, N., Pant, S., Mehata, M., Spectral characteristics of 3,5-diaminobenzoic acid: Experimental and Theoretical study. *Journal of Molecular Liquids. 2022*; 1.
11. Real Academia Española. "Anhidro, dra". *Diccionario de la Lengua Española. Versión 23.8 en línea*. [Consultado el 5 de marzo del 2024]
12. Hinkamp, D., "Ácidos inorgánicos" *Guía de Productos Químicos. Instituto Nacional de Seguridad y Salud en el Trabajo. 2012*.
13. Back, R., "The preparation, properties and reactions of diimide". Elsevier Science Publishers. **1984**; 293.
14. Kobaiski, M., Bhosale, S., Latham, K., Raynor, A., Bhosale, S., "Functional Naphtalene Diimides: Synthesis, Properties and Applications". *Chemical Reviews. ACS Publications. 2016*.
15. Soltys, L., Olkhovyy, O., Tatarchuk, T., Naushad, M., Green Synthesis of Metal and Metal-Oxide Nanoparticles: Principles of Green Chemistry and Raw Materials. *Magnetochemistry. 2021*; 3.
16. Palacio, L., A., "Métodos de síntesis de nuevos materiales basados en metales de transición". *Revista Facultad de Ingeniería, Facultad Antioquía. 2004*; 55.
17. Faraldos, M., Goberna, C., "Técnicas de Análisis y Caracterización de Materiales". *Consejo Superior de Investigaciones Científicas. 2011*.
18. Universidad Tecnológica Nacional. "Introducción a las técnicas de caracterización de materiales". *Revista Tecnología y Ciencia. 2020*.
19. Quiroga, P., "Cromatografía en capa fina TLC". *Editorial de la Universidad Nacional de la Plata (EDULP). 2013*.

20. Méndez, A., Penieres, G., Ortega, F., "Cromatografía en capa fina y columna". *Universidad Nacional Autónoma de México*. **2023**; 2.
21. Thermo Scientific. "Introduction to Fourier Transform Infrared Spectroscopy". *Thermo Fisher Scientific Inc.* **2024**.
22. Díaz, N., Bárcena, J., Fernández, E., Galván, A., Jorrín, J., Peinado, J., Meléndez, F., Túnez, I., "Espectrofotometría: Espectros de absorción y cuantificación colorimétrica de biomoléculas". *Universidad de Córdoba*. **2012**.
23. Pérez, D., Muñoz, E., Palacios, J., Rius, C., "Síntesis y copolimerización de poliimididas a partir de aminas aromáticas mediante irradiación por microondas". *Revista ciencia en desarrollo*.
24. Levitt, M. H., "Spin Dynamics: Basics of Nuclear Magnetic Resonance". *Wiley-Blackwell. Segunda edición*. **2008**; 26-36.
25. Gómez, M., "Nanomateriales, nanopartículas y síntesis verde". Repertorio de medicina y cirugía. **2018**; 76.
26. American National Standards Institute. "Panel de Estándares de Nanotecnología (NSP). Coordinación de Normas. [Consultado el 28 de abril del 2024].
27. Nalwa, H., Self-Organization of Colloidal Nanoparticles. *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*. **2003**; 2.
28. Segarra, M., "Estudio de la dispersión de nanopartículas en medio acuoso para su posterior aplicación como fluido térmico". *Universitat Jaume I de Castelló. Tecnologías Industriales y Materiales*. **2020**.
29. Balandrán, R., Mendoza, A., "An approach to the fundamentals and applications of nanotechnology". *Universidad Autónoma de Chihuahua. Revista de Ciencia y Tecnología*. **2021**; 12.
30. Khan, I., Saeed, K., Khan, I., "Nanoparticles: Properties, applications and toxicities". *King Saud University. Arabian Journal of Chemistry*. **2017**.
31. Hampel, B., Kovács, G., Czekes, Z., Hernádi, K., Danciu, V., Ersen, O., Girleanu, M., Focșan, M., Baia, L., Pap, Z., "Mapping the photocatalytic activity and ecotoxicology of Au, Pt/TiO<sub>2</sub> composite photocatalysts". *Chemical Engineering*. **2018**; 4.
32. Cornejo, L., "Causas que motivan las diferentes propiedades de las nanopartículas". *Nuevas tecnologías y materiales*. **2015**.
33. Krutagn, P., Bhavesh, B., Tulsi, M., Tejal, S., Atindra, S., Suhagia, B., Role of stabilizing agents in the formation of stable silver nanoparticles in aqueous solution: Characterization and stability study. *Journal of Dispersion Science and Technology*. **2017**; 629.
34. Bahari, N., Hashim, N., Abda, K., Akim, A., Maringgal, B., Al-Shdifat., L., "Role of Honey as a Bifunctional Reducing and Capping/Stabilizing Agent: Application for Silver and Zin Oxide Nanoparticles". *Nanomaterials*. **2023**; 3.
35. Iravani, S., Korbekandi, H., Mirmohammadi, S., Zolfaghari, B., "Synthesis of silver nanoparticles: chemical, physical and biological methods". *National Library of Medicine. Research in Pharmaceutical Sciences*. **2014**; 388.

36. Szczyglewska, P., Feliczak, A., Nowak, I., "Nanotechnology–General Aspects: A Chemical Reduction Approach to the Synthesis of Nanoparticles". *Faculty of Chemistry, Adam Mickiewicz University in Poznan*. **2023**; 14.
37. Márquez, E., Hernández, D., Prado, M., Soler, F., Pérez, M., "Las nanopartículas y sus aplicaciones biomédicas". *Publicaciones de la Universidad de Extremadura*. **2021**; 20.
38. Montoya, V., "Síntesis y Caracterización de nanopartículas de Au y Pd". *Universidad de Sonora. Facultad de Ingeniería Química*. **2012**.
39. Aparicio, M., Carbajal, G., "Utilidad de la difracción de rayos x en las nanociencias". *Universidad Nacional Autónoma de México. Revista Mundo Nano*. **2010**.
40. Castroviejo, M., "Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)". *Universidad de Burgos. Regional University Network*. **2020**.
41. Castroviejo, M., "Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)". *Universidad de Burgos. Regional University Network*. **2020**.
42. Universitat Politècnica de Valencia. "Microscopía Electrónica de Transmisión". *Servicio de Microscopía Electrónica*. **2020**.
43. Makula, P., Pacia, M., Macyk, W., "How To Correctly Determine the Band Gap Energy of Modified Semiconductor Photocatalysts Based on UV–Vis Spectra". *The Journal of Physical Chemistry Letters. ACS Publications*. **2018**.
44. Mammd, M., Gúlfen, M., Olgun, U., Özdemir, A., "Semiconductive  $PI_2$  developed poly(dopamine-co-aniline) copolymer: Spectroscopic properties, band gap energy and crystallinity". *Materials, Science and Engineering. Science Direct*. **2025**; 7.
45. Jawdat, B., "Size effect of band gap in semiconductor nanocrystals and nanostructures from density functional theory within HSE06". *Materials Science in Semiconductor Processing. Science Direct*. **2022**; 1.
46. Kreibig, W., Vollmer, M., "Optical Properties of Metal Clusters". *Series in Materials Science. Springer*. **1995**; 26.