



Universidad Autónoma del Estado de México

Facultad de Química

**Detección de metales pesados en agua por medio de
nanopartículas de plata elaboradas por ablación láser en
líquidos**

TESIS

Para obtener el título de

Ingeniero Químico

P R E S E N T A

Janet Mireles Estrada

Asesor:

Dr. Oscar Fernando Olea Mejía

Co Asesor:

Dr. Alfredo Rafael Vilchis Néstor



Toluca, México, 2024

Contenido

Agradecimientos.....	2
Índice de Figuras	5
Índice de Tablas.....	8
Abreviaturas.....	9
Resumen	10
Abstract.....	12
Introducción.....	14
Hipótesis	16
Objetivos.....	16
General.....	16
Específicos	16
Capítulo 1. Antecedentes.....	18
1.1 Metales pesados.....	18
1.1.2 Contaminación del agua por metales pesados.....	19
1.1.3 Métodos de detección de metales pesados en el agua.....	21
1.2 Nanociencia y Nanotecnología.....	23
1.3 Nanopartículas	24
1.3.1 Nanopartículas metálicas.....	25
1.3.2 Nanopartículas de plata	27
1.4 Sensores de nanopartículas metálicas.....	28
1.5 Síntesis de NPMs.....	30
1.5.1 Ablación láser.....	32
1.5.1.1 Ablación láser en líquidos	33
1.5.1.2 Mecanismo de LAL para la síntesis de NPMs	34
Capítulo 2. Metodología.....	39
2.1 Reactivos y equipos	39
2.1.1 Reactivos	39
2.1.2 Equipos.....	40

2.1.2.1 Laser	40
2.1.2.2 Espectrofotómetro UV-Vis-NIR. Equipo Thermo Scientific Evolution serie 200	40
2.1.2.3 TEM Jeol 2100	41
2.2 Preparación del medio líquido.....	42
2.3 Síntesis de AgNPs por LAL	42
2.4 Preparación de muestras y caracterización.....	45
Capítulo 3. Resultados y discusión.....	47
3.1 Obtención de AgNPs	47
3.1 Efecto de la concentración del funcionalizador en la detección de metales	49
3.2 Efecto de la concentración de NaCl en la detección de metales	52
3.3 Efecto del pH en la detección de metales	56
3.3 Evaluación de los límites de detección.....	58
3.4.1 Límites de detección del sistema con AgNPs funcionalizadas con Ácido Trimésico	58
3.4.1 Límites de detección del sistema con AgNPs funcionalizadas con CTAB.....	64
Capítulo 4. Conclusiones.....	68
Referencias	71

Índice de Figuras

Figura 1. Fuentes de contaminación por metales pesados (Reyes, et al., 2016).....	20
Figura 2. Espectroscopía de absorción atómica (Merck, 2016)	21
Figura 3. Diagrama de un ICP (Nollet & S.P de Gelder, 2014).	22
Figura 4. Clasificación de nanomateriales basada en la dimensionalidad (Joudeh & Linke, 2022).....	24
Figura 5 . Nanopartículas (Kanth, et al., 2020)	25
Figura 6. Formación del plasmón superficial localizado donde los electrones libres de la NPM oscilan por el acoplamiento con la luz incidente (Hammond et al., 2014).....	26
Figura 7. Colores de suspensiones coloidales de AgNPs de diversos tamaños (<30nm) y formas (Cornejo, 2015)	28
Figura 8. Ácido trimésico	30
Figura 9. CTAB	30
Figura 10. Síntesis top-down y bottom-up de NPs (Rawat, 2015).....	30
Figura 11. Métodos utilizados para la síntesis de NPs (Khan, 2019).....	31
Figura 12. Sistema utilizado para la síntesis de NPs a través de LAL (Amendola y Meneghetti, 2009).....	33
Figura 13. Esquema de los fundamentos y cuatro áreas de aplicación de LAL (Fazio et al., 2020).....	34
Figura 14. Mecanismo de síntesis por LAL (Anugop et al., 2022).	35
Figura 15. Representación de la pluma de plasma formada por LAL de un blanco metálico (Amendola and Meneghetti, 2009).....	36
Figura 16. Representación de LAL (Zhang et al., 2017).....	37
Figura 17. Blanco de plata.....	39
Figura 18. Láser Nd:YAG	40
Figura 19. Thermo Scientific Evolution serie 200	41
Figura 20. TEM Jeol 2100.....	41
Figura 21. Configuración experimental para la obtención de AgNPs a través de LAL	42
Figura 22. Configuración experimental para la obtención de AgNPs a través de LAL	44

Figura 23. a) AgNPs en la solución de CTAB 0.1mM; b) AgNPs en la solución de Ácido Trimésico 0.1mM	48
Figura 24. Micrografía obtenida por TEM de AgNPs.....	48
Figura 25. Espectro de absorción UV-Vis de las AgNPs en la solución de Ácido trimésico a) 1mM con 10mgNaCl, b) 0.1mM con 10mgNaCl , c) 0.01mM con 10mgNaCl.....	49
Figura 26. Espectro de absorción UV-Vis y coloración de las AgNPs en la solución de CTAB 10mgNaCl a)1mM, b) 0.1mM, c) 0.01mM	51
Figura 27. Espectro de absorción UV-Vis y coloración de las AgNPs funcionalizadas con Ácido Trimésico 0.1mM con diferentes cantidades de NaCl a) 0mgNaCl b) 1mg NaCl, c) 5mgNaCl, d)10mgNaCl , e) 50mgNaCl, f) 100mgNaCl.....	53
Figura 28. Espectro de absorción UV-Vis y coloración de las AgNPs funcionalizadas con CTAB 0.1mM con diferentes cantidades de NaCl a) 0mgNaCl b) 1mg NaCl, c) 5mgNaCl, d)10mgNaCl , e) 50mgNaCl, f) 100mgNa	56
Figura 29. Coloración de AgNPs funcionalizadas con Ácido Trimésico 0.1mM y 5mg de NaCl a diferente pH.....	56
Figura 30. Espectro de absorción UV-Vis y coloración de las AgNPs funcionalizadas con Ácido Trimésico 0.1mM y 5mg de NaCl a diferente pH a) pH= 2 , b) pH = 4.2, c) pH=7, d)pH=11	57
Figura 31. Espectro de absorción UV-Vis y coloración de las AgNPs funcionalizadas con CTAB 0.1mM y 5mg de NaCl a diferente pH a) pH= 2 , b) pH = 8, c) pH=11.....	58
Figura 32. Espectro de absorción UV-Vis de AgNPs funcionalizadas con Ácido Trimésico 0.1mM y 5mg de NaCl a un pH de 4.2 para la detección de Cu a diferentes concentraciones.	59
Figura 33. Espectro de absorción UV-Vis de las AgNPs funcionalizadas con Ácido Trimésico 0.1mM y 5mg de NaCl a un pH ácido (pH=4.2) para la detección de Hg a diferentes concentraciones.....	61
Figura 34. Espectro de absorción UV-Vis de las AgNPs funcionalizadas con Ácido Trimésico 0.1mM y 5mg de NaCl a un pH ácido (pH=4.2) para la detección de Fe a diferentes concentraciones.....	62

Figura 35. Espectro de absorción UV-Vis de las AgNPs funcionalizadas con Ácido Trimésico 0.1mM y 5mg de NaCl a un pH ácido (pH=4.2) para la detección de Cr a diferentes concentraciones.....	63
Figura 36. Espectro de absorción UV-Vis de las AgNPs funcionalizadas con CTAB 0.1mM y 5mg de NaCl a un pH =2 para la detección de Hg a diferentes concentraciones .	65
Figura 37. Espectro de absorción UV-Vis de las AgNPs funcionalizadas con CTAB 0.1mM y 5mg de NaCl a un pH básico (pH=2) para la detección de Cr a diferentes concentraciones	66

Índice de Tablas

Tabla 1. Límites permisibles de metales pesados en el agua.....	20
Tabla 2. Reactivos	39
Tabla 3. Parámetros experimentales del Láser	43
Tabla 4. Porcentaje de cambio en la absorbancia para diferentes concentraciones de Cu en Ácido Trimésico	59
Tabla 5. Porcentaje de cambio en la absorbancia para diferentes concentraciones de Hg en Ácido Trimésico	60
Tabla 6. Porcentaje de cambio en la absorbancia para diferentes concentraciones de Fe en Ácido Trimésico	61
Tabla 7. Porcentaje de cambio en la absorbancia para diferentes concentraciones de Cr en Ácido Trimésico	62
Tabla 8. Porcentaje de cambio en la absorbancia para diferentes concentraciones de Hg en CTAB	64
Tabla 9. Porcentaje de cambio en la absorbancia para diferentes concentraciones de Cr en CTAB	66

Abreviaturas

°C	Grado Centígrado
AAS	Espectroscopía de Absorción Atómica
AgNPs	Nanopartículas de plata
AuNPs	Nanopartículas de oro
CuNPs	Nanopartículas de cobre
CVG-AAS	Espectroscopía de Absorción Atómica por generación de vapores químicos o de hidruros
DBO	Demanda bioquímica de oxígeno
DQO	Demanda química de oxígeno
ETAAS	Espectroscopía de Absorción Atómica por atomización electrotérmica
FAAS	Espectroscopía de Absorción Atómica por Flama
fs	Femtosegundos
HCl	Ácido Clorhídrico
ICP	Espectrometría de Plasma de Acoplamiento Inductivo
K	Kelvin
LA	Ablación láser
LAL	Ablación láser en líquidos
LSPR	Resonancia de plasmón de superficie localizada
mg	Miligramo
mL	Mililitro
mM	Milimolar
NaOH	Hidróxido de sodio
NPMs	Nanopartículas metálicas
NPs	Nanopartículas
OMS	Organización Mundial de la Salud
ps	Picosegundos
rpm	revoluciones por minuto
SERS	Efecto de dispersión Raman mejorado en la superficie
TDS	Sólidos disueltos totales

Resumen

Se sintetizaron nanopartículas de plata mediante ablación láser en líquidos, las cuales fueron caracterizadas mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM). Estas nanopartículas fueron funcionalizadas con dos compuestos: CTAB y ácido trimésico para la detección colorimétrica de iones metálicos (Cu, Cr, Fe y Hg) en solución acuosa.

La investigación se centró en cómo la variación de diferentes parámetros, como la concentración del ion metálico, el funcionalizador, el cloruro de sodio (NaCl) y el pH, afectaba la capacidad de detección.

Los resultados mostraron que ambos funcionalizadores permitieron la detección efectiva de los metales, aunque con diferencias en sensibilidad dependiendo del ion y las condiciones experimentales.

La concentración ideal del funcionalizador varía según el metal que se desea detectar. Para las NPs funcionalizadas con ácido trimésico, la concentración de 0.1 mM fue óptima para el cromo y el mercurio, mientras que 1 mM funcionó mejor para el cobre y el hierro. Por otro lado, con el CTAB, la mejor concentración fue de 0.01 mM para el cromo, 0.1 mM para el mercurio, y 1 mM para el cobre y el hierro.

La cantidad de NaCl también fue crucial. Aunque el NaCl ayudó a estabilizar las nanopartículas, un exceso provocó que se agregaran y precipitaran, lo que afectó negativamente la detección. Para el sistema con ácido trimésico, la cantidad óptima de NaCl fue de 5 a 10 mg. En el caso del CTAB, los mejores resultados se obtuvieron con 10 mg para cromo, 1 mg para cobre y 5 mg para mercurio, mientras que para el hierro, la detección fue más efectiva sin la adición de sal.

El pH fue un factor crítico. Para las AgNPs funcionalizadas con ácido trimésico, un pH ligeramente ácido (4.2) resultó ser la condición más favorable para la detección de todos los metales. Para el CTAB, un pH ácido (2) fue más efectivo para la detección de cromo y un pH de 8 para mercurio, mientras que para el cobre y el hierro no se observaron mejoras significativas.

Finalmente, se evaluaron los límites de detección para cada sistema. El sistema con ácido trimésico demostró ser más sensible para el cromo, detectándolo hasta 0.2 ppm. Para el cobre, mercurio y hierro, el límite de detección se situó en aproximadamente 1 ppm. El sistema con CTAB tuvo un límite de detección de 0.1 ppm para el mercurio y entre 0.1 y 0.05 ppm para el cromo.

Abstract

Silver nanoparticles were synthesized by laser ablation in liquids and characterized using transmission electron microscopy (TEM). These nanoparticles were functionalized with two compounds, CTAB and trimesic acid, for the colorimetric detection of metal ions (Cu, Cr, Fe, and Hg) in aqueous solution.

The research focused on how the variation of different parameters, such as the concentration of the metal ion, the functionalizing agent, sodium chloride (NaCl), and pH affected detection capability.

The results showed that both functionalizing agents allowed for the effective detection of the metals, though with differences in sensitivity depending on the ion and experimental conditions.

The ideal concentration of the functionalizing agent varied according to the metal being detected. For nanoparticles functionalized with trimesic acid, a concentration of 0.1 mM was optimal for chromium and mercury, while 1 mM worked best for copper and iron. With CTAB, the best concentration was 0.01 mM for chromium, 0.1 mM for mercury, and 1 mM for copper and iron.

The amount of NaCl was also crucial. Although NaCl helped to stabilize the nanoparticles, an excess amount caused them to aggregate and precipitate, which negatively affected detection. For the trimesic acid system, the optimal amount of NaCl was 5 to 10 mg. In the case of CTAB, the best results were obtained with 10 mg for chromium, 1 mg for copper, and 5 mg for mercury, while for iron, detection was most effective without adding any salt.

pH was a critical factor. For AgNPs functionalized with trimesic acid, a slightly acidic pH (4.2) proved to be the most favorable condition for detecting all metals. For CTAB, an acidic pH (2) was more effective for detecting chromium, and a pH of 8 for mercury, while no significant improvements were observed for copper and iron.

Finally, the detection limits for each system were evaluated. The trimesic acid system proved to be most sensitive to chromium, detecting it down to 0.2 ppm. For copper, mercury, and

iron, the detection limit was around 1 ppm. The CTAB system had a detection limit of 0.1 ppm for mercury and between 0.1 and 0.05 ppm for chromium.

Introducción

Uno de los problemas ambientales que ha despertado una notable inquietud en términos de salud y medio ambiente es la contaminación del agua por metales pesados, tales como cobre, hierro, mercurio, cromo, entre otros.

Aunque los metales pesados son esenciales y fundamentales para llevar a cabo funciones biológicas, cuando sus niveles exceden las cantidades aceptables definidas por la OMS en el suelo, el agua y el aire, pueden causar diversas enfermedades en el organismo humano. En diversos estudios se ha demostrado que son persistentes, bioacumulables y altamente peligrosos, ya que no se degradan y pueden llegar a afectar no solo la salud humana sino diferentes ecosistemas (Singh et al., 2022).

Las principales fuentes de contaminación provienen de actividades antropogénicas como la minería, la actividad industrial, los efluentes hospitalarios y domésticos (Pabón et al., 2020). De manera similar, el agua de lluvia que erosiona el suelo y las rocas también es una fuente de contaminación por metales pesados (Rahman and Singh, 2019).

Así, se ha vuelto necesario diseñar una metodología que permita detectar pequeñas concentraciones de dichos metales en el agua de manera rápida y precisa. Entre las técnicas más utilizadas para la detección de metales pesados se encuentran: la espectroscopía de absorción atómica, la cromatografía iónica, la espectroscopía UV-Vis y la espectroscopía de fluorescencia de rayos X (Carbajal et al., 2022). Aunque estas técnicas brindan una alta sensibilidad y precisión, presentan algunas limitaciones, ya que son costosas, demandan un tiempo considerable, la complejidad en la preparación de muestras es alta y se requiere de personal especializado, lo que los hace inadecuados para ciertas aplicaciones (Vonnice et al., 2022).

En los últimos años, se ha investigado la aplicación de diversos nanomateriales como las nanopartículas de oro (AuNPs) y plata (AgNPs) en sistemas de detección de metales pesados, los cuales han demostrado ser eficaces para un análisis selectivo y la determinación de la especie química cuando se combinan con otras técnicas espectrométricas, además de ahorrar

tiempo y dinero (Li et al., 2020). Por otro lado, para mejorar la selectividad y estabilidad de estos sistemas, las nanopartículas (NPs) se funcionalizan, es decir, se conjugan con moléculas ligantes que facilitan la unión específica al analito o molécula de interés (Priyadarshini & Pradhan, 2017).

La mayoría de las investigaciones realizadas sobre este tema se han centrado en AuNP funcionalizadas, mientras que las AgNP son escasas. Se ha demostrado que estas ofrecen una respuesta rápida de resonancia de plasmón superficial localizado y una mayor sensibilidad en comparación con las AuNPs (Bijoy et al., 2019). La búsqueda de la funcionalización de AgNPs sigue siendo importante debido a su potencial para mejorar la selectividad y los límites de detección de metales pesados.

Dicho lo anterior, en este trabajo se ha decidido desarrollar un método de detección de metales pesados a partir de AgNPs funcionalizadas que permita una detección rápida y selectiva, superando las limitaciones mencionadas anteriormente.

Hipótesis

El uso de nanopartículas de plata funcionalizadas con bromuro de hexadeciltrimetilamonio (CTAB) y ácido trimésico permitirá una detección más sensible y selectiva de metales pesados en agua.

Objetivos

General

Desarrollar sensores de nanopartículas de plata funcionalizadas con CTAB y Ácido trimésico para la detección de metales pesados en agua por ablación láser en líquidos.

Específicos

- Sintetizar nanopartículas de plata por ablación láser.
- Funcionalizar nanopartículas de plata con CTAB y ácido trimésico.
- Evaluar la influencia de la concentración del funcionalizador, del agente estabilizante y del pH en la capacidad de detección de metales pesados en agua.
- Determinar los límites de detección del sistema propuesto.

Capítulo 1.

Antecedentes

Capítulo 1. Antecedentes

1.1 Metales pesados

Los metales pesados se definen como elementos químicos con alta densidad, generalmente superior a 4 g/cm^3 , que son tóxicos incluso a bajas concentraciones y se caracterizan por su persistencia en el medio ambiente. Su clasificación no depende únicamente de su peso atómico o densidad, sino de su toxicidad y persistencia (Pabón et al., 2020; Gaibor et al. 2024). Entre los más comunes se encuentran el plomo (Pb), el mercurio (Hg), el cadmio (Cd), el arsénico (As) y el cromo (Cr), entre otros.

Odobašić et al. (2019) señala que los iones de metales y metaloides se pueden clasificar en tres grupos dependiendo del nivel de toxicidad. El primer grupo abarca metales como el mercurio, cadmio y plomo, que son tóxicos incluso a concentraciones mínimas. Según Odobašić et al. (2019), el segundo grupo incluye a aquellos que son menos peligrosos, es decir, que son tóxicos únicamente a concentraciones más altas, lo que significa que, en cantidades moderadas o bajas, puede que no representen un riesgo significativo para la salud, como sucede con el bismuto, indio, talio y antimonio. Por último, el autor plantea que el tercer grupo incluye metales esenciales como el zinc, cobalto, cobre, hierro y selenio, que son necesarios en diversas funciones bioquímicas y fisiológicas tanto en animales como en plantas y sólo son tóxicos por encima de ciertas concentraciones (Odobašić et al., 2019)

Por ejemplo, el cobre es un elemento esencial para diversas enzimas del cuerpo humano, se encuentra en órganos con alta actividad metabólica como el hígado, cerebro, riñones y corazón (Feoktistova & Clark, 2018). No obstante, su capacidad de alternar entre un estado reducido (Cu^{1+}) y uno oxidado (Cu^{2+}) lo vuelve potencialmente tóxico, ya que este último participa en reacciones que dan lugar a la formación de radicales hidroxilos y del anión superóxido (O_2^{2-}), los cuales pueden dañar biomembranas, oxidar proteínas y desnaturalizar el ADN y ARN, contribuyendo al desarrollo de enfermedades neurodegenerativas, cáncer, entre otras (Tchounwou et al., 2012; Feoktistova & Clark, 2018).

Al igual que el cobre, diversos metales son indispensables para el correcto funcionamiento biológico, siempre que se mantengan dentro de límites aceptables. No obstante, en muchos casos, la diferencia entre la cantidad necesaria y el exceso es mínima, y superarla podría provocar una serie de efectos adversos significativos.

La presencia de metales en el ambiente es el resultado de procesos naturales y de actividades antropogénicas. Las fuentes naturales comprenden: la erosión de rocas que contienen iones metálicos, incendios forestales, erupciones volcánicas, procesos biogénicos, la deposición húmeda y seca de sales atmosféricas en el agua, la interacción agua-roca o la interacción del agua con el suelo (Singh et al., 2022; Madiha Zaynab et al., 2021). Por otro lado, las fuentes antropogénicas abarcan operaciones mineras, uso de pesticidas, fertilizantes y herbicidas, y la gestión inapropiada de residuos industriales (Madiha Zaynab et al., 2021).

1.1.2 Contaminación del agua por metales pesados.

Los metales pesados se encuentran naturalmente en el agua, suelo o aire, sin embargo, en los últimos años la cantidad de metales presentes en el ambiente debido a actividades antropogénicas ha aumentado desmedidamente, lo que ha alterado su ciclo biogeoquímico (Rahman & Singh, 2019). Una vez que estos metales son liberados al ambiente, persisten durante mucho tiempo ya que no pueden ser degradados por procesos biológicos o antropogénicos y tienden a acumularse en los tejidos vivos, provocando efectos tóxicos en organismos como plantas, animales y humanos, por lo que son considerados contaminantes altamente dañinos (Reyes, et al., 2016; Kosar et al., 2023). Todo esto hace indispensable contar con métodos que permitan detectar y eliminar metales pesados presentes en el ambiente para evitar los impactos negativos que traen consigo.

Los recursos hídricos han sido contaminados notablemente por metales pesados, principalmente por la descarga directa o fugas de aguas residuales contaminadas que provienen de procesos industriales como la producción de dispositivos electrónicos, fertilizantes, papel, la minería y la metalurgia, además de actividades agrícolas e incluso depósitos atmosféricos que pueden transportarse a la superficie de la tierra a través de la precipitación (Kosar et al., 2023).



Figura 1. Fuentes de contaminación por metales pesados (Reyes, et al., 2016)

La calidad del agua se ve determinada por diferentes parámetros fisicoquímicos entre los que se encuentran el pH, color, demanda bioquímica de oxígeno (DBO), demanda química de oxígeno (DQO), sólidos disueltos totales (TDS), minerales y metales pesados (Zhang et al., 2023). Con el fin de garantizar que el agua destinada al consumo humano no contenga niveles de metales pesados que representen un riesgo, entidades como la Organización Mundial de la Salud (OMS) han establecido límites permisibles. Estos límites representan los valores máximos que no deben ser excedidos, como se muestra en la Tabla 1, con el propósito de proteger la salud de los usuarios y el medio ambiente.

Tabla 1. Límites permisibles de metales pesados en el agua

Iones de metales pesados	Límite permisible (mg/L)
Hg	0.001
Cd	0.05
Cr	0.003
Pb	0.01
Zn	3.00
Fe	0.30

Cr	0.01
Cu	0.02
As	0.01

Fuente: Singh et al., 2022

1.1.3 Métodos de detección de metales pesados en el agua.

La detección de metales pesados en el agua es crucial para evaluar la calidad y seguridad de su consumo. Para ello, se utilizan diversos métodos analíticos que permiten la identificación y cuantificación precisa de metales presentes en el agua, ya sea en concentraciones traza o elevadas. Estos métodos abarcan técnicas tanto físicas como químicas, cada una con sus ventajas y limitaciones.

Los métodos de espectroscopia atómica son ampliamente utilizados para la detección cualitativa y cuantitativa de metales traza en el agua, ya que pueden detectar cantidades entre partes por millón y partes por billón, además de ser métodos rápidos y de alta selectividad (Skoog, D. et al., 2015).

Una de estas técnicas es la espectroscopía de absorción atómica (AAS), la cual implica la atomización de una muestra, es decir, su volatilización y descomposición para producir átomos e iones en fase gaseosa. Posteriormente, una fuente externa de radiación incide sobre el analito, si la frecuencia (longitud de onda) es absorbida por los átomos puede llevarlo a su estado excitado; la energía absorbida o emitida por los átomos es característica de cada elemento y puede utilizarse para la identificación y cuantificación de dicho elemento (Skoog, D. et al., 2015; Merck, 2016).

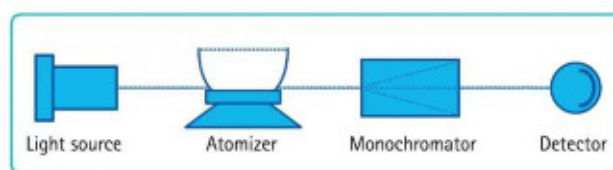


Figura 2. Espectroscopía de absorción atómica (Merck, 2016)

Como reporta Pabón et al. (2020), la técnica de AAS permite la atomización de la muestra por tres procesos diferentes: espectrometría de absorción atómica por flama (FAAS), por atomización electrotérmica (ETAAS) y por generación de vapores químicos o de hidruros

(CVG-AAS). La elección de la técnica depende de factores como la naturaleza química del analito, su contenido en el tipo de muestra y la composición. Aunque la FAAS es de las técnicas más utilizadas, presenta poca sensibilidad para los metales pesados. Por otro lado, la técnica CVG-AAS es altamente sensible y se emplea especialmente para metales difíciles de analizar con otras técnicas, como el mercurio, aunque suele ser más costosa (Pabón et al., 2020).

Otro de los métodos más utilizados en la detección de metales en medios acuosos es la Espectrometría de Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP). Este consiste en la emisión de fotones por átomos excitados mediante un plasma, generalmente de argón, a altas temperaturas (entre 5000 y 10 000K) las cuales dependerán de la región del plasma y las condiciones de operación (Heinert, et al., 2020; Nollet & S.P de Gelder, 2014). Su sensibilidad resulta ser mejor que la FAAS, lo que permite detectar concentraciones más bajas. Además, el ICP ofrece alta estabilidad y reproducibilidad, facilita el análisis directo de muestras con poco o ningún pretratamiento, ahorrando tiempo y simplificando el proceso, lo que lo convierte en una de las metodologías más precisas, sensibles y confiables para el análisis de metales en agua (Nollet & S.P de Gelder, 2014). Sin embargo, consume en exceso el gas que forma el plasma lo cual hace que el uso de técnicas acopladas con plasma tienda a ser costoso (Pabón et al., 2020).

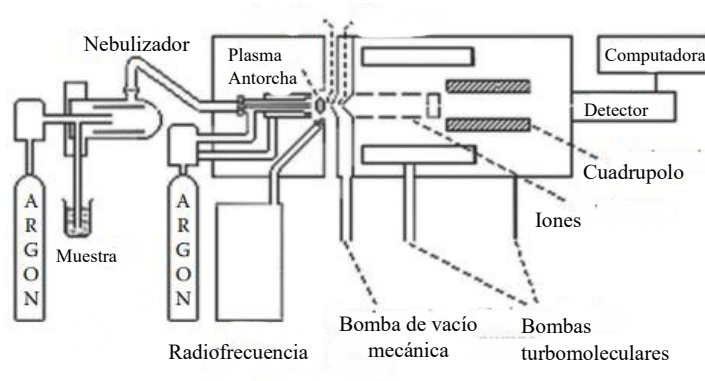


Figura 3. Diagrama de un ICP (Nollet & S.P de Gelder, 2014).

1.2 Nanociencia y Nanotecnología

Con el tiempo, la nanociencia y la nanotecnología han adquirido gran relevancia en el ámbito de la investigación y la divulgación. Esto se debe a los avances y descubrimientos realizados en este campo y a sus aplicaciones en materiales, medicina, energía, electrónica, agricultura, catálisis, entre otras.

El primero en hacer referencia al concepto de nanotecnología y visualizar sus alcances fue el físico Richard Feynman en 1959, quien planteó la posibilidad de manipular materiales a escala atómica y molecular. Sin embargo, no fue hasta 1974 que N. Taniguchi en el artículo "*On the Basic Concept of Nanotechnology*", acuñe el término nanotecnología y menciona que esta permitirá separar, consolidar y deformar materiales átomo a átomo o molécula a molécula (FECYT, 2009).

Hoy en día, se sabe que la nanociencia y la nanotecnología se refieren a conceptos distintos pero relacionados entre sí. Por un lado, la nanociencia manipula la materia a nivel atómico y molecular para estudiar y explicar las propiedades y el comportamiento de los materiales a escala nanométrica (1×10^{-9} m) (Camacho, et al. 2022). Mientras que, la nanotecnología hace referencia a la aplicación práctica de los conocimientos y técnicas de la nanociencia, involucrando el diseño, la producción y la aplicación de sistemas físicos, químicos y biológicos a escala nanométrica (Hsiao-Ping & Enyi, 2020).

La nanotecnología ha permitido el desarrollo de diversos productos a partir de nanomateriales, los cuales se pueden clasificar en función de sus dimensiones, entre ellos se encuentran los nanocristales, las nanofibras, las nanopartículas o los nanotubos (Joudeh & Linke, 2022). Su estructura interna o superficial a escala nanométrica les confieren propiedades físicas y químicas distintas a las observadas a escala macroscópica, lo que los convierte en materiales muy útiles para aplicaciones comerciales, tecnológicas y terapéuticas, provocando un constante aumento de su producción (Agnieszka Gajewicz et al., 2012).

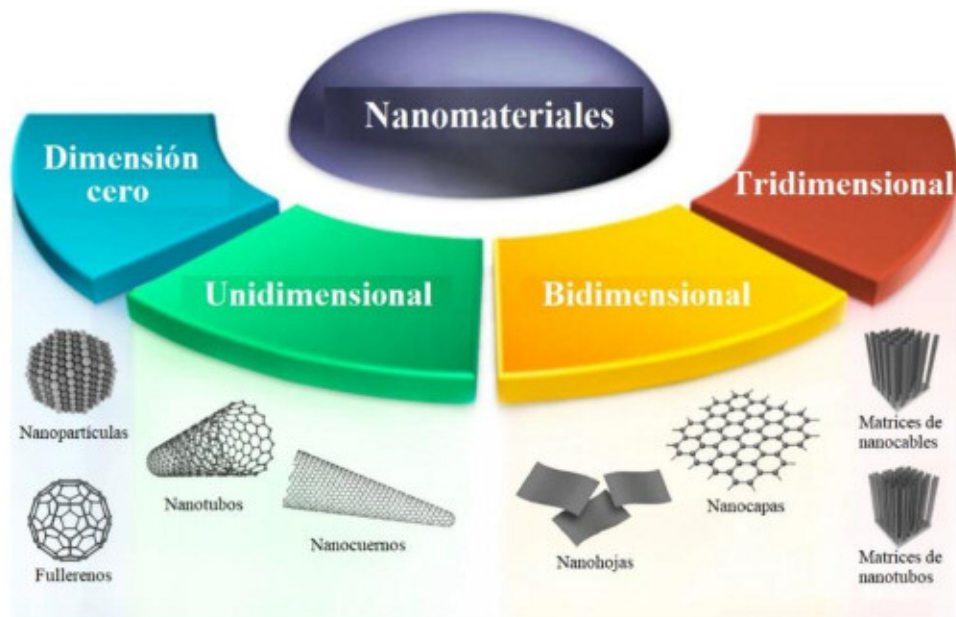


Figura 4. Clasificación de nanomateriales basada en la dimensionalidad (Joudeh & Linke, 2022)

1.3 Nanopartículas

Las nanopartículas (NPs) son nanoobjetos en los cuales la longitud del eje mayor y menor no difieren significativamente entre sí, generalmente, su tamaño varía entre 1 y 100 nm (Joudeh & Linke, 2022). Como se observa en la Figura 5, las NPs se pueden clasificar según su morfología, tamaño y propiedades químicas, por ejemplo, en nanopartículas metálicas (NPMs), semiconductoras, poliméricas, de carbono, entre otras.

En las NPs se pueden distinguir tres capas diferentes: en primer lugar, la capa superficial, que se puede funcionalizar con una variedad de moléculas, iones metálicos, tensoactivos o polímeros; una capa exterior, constituida por un material químicamente diferente al del núcleo y, por último, el núcleo, que representa la porción central de la nanopartícula y suele hacer referencia a su propia entidad (Khan, et al., 2019).

El comportamiento que presentan las NPs, y que difiere notablemente al que exhibe el mismo material en dimensiones más grandes, se ve determinado principalmente por dos factores, los efectos superficiales, debido a la abundante cantidad de átomos presentes en la superficie del material, y los efectos cuánticos, que exhiben un comportamiento discontinuo a causa del confinamiento espacial en materiales con electrones deslocalizados, como sucede con los

metales, en donde los electrones ya no están restringidos a un átomo específico y pueden moverse libremente en orbitales fusionados que se extienden por todo el metal (Roduner, 2006). Estos efectos hacen que las NPs muestren características únicas tales como sus propiedades electromagnéticas, térmicas, ópticas y catalíticas, así como una mayor dureza, rigidez, estabilidad térmica, flexibilidad, reactividad, entre otras (Agnieszka Gajewicz et al., 2012).

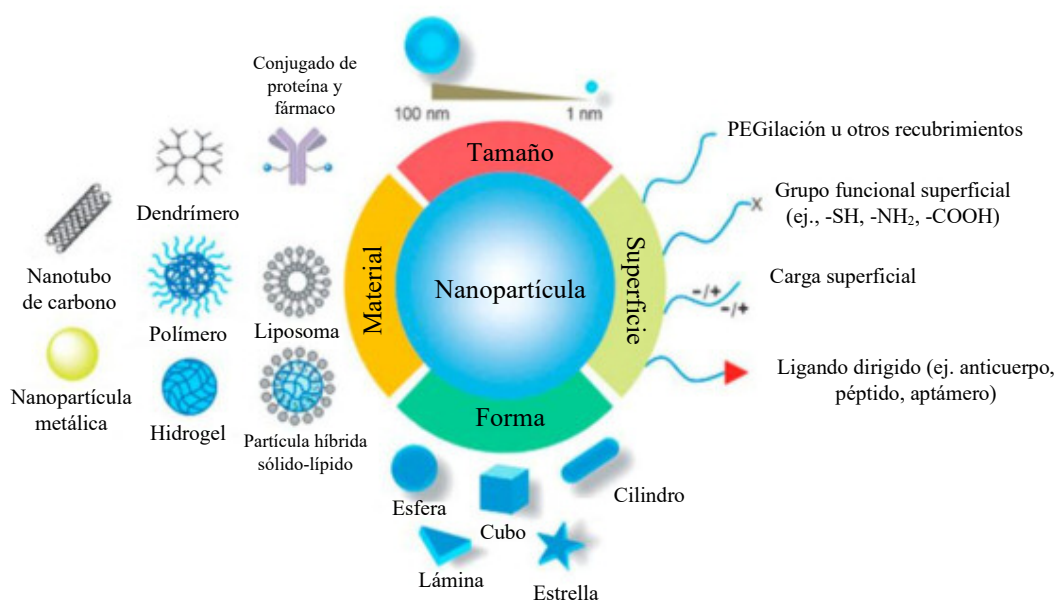


Figura 5 . Nanopartículas (Kanth, et al., 2020)

1.3.1 Nanopartículas metálicas

Hay evidencia que respalda el uso de NPs, específicamente las de oro, desde hace 2000 años en la medicina antigua de la India, y su uso más notable, fue en los cristales fabricados por los romanos en el siglo IV que contenían AuNPs y que eran caracterizados porque su color cambiaba de verde a rojo carmesí con la luz. A raíz de que el uso del oro en el arte fue prohibido por la cultura musulmana, se buscaron otros metales que exhibieran el mismo comportamiento, tal fue el caso de las nanopartículas de cobre (CuNPs) y las nanopartículas de plata (Asgari, et al., 2022).

Aun cuando el uso de NMPs se iba extendiendo, no fue hasta 1857 que Michael Faraday realizó el primer informe sobre la síntesis de AuNPs en sistemas coloidales explicando cómo

inflúan en el color de los vitrales de las iglesias (Villatoro, 2019). Feldheim y Foos, (2002) mencionan que, aunque Faraday carecía de un marco teórico cuantitativo, sostenía que dicho fenómeno se debía a las partículas de oro altamente fragmentadas, basándose en una comprensión intuitiva de los metales reflectantes y de los procesos de dispersión.

Para finales de la década de 1970, Goad y Moskovits demostraron que la coloración integral de las superficies de aluminio mediante anodización provenía de la extinción por resonancia de plasmones en partículas metálicas de los poros del óxido de aluminio. Aunque se exploraron aplicaciones similares con NPMs en la década de 1980, el descubrimiento que aumentó el interés en sus propiedades físicas y ópticas fue el efecto de dispersión Raman mejorado en la superficie (SERS) (Feldheim y Foos, 2002).

Teóricamente, las propiedades ópticas y eléctricas de las NPMs que se presentan cuando estas interactúan con la luz, se deben a que exhiben una oscilación colectiva de electrones de la superficie, conocida como resonancia de plasmón superficial localizado (LSPR) (Figura 6).

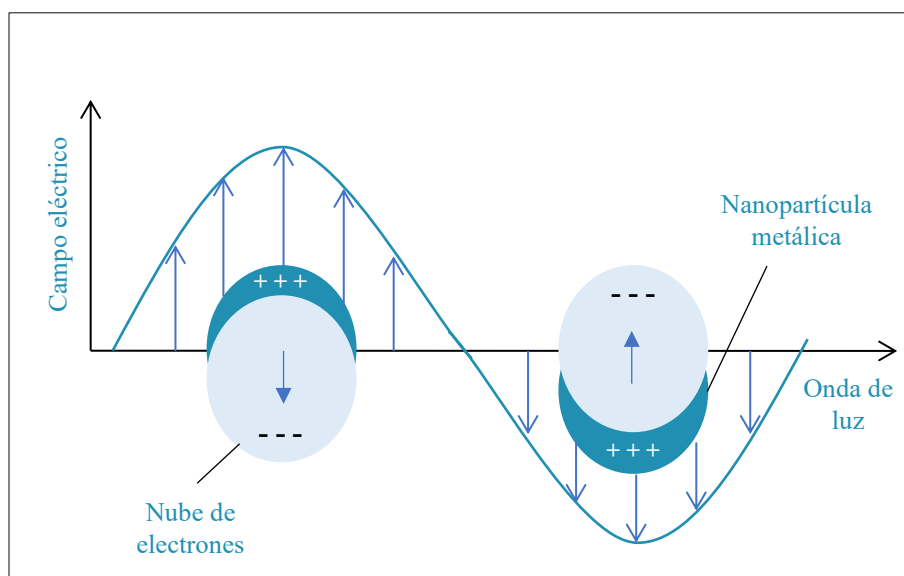


Figura 6. Formación del plasmón superficial localizado donde los electrones libres de la NPM oscilan por el acoplamiento con la luz incidente (Hammond et al., 2014)

El **LSPR** es un fenómeno que ocurre cuando los electrones libres de una nanopartícula de metal noble oscilan colectivamente en respuesta a la interacción con la luz. Este efecto es

específico de partículas cuyo tamaño es comparable a la longitud de onda de la luz (Mayer & Hafner, 2011).

La oscilación SPR decae al irradiar su energía y convertir esta energía en luz dispersa. La forma de las partículas, la geometría, el grado de interacción con partículas adyacentes, la función dieléctrica de los NMNP y la presencia de objetos dieléctricos cercanos determinan la dispersión de la luz (Yu y Li, 2019).

1.3.2 Nanopartículas de plata

En los últimos años el uso de AgNPs se ha ido extendiendo en diversas aplicaciones debido a las propiedades que poseen. Estas varían en función de sus características fisicoquímicas como el tamaño, la forma, las propiedades de superficie, la aglomeración y la naturaleza del material (Botasini, 2020).

Las AgNPs son resistentes a la oxidación y corrosión y tienen una amplia banda de absorción en la región visible del espectro electromagnético. Dado que su relación área superficial/volumen es alta, estas pueden interactuar fácilmente con otras partículas, provocando que la difusión sea más rápida y factible a menores temperaturas (Venkatesh et al., 2018). Aunado a esto, sus propiedades también se ven determinadas por el índice de refracción del medio circundante (Dhumale, et al., 2020).

Como se mencionó anteriormente, el efecto óptico de las AgNPs se relaciona con la LSPR, donde la resonancia es máxima y su frecuencia se produce en el campo visible del espectro electromagnético, alrededor de los 400 nm en el caso de las partículas de plata coloidal (Cornejo, 2015). La frecuencia de resonancia y el ancho de la banda de absorción para el caso de sistemas coloidales de NPMs, depende del tamaño, de la forma y del estado de agregación de las NPs. Esta dependencia es la que permite ajustar la frecuencia de la luz reflejada, es decir, el color. La posibilidad de modificar las frecuencias de resonancia es el origen de algunas de las propiedades óptico-electrónicas de estos materiales (Cornejo, 2015).

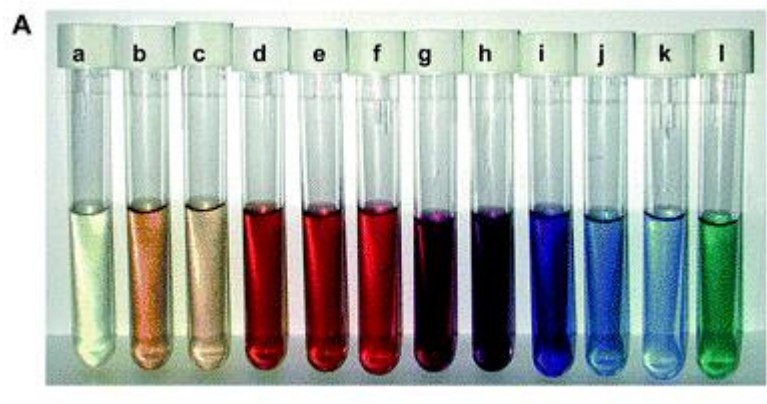


Figura 7. Colores de suspensiones coloidales de AgNPs de diversos tamaños (<30nm) y formas (Cornejo, 2015)

Aunque todas las NPMs tienen un coeficiente de extinción molar característico en luz visible, las AgNPs destacan por tener coeficientes de extinción molar excepcionalmente elevados (1×10^8 a $1 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) (Yu y Li, 2019). Esto les confiere propiedades ópticas superiores en comparación con otras NPMs, lo que las hace ideales para ser utilizadas como sensores para la detección visual.

Así, las AgNPs se han identificado como un material óptimo para la creación de sensores colorimétricos altamente precisos y sensibles utilizados en la detección analítica de una amplia variedad de compuestos, tanto inorgánicos como orgánicos. La interacción entre las NPs y las moléculas de interés provoca cambios en el color, lo que posibilita la detección precisa de sustancias como toxinas, iones de metales pesados, proteínas, anticuerpos y otras moléculas (Yu y Li, 2019).

1.4 Sensores de nanopartículas metálicas

Un sensor colorimétrico es un dispositivo que utiliza un receptor químico o biológico para interactuar específicamente con un analito y un transductor que convierte esta interacción en una señal visible. En el caso de sensores basados en NPMs, su funcionamiento se basa en la (SPR), una propiedad dependiente del tamaño y la distancia entre partículas (Kusuma et al., 2023).

Los sensores basados en NPMs destacan por su versatilidad, bajo costo y facilidad de uso, siendo un componente clave en los sistemas ópticos. Sus propiedades fisicoquímicas y ópticas, como sus coeficientes de extinción significativamente superiores a los de los colorantes tradicionales, permiten la detección de analitos a través de cambios de color perceptibles a simple vista, los cuales pueden cuantificarse con instrumentación especializada dentro del rango visible (400-800 nm), lo que los convierte en herramientas especialmente valiosas para aplicaciones avanzadas de detección (Alberti et al., 2021; UPTC, 2023). Su LSPR, asociada a colores característicos y a su estado de dispersión o agregación, los hace ideales para el reconocimiento colorimétrico sensible de diversos analitos químicos y biológicos (Alberti et al., 2021).

Estos sensores son cada vez más frecuentes en el campo de la química inorgánica y organometálica para la detección de metales pesados. Esta se basa en la observación de un cambio de color y en el pico de absorción de SPR cuando la especie metálica de interés está presente. Aunque hay otros tipos de sensores colorimétricos, todos comparten la característica de que el ion metálico forma un complejo que causa el cambio de color. Este cambio puede deberse a diferentes interacciones químicas, como la transferencia de carga entre el ligando y el metal. La elección entre grupos donantes de electrones (ED) y grupos aceptores de electrones (EW) en el receptor depende de la dureza de los sitios de unión y del analito. La unión a un grupo ED disminuye la capacidad de donación, resultando en un desplazamiento hacia el azul de las bandas de absorción, mientras que la unión a un grupo EW refuerza la transferencia de carga y causa un desplazamiento hacia el rojo de las bandas de absorción (Zenkina, 2019).

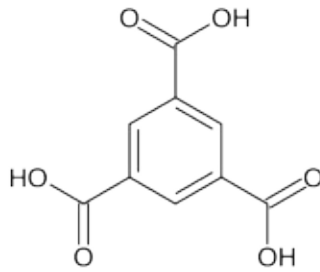


Figura 8. Ácido trimésico

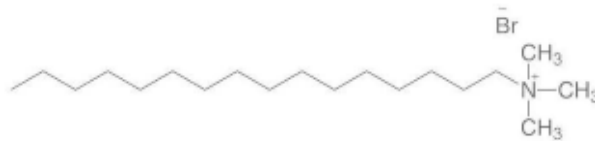


Figura 9. CTAB

1.5 Síntesis de NPMs

La síntesis de NPMs como las de plata, oro, platino y paladio se han estudiado intensamente por su gran campo de aplicación en distintas áreas. Pueden obtenerse a través de diversos métodos, generalmente estos se clasifican según el enfoque que se utilice: de arriba hacia abajo (*top-down*) y de abajo hacia arriba (*bottom-up*) (Khan,2019).

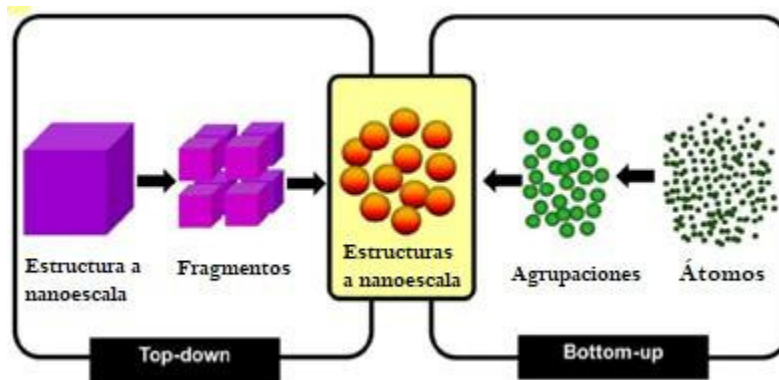


Figura 10. Síntesis top-down y bottom-up de NPs (Rawat, 2015)

El método *top-down*, implica que un material a macroescala se vaya fraccionando en unidades más pequeñas hasta obtener un tamaño nanométrico al aplicar una fuente de energía, ya sea mecánica, química, térmica o de otra forma como la irradiación láser. Una de las desventajas que presenta este enfoque es la amplia distribución de tamaño de las NPs, por eso se considera más simple y preciso en la síntesis de películas delgadas y NPs mayores a 100nm (Habiba et al., 2015).

El método *bottom-up* comienza con átomos o moléculas, las cuales se ensamblan para poder construir nanoestructuras a través de métodos de autoensamblaje o coprecipitación (Paramasivam, et al., 2021). El precursor suele ser un líquido o gas que se ioniza, disocia, sublima o evapora. Este método produce NPs con menos defectos, una composición química homogénea, y partículas con menor distribución de tamaños (K. Habiba et al., 2015).

A su vez, ambos métodos se subdividen en más categorías dependiendo de la operación que se realice y las condiciones de reacción (Figura 11). Se ha demostrado que las características de las NPMs como lo es su tamaño, morfología, estabilidad, propiedades químicas y físicas se ven determinadas por el método de síntesis (Harish et al., 2018).

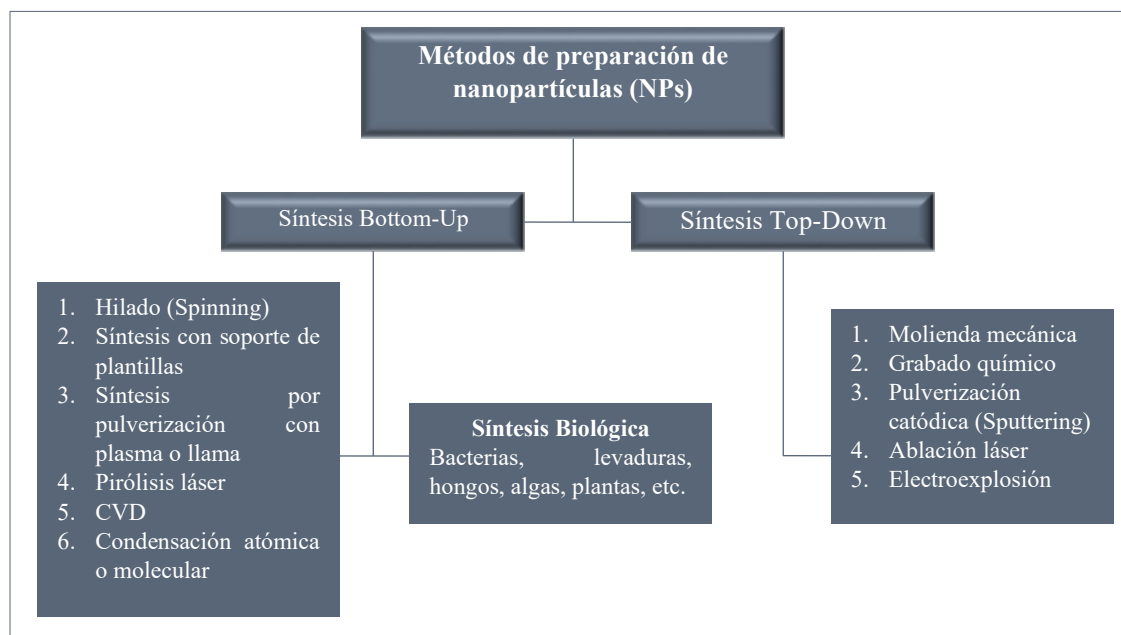


Figura 11. Métodos utilizados para la síntesis de NPs (Khan, 2019)

Hoy en día se ha puesto mayor interés en la obtención de NPMs a partir de métodos más sustentables, buscando que no requieran de productos tóxicos y que generen una menor cantidad de residuos peligrosos como lo es la síntesis a partir de hongos, bacterias y plantas y métodos como la ablación láser.

1.5.1 Ablación láser

Los métodos utilizados en la síntesis de NPMs requieren de la manipulación de diversas variables, algunos pueden resultar más complejos que otros, lo que en ocasiones dificulta su reproducción, sin dejar a un lado que, ligeros cambios en el procedimiento influyen en las propiedades estructurales y morfológicas del material sintetizado (Anugop et al., 2022). En este sentido, el método por ablación láser (LA) emerge como una opción eficaz para la síntesis de NPMs que puede ser realizado en un solo paso.

En la ablación por láser se elimina material de una superficie sólida mediante la interacción de pulsos láser cortos de alta intensidad, sin implicar la destrucción masiva o catastrófica de la superficie. Chaudhary y colaboradores (2016), mencionan dos puntos importantes acerca de este método:

- El rendimiento de las partículas expulsadas es altamente proporcional a la densidad de excitación electrónica y vibratoria.
- Existe un umbral para la fluencia de fotones, por debajo del cual sólo puede tener lugar la desorción con un daño material insignificante.

La síntesis por LA se ha utilizado en la fabricación de una gran variedad de nanomateriales y se ha demostrado que es una técnica conveniente por brindar un alto rendimiento, una homogeneidad de tamaño y superficies de alta pureza de los nanomateriales producidos (Habiba, et al., 2015).

Este método cuenta con diversas configuraciones experimentales que dependen del material utilizado como blanco, los ajustes del láser y las condiciones de funcionamiento. Ajustar de manera óptima estos parámetros es esencial para minimizar productos no deseados, incrementar la eficacia y lograr nanomateriales con propiedades particulares adecuadas para aplicaciones específicas.

1.5.1.1 Ablación láser en líquidos

La ablación láser se puede realizar en interfaces gas-sólido o líquido-sólido, pero la primera puede resultar más costosa y menos segura en términos de toxicidad ambiental por la generación de aerosoles (Anugop et al., 2022). Por otro lado, el líquido es un medio relativamente más seguro para la síntesis ya que se reduce la carga de calor en la pieza de trabajo, se producen superficies tratadas libres de desechos y se logran confinar las NPs resultantes (Zhang et al., 2017). Además, no requiere de condiciones externas especiales ni productos químicos tóxicos utilizados como precursores moleculares, agentes reductores o estabilizadores, por lo que, la demanda de energía, los costos de los reactivos y el impacto ambiental son menores (Rivera y Olivas, 2020). Dado que puede utilizarse una variedad de solventes sin ligandos estabilizadores, las NPs obtenidas se encuentran altamente disponibles para su funcionalización con otras moléculas (Amendola y Meneghetti, 2009).

La síntesis de NPs por ablación láser en líquidos (LAL) consiste en sumergir un blanco sólido en un medio líquido e irradiarlo con un láser de una longitud de onda específica enfocado a través de una lente para producir NPs (Figura 12). Generalmente tiene un enfoque top-down pero puede ser complementario en métodos químicos bottom-up (Amendola y Meneghetti, 2009).



Figura 12. Sistema utilizado para la síntesis de NPs a través de LAL (Amendola y Meneghetti, 2009).

Este método es ampliamente utilizado para la obtención de suspensiones coloidales de NPMs con un rango de tamaño desde unos pocos nanómetros hasta cientos de nanómetros (Habiba,

et al., 2015). La Figura 13, presenta algunos de los fundamentos de LAL y sus aplicaciones en algunas áreas.

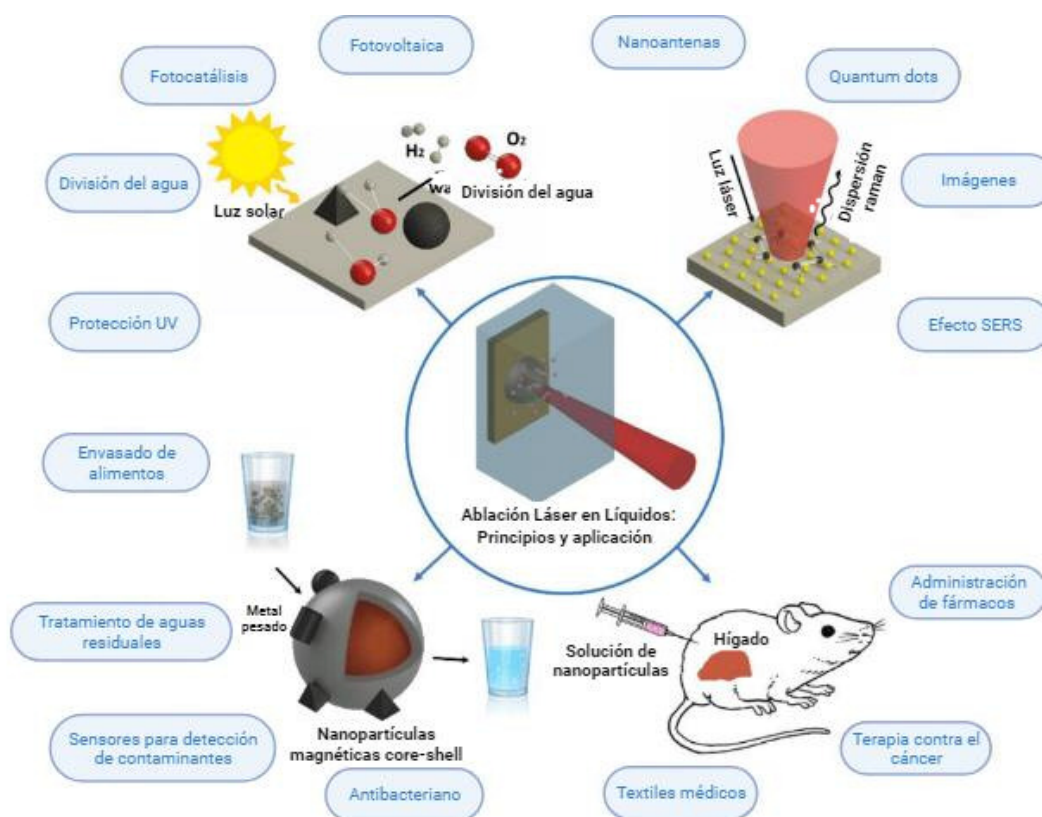


Figura 13. Esquema de los fundamentos y cuatro áreas de aplicación de LAL (Fazio et al., 2020).

1.5.1.2 Mecanismo de LAL para la síntesis de NPMs

El mecanismo que tiene lugar durante la LAL para la síntesis de NPMs se ve determinado por las características del metal (composición, propiedades físicas, químicas y ópticas), del líquido en el que se lleva cabo y de los parámetros del láser (longitud de onda, fluencia, tiempo de exposición/duración del pulso, intensidad, entre otros) (Zhang, et al., 2021). De manera general sucede como se representa en la Figura 14.

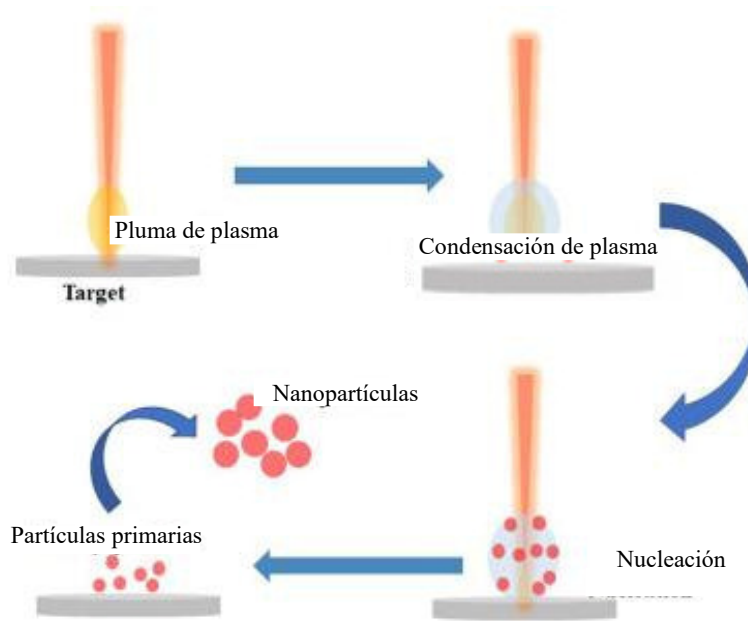


Figura 14. Mecanismo de síntesis por LAL (Anugop et al., 2022).

LAL comienza con la absorción de los fotones entrantes. Cuando ocurre la interacción entre el láser y el metal, se genera calor y se puede producir la fotoionización del área irradiada. Posteriormente, parte del material puede ser removido de la placa de metal en forma de vapor, gotas líquidas, fragmentos sólidos o como una pluma de plasma en expansión (Amendola and Meneghetti, 2009).

La fase que se obtiene, así como la cantidad del material ablacionado, dependerá de la energía absorbida (Sadrolhosseini et al., 2019). Para garantizar la formación de NPMs esta energía deber ser lo suficientemente alta como para producir una pluma de plasma, Zhang y colaboradores (2017) reportan que esta se forma cuando el pulso láser tiene una intensidad mayor a 10^9 W/cm^2 y que la temperatura y la presión que llega a alcanzar el plasma pueden ser tan altas como miles de Kelvins y cientos de Pascales (**Figura 15**).

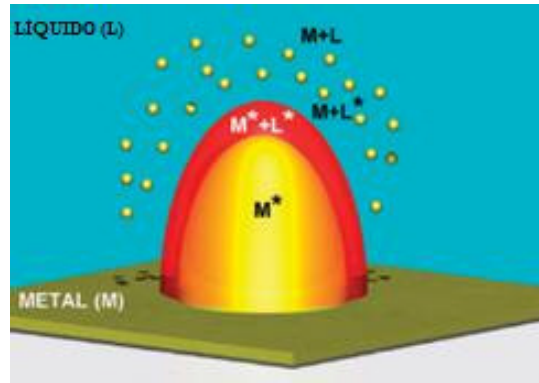


Figura 15. Representación de la pluma de plasma formada por LAL de un blanco metálico (Amendola and Meneghetti, 2009).

Durante la fase de expansión, la energía del plasma es transferida parcialmente hacia el líquido, pero permanece en un estado de plasma y depende de la duración del pulso del láser (Kanitz et al., 2019). A diferencia de lo que sucede en un medio gaseoso, la incompresibilidad del líquido proporciona un fuerte efecto de confinamiento, limitando así la tasa de expansión. Por consecuencia, se tiene una densidad muy alta en el interior del plasma y la penetración del láser disminuye durante la etapa inicial de expansión, provocando un gradiente de temperatura en el material expulsado (Taccogna, 2015). Aunado a esto, el líquido permite disipar la energía y facilitar la dinámica de reacciones químicas, por ejemplo, el tiempo de colisión de electrones con moléculas líquidas en la interfase metal-líquido es del orden de femtosegundos (fs) y de picosegundos (ps) para medios gaseosos (Kanitz et al., 2019).

A continuación, inicia la etapa de enfriamiento y extinción del plasma. Una vez que este interactúa fuertemente con el líquido, la energía se disipa produciendo una fina capa de vapor con aproximadamente el mismo volumen que el plasma (Zhang et al., 2017). Para alcanzar el equilibrio con el líquido, el vapor se expande produciendo una burbuja de cavitación (**Figura 16**) donde la temperatura del vapor en el interior y la densidad de átomos y NPMs es menor comparada con la del plasma (Kanitz et al., 2019). Al mismo tiempo, se observa una onda de choque relacionada con la expansión y, aproximadamente 1 microsegundo (μ s) después, se observa una segunda onda de choque paralela al blanco; en agua la velocidad de propagación llega a ser de 1500 m/s con una expansión anisotrópica (Zhang et al., 2017).

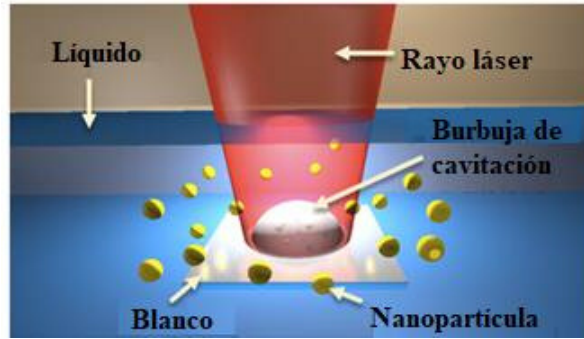


Figura 16. Representación de LAL (Zhang et al., 2017).

Rápidamente, la expansión de la burbuja de cavitación alcanza un punto estacionario con un tamaño máximo. Una vez que la presión interna alcanza el mínimo, la burbuja se comprime y comienza a contraerse, lo que a su vez provoca nuevamente el aumento de la presión y también que la burbuja impacte con la superficie del blanco (Fazio et al., 2020). Así, la burbuja de cavitación entra en un periodo de expansión, contracción y rebote hasta su colapso. El rebote induce la formación de más burbujas de cavitación que al colapsar generan nuevas ondas de choque, se ha reportado que la vida media de la primera burbuja depende de la fluencia del láser (Kanitz et al., 2019).

Tras el colapso de la burbuja de cavitación, las NPs producidas durante la fase de enfriamiento del plasma se difunden en el líquido formando una solución coloidal. No obstante, el mecanismo exacto de la formación de las NPs con una morfología específica requiere de mayor investigación debido a la cinética de la formación del material (Lee, et al., 2022).

Capítulo 2.

Metodología

Capítulo 2. Metodología

Este capítulo aborda detalladamente el procedimiento experimental empleado para la obtención de AgNPs mediante la aplicación de LAL. Además, se especifican las condiciones de operación, así como las técnicas y equipos utilizados.

2.1 Reactivos y equipos

2.1.1 Reactivos

La síntesis de AgNPs se realizó con un método top-down a partir de un blanco de plata con una pureza del 99.9%, un diámetro de 25 mm y un espesor de 6mm (Figura 17).



Figura 17. Blanco de plata

Los reactivos utilizados en esta investigación se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2. Reactivos

Reactivo	Fórmula	Marca	Pureza
Bromuro de hexadeciltrimetilamonio (CTAB)	$C_{19}H_{42}BrN$	Sigma Aldrich	99%
Ácido trimésico	$C_9H_6O_6$	--	--
Cloruro de sodio	NaCl	Reasol	99.9%
Hidróxido de sodio	NaOH	CTR SCIENTIFIC	98.87%
Ácido clorhídrico	HCl	Fermont	99%

Los primeros dos reactivos fueron utilizados como funcionalizadores, el tercero como el agente estabilizante y los últimos dos se utilizaron únicamente para modificar el pH de las soluciones. El disolvente utilizado en cada una fue agua desionizada.

2.1.2 Equipos

2.1.2.1 Laser

Los láseres Nd:YAG son láseres de estado sólido que utilizan el itrio-aluminio-granate (YAG) como medio activo. Los láseres Nd:YAG son una fuente de luz láser de alta potencia y frecuencia que se utiliza en una amplia gama de aplicaciones, incluida la obtención de nanopartículas metálicas por ablación láser.

Los láseres Nd:YAG son una buena opción para la obtención de nanopartículas metálicas por ablación láser por varias razones. En primer lugar, los láseres Nd:YAG pueden generar haces láser de alta potencia, lo que es necesario para vaporizar el metal de forma eficiente. En segundo lugar, los láseres Nd:YAG pueden generar haces láser de alta frecuencia, lo que permite generar nanopartículas de tamaño uniforme (Fernández, et al. 2022).

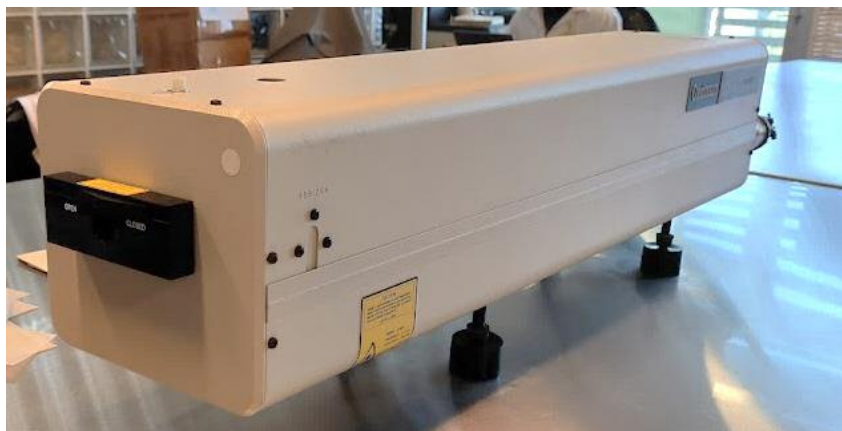


Figura 18. Láser Nd:YAG

2.1.2.2 Espectrofotómetro UV-Vis-NIR. Equipo Thermo Scientific Evolution serie 200

Este equipo tiene un rango de medición de 190 nm a 2500 nm, lo que permite analizar la absorción de las muestras en una amplia gama de longitudes de onda. El equipo también tiene

una resolución de 1 nm, lo que permite obtener mediciones precisas de la absorbancia de las muestras.



Figura 19. Thermo Scientific Evolution serie 200

2.1.2.3 TEM Jeol 2100

El TEM Jeol 2100 es un Microscopio Electrónico de Transmisión de alta resolución. Está equipado con una avanzada columna de electrones y un sistema de lentes magnéticas, que proporcionan una claridad excepcional en las imágenes, permitiendo explorar la morfología y la composición de las muestras con gran detalle. La capacidad de resolución del Jeol 2100 es especialmente destacada, alcanzando resoluciones subnanométricas que permiten la observación de estructuras ultrafinas y la caracterización precisa de nanomateriales.



Figura 20. TEM Jeol 2100

2.2 Preparación del medio líquido

Cada una de las pruebas se llevó a cabo con dos diferentes reactivos, CTAB y Ácido trimésico. Para ambos casos se prepararon 20 mililitros (mL) de solución en un vaso de precipitado con las siguientes concentraciones: 1 mM, 0.1 mM y 0.01mM con agua desionizada a temperatura ambiente (20°C) .

Únicamente las soluciones de ácido trimésico fueron sometidas a un proceso de agitación a una velocidad constante de 6rpm durante 10 minutos. Cabe destacar que las soluciones 1 mM de este ácido requirieron un período de 40 minutos de agitación para lograr su disolución. Con esto se buscaba asegurar la uniformidad en las soluciones y, por ende, garantizar la consistencia en los resultados obtenidos durante las pruebas de detección.

2.3 Síntesis de AgNPs por LAL

La obtención de las AgNPs se llevó a cabo con el método LAL descrito en el apartado 1.4.1.1. Se comenzó sumergiendo el blanco de plata en el medio líquido, es decir, en la solución de CTAB o ácido trimésico de la sección 2.2. Previo a iniciar cada una de las pruebas, el blanco era limpiado con alcohol etílico para eliminar residuos que se le pudieran adherir. Una vez limpio, se pesaba en la balanza analítica y se colocaba en un vaso de precipitado de una capacidad de 50mL junto con los 20mL de la solución.



Figura 21. Configuración experimental para la obtención de AgNPs a través de LAL

El sistema experimental utilizado para la obtención de las AgNPS por LAL se observa en la Figura 21. El láser Nd:YAG fue ajustado con los parámetros mostrados en la Tabla 3, los cuales se mantuvieron constantes para cada una de las pruebas.

Tabla 3. Parámetros experimentales del Láser

Parámetro	Valor
Frecuencia	20Hz
Energía por pulso	140mJ
Diámetro del spot	1mm
Fluencia	17.8 J/cm ²

Los pulsos del láser de alta energía fueron emitidos y dirigidos hacia un espejo situado a 11cm del equipo y una altura de 13.7 cm partiendo de la base (Figura 22). Posteriormente, el haz continuó su trayectoria hacia una lente ubicada a una altura de 10.5 cm. Tanto el espejo como el lente fueron posicionados de tal manera que permitieran concentrar el haz en un punto preciso sobre la superficie, logrando el tamaño de spot adecuado para que la energía concentrada en el área permitiera una ablación más uniforme y controlada.

Tras un lapso de 2 minutos de ablación, el blanco se volvía a limpiar y secar para pesarlo nuevamente y con ello poder determinar la cantidad de AgNPs presentes en la solución, esto se calculaba con la diferencia entre el peso inicial y final del blanco. Así se corroboraba que la cantidad de NPs obtenidas era la misma para cada una de las pruebas; la concentración de AgNPs en los 20 ml era aproximadamente 0.232mM.

Finalmente, a cada una de las soluciones anteriores se le adicionaron 10mg de NaCl para estabilizar las AgNPs y evitar la formación de aglomerados. Ya que este, al formar una capa alrededor de las NPs, actúa como un agente estabilizante que las protege de la aglomeración.

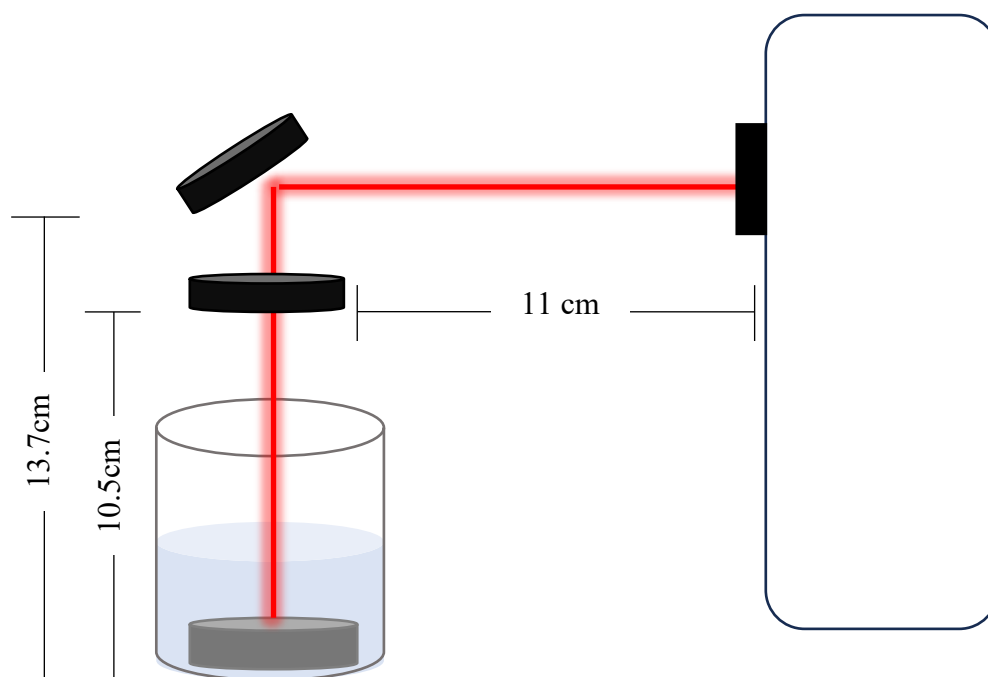


Figura 22. Configuración experimental para la obtención de AgNPs a través de LAL

Para observar si la cantidad de sal es un parámetro que influye notablemente en los límites de detección del sistema, se realizaron pruebas con diferentes cantidades de NaCl (1mg, 5mg, 50mg y 100mg) y una más en la que no se adicionaba este reactivo. Las pruebas se realizaron tanto para el CTAB como el Ácido Trimésico utilizando únicamente la solución con la concentración de funcionalizador que presentó una mayor detección.

Otro de los parámetros que se modificó al realizar la síntesis de AgNPs fue el pH, como en el caso anterior, se seleccionó la solución con la concentración de NaCl y funcionalizador que permitió visualizar una mayor detección, y se agregaron gotas de HCl o NaOH para lograr un pH básico, ácido y neutro. Estos reactivos se agregaban después de preparar la solución del funcionalizador y se corroboraba el pH con un potenciómetro previamente calibrado.

Para las soluciones preparadas anteriormente el pH del CTAB y Ácido trimésico era aproximadamente de 7.9 y 4.14, respectivamente. El Ácido trimésico se llevó a un pH de 2, 7 y 11, y el CTAB a un pH de 2 y 11.

2.4 Preparación de muestras y caracterización

Se evaluó la detección de cuatro metales: Cobre (Cu), Cromo (Cr), Hierro (Fe) y Mercurio (Hg). Las soluciones se prepararon a una concentración de 50ppm con agua destilada utilizando los siguientes compuestos: Cloruro de Cobre(II) (CuCl_2), Dicromato de Potasio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), Cloruro Ferroso Tetrahidratado ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) y Cloruro de Mercurio(II) (HgCl_2).

Una vez preparada la solución de AgNps del apartado 2.3, se tomaron 1.8 ml y se colocaron en un vial. Enseguida, se agregaron 0.2 ml de la solución del metal. Después de dejarlas reposar por una hora, los 2ml resultantes se colocaron en celdas de cuarzo para su análisis mediante espectroscopía UV-Vis con el Thermo Scientific Evolution serie 200. Se utilizó la región que va desde los 200 nm hasta los 800 nm, ya que es la región en la que se encuentran los picos de absorción característicos de las AgNPs. La absorbancia de las muestras se midió a intervalos de 1 nm.

Previo a realizar la lectura de las soluciones con los metales, se obtuvo una línea base, en la que se colocaron 1.8 ml de las AgNPs con 0.2 ml de agua, y con ello eliminar la absorción debida a las propias AgNPs y obtener una lectura más precisa de la absorción debida a los metales.

La concentración de las soluciones metálicas se mantuvo constante en 50 ppm para todas las muestras en la sección 2.3. No obstante, con el fin de determinar los límites de detección del sistema, se varió dicha concentración al preparar soluciones que abarcaban desde 5 ppm hasta 0.02 ppm en algunos casos. Esta última modificación se llevó a cabo exclusivamente en la muestra que exhibía la mayor capacidad de detección, con la cantidad de funcionalizador, de NaCl y a un pH específico.

Para analizar la morfología y tamaño de las NPs obtenidas algunas de las muestras fueron revisadas por Microscopía de Transmisión Electrónica.

Para cada funcionalizador se colocó una gota de la solución con las AgNPs en una rejilla recubierta previamente con Formvar. Se dejó secar por 1 hora para poder analizarlas posteriormente en el TEM Jeol 2100 en modo campo claro y difracción de electrones a 200kV.

Capítulo 3.

Resultados y discusión

Capítulo 3. Resultados y discusión

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos a lo largo de esta investigación sobre la detección de metales pesados (Cu, Cr, Fe y Hg) en agua mediante el uso de AgNPs generadas por ablación láser con dos funcionalizadores distintos: CTAB y Ácido trimésico.

Estas NPs han destacado por sus propiedades únicas y su aplicación en sistemas de detección altamente sensibles. Durante este análisis se examinarán los efectos de las variaciones en diferentes parámetros como lo es la concentración del ion metálico, del funcionalizador, del NaCl y del pH.

3.1 Obtención de AgNPs

La síntesis de las NPs comienza en cuanto el láser irradia la superficie del blanco de plata. La energía proporcionada fue suficiente para generar una pluma de plasma en la superficie y con ello inducir la formación de las AgNPs, lo cual podía apreciarse rápidamente ya que la solución experimentaba un cambio de color a medida que el láser interactuaba con el blanco.

Conforme transcurría el tiempo, las AgNPs se acumulaban cerca del área irradiada, lo que creaba una nube de NPs que bloqueaba parte del haz del láser. Como resultado, la intensidad del haz que llegaba a la superficie del blanco disminuía progresivamente. Para mantener la consistencia en los resultados, cada experimento se llevó a cabo en un vaso de precipitado del mismo tamaño y con ello garantizar que la nube de AgNPs se mantuviera aproximadamente igual en cada prueba.

En la Figura 23 se observa que las soluciones coloidales obtenidas mostraron un color amarillo para el caso del CTAB y un amarillo más oscuro para el Ácido Trimésico. Este tono característico está asociado con las propiedades ópticas de AgNPs de forma esférica que muestran fenómenos de LSPR que genera una absorción en el rango visible correspondiente al color amarillo (Tang, et. al,2013).

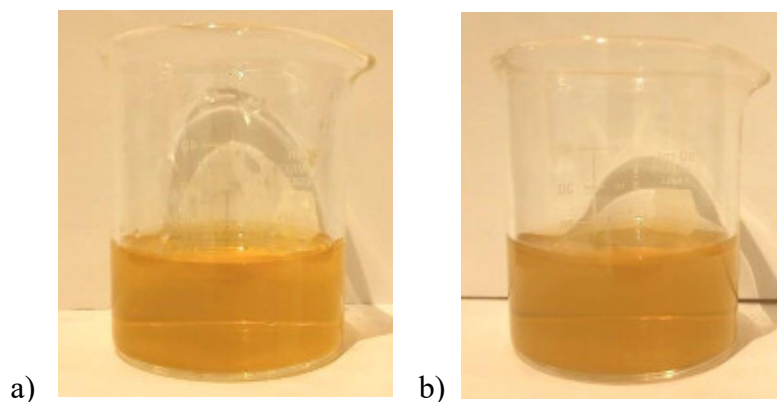


Figura 23. a) AgNPs en la solución de CTAB 0.1mM; b) AgNPs en la solución de Ácido Trimésico 0.1mM

Para confirmar la presencia de nanopartículas en las soluciones, se analizaron muestras utilizando microscopía electrónica de transmisión (TEM). En la Figura 24 se puede observar que las nanopartículas poseen una forma predominantemente esférica, con un tamaño promedio de aproximadamente 20 nm.

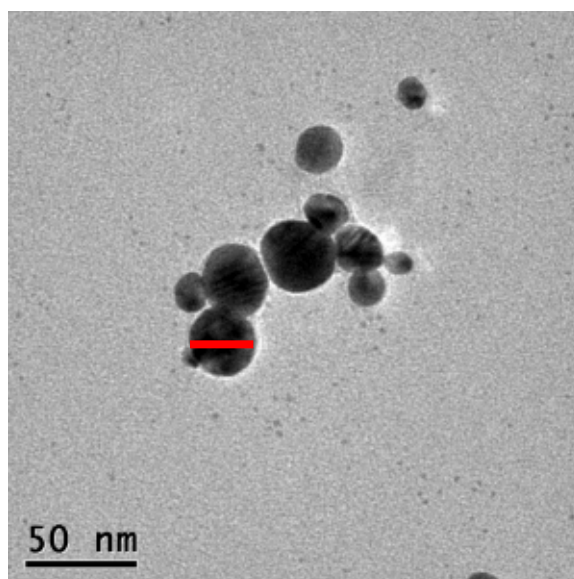


Figura 24. Micrografía obtenida por TEM de AgNPs

La adición de NaCl permitió estabilizar coloidalmente las partículas, pues aun cuando se dejó pasar una hora para poder utilizarlas, no se observó precipitación. Esto favorece la utilidad de las soluciones en las pruebas de detección, ya que las AgNPs permanecen dispersas y listas para interactuar con otras moléculas de interés como lo son los iones metálicos.

3.1 Efecto de la concentración del funcionalizador en la detección de metales

La Figura 25 presenta el espectro de absorción UV-Vis y la coloración correspondiente de cada solución del ion metálico en interacción con AgNPs funcionalizadas a diferentes concentraciones de ácido trimésico (0.1 mM, 1 mM y 0.01 mM).

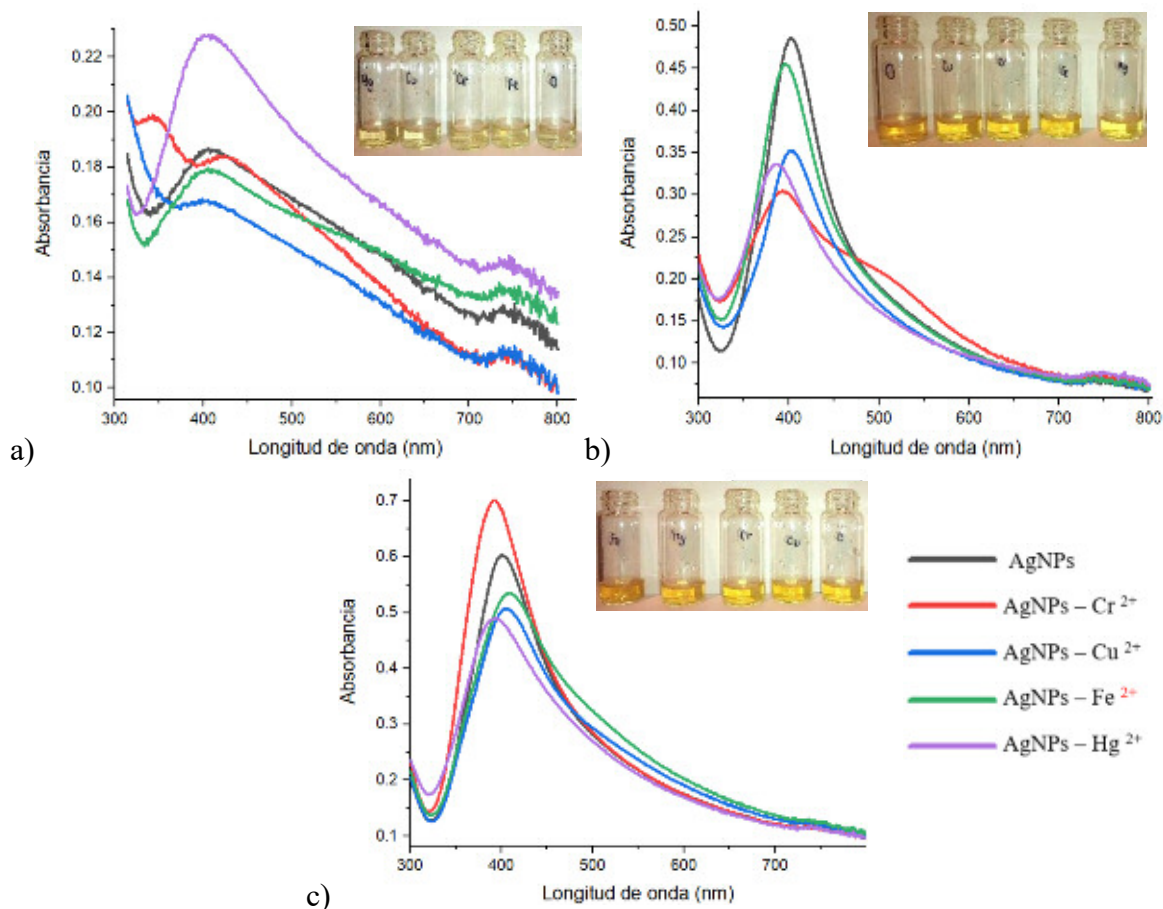


Figura 25. Espectro de absorción UV-Vis de las AgNPs en la solución de Ácido trimésico a) 1mM con 10mgNaCl, b) 0.1mM con 10mgNaCl, c) 0.01mM con 10mgNaCl

Al comparar los espectros de absorción UV-Vis de las soluciones con diferentes concentraciones de ácido trimésico, se observa que para el Cr la mayor reducción de absorbancia ocurre a 0.1 mM con un 49%, mientras que las concentraciones 1 mM y 0.01 mM muestran menores cambios (11% y un aumento del 20%, respectivamente).

Con el Cu, la concentración 1 mM presenta la mayor disminución de absorbancia (78.49%), seguida de 0.1 mM con 35.99% y 0.01 mM con 20.23%.

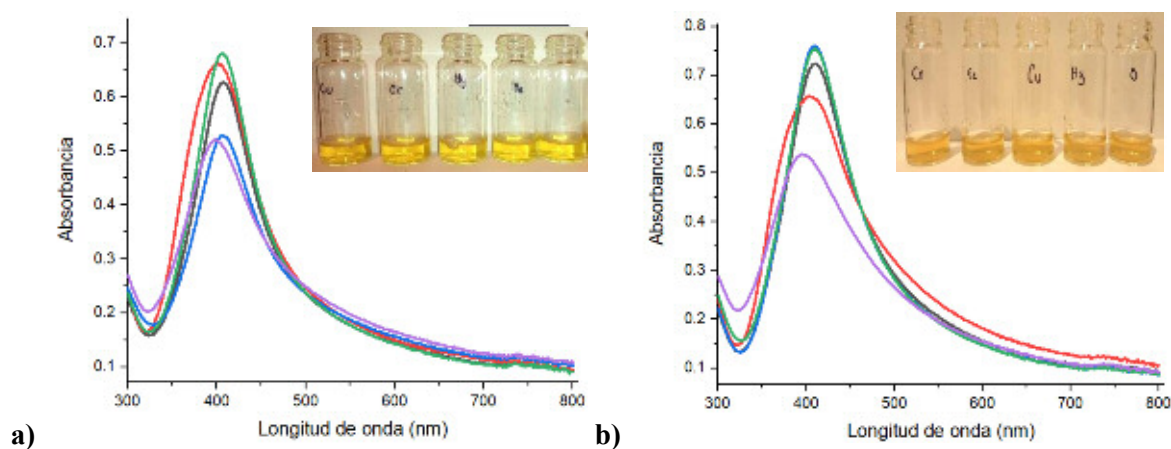
Aunque los valores de absorbancia son menores para el Fe en la concentración 1 mM, esta presenta la mayor reducción de absorbancia (30.96%), seguida por 0.01 mM (14.55%) y 0.1 mM (8.26%).

Para el Hg, la concentración 0.1 mM muestra la mayor disminución de absorbancia (40.27%), mientras que 1 mM presenta un aumento significativo (178.41%), y 0.01 mM exhibe una reducción moderada (23.82%).

Así, la concentración de 0.1 mM parece ser la más efectiva para Cr y Hg, mientras que 1mM resulta óptima para Cu y Fe. Este comportamiento refleja que la sensibilidad del sistema propuesto varía dependiendo del ion metálico y la concentración de ácido trimésico empleada.

% de disminución del LSPR para cada uno de los iones metálicos en la solución a diferente concentración

Ion	0.1 mM	0.1 mM	1 mM	1 mM	0.01 mM	0.01 mM
	% Abs	Pico	% Abs	Pico	% Abs	Pico
Cr	49	393	11	417	-20	394
Cu	36	402	78	398	20	404
Fe	8	396	31	405	15	411
Hg	40	385.0000	-178	410	24	394



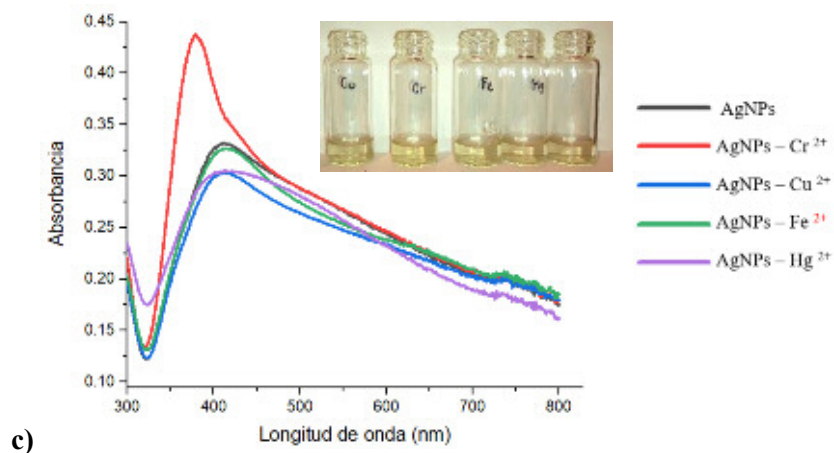


Figura 26. Espectro de absorción UV-Vis y coloración de las AgNPs en la solución de CTAB 10mgNaCl a)1mM, b) 0.1mM, c) 0.01mM

A comparación de las AgNPs funcionalizadas con Ácido trimésico, las que se encuentran funcionalizadas con CTAB presentan un mayor rango de absorción incluso a concentraciones bajas como la de 0.01mM. No obstante, la menor concentración de CTAB puede afectar la formación de una capa micelar efectiva alrededor de las nanopartículas. En soluciones más concentradas (1 mM y 0.1 mM), la formación de micelas de CTAB es más efectiva, proporcionando una mejor estabilidad coloidal y mayor dispersión de las nanopartículas.

Los espectros UV-Vis obtenidos para las AgNPs funcionalizadas con CTAB en función de la concentración se muestra en la Figura 26. Para el Cr, se observa que la disminución de la absorbancia es más pronunciada en la solución 0.01 mM de CTAB (45.50%), seguida por la de 0.1 mM (13.32%), mientras que la de 1 mM presenta la menor disminución (6.67%). Esto sugiere que concentraciones más bajas de CTAB facilitan la interacción entre las nanopartículas de plata y los iones de cromo, probablemente debido a una menor estabilización superficial, lo que permite una mayor agregación de las nanopartículas.

Para el caso del Cu, la mayor disminución de absorbancia ocurre en la solución con 1 mM (24.91%), mientras que las concentraciones de 0.1 mM y 0.01 mM muestran valores menores de disminución (5.83% y 14.31%, respectivamente).

La disminución de absorbancia para el Fe es más notoria en la solución 1 mM (9.96%) en comparación con las de 0.01 mM (5.81%) y 0.1 mM (1.10%), no obstante, en estas condiciones el sistema no muestra cambios significativos para la detección de este metal.

Finalmente, para el Hg, la concentración de 0.1 mM de CTAB muestra la mayor disminución de absorbancia (45.77%), seguida por la de 0.01 mM (37.72%) y la de 1 mM (32.71%).

En ambos funcionalizadores, se observa que los picos se sitúan en el rango de longitudes de onda entre 400 y 412 nm, que corresponden al color violeta. En consecuencia, las soluciones presentan un tono amarillo, ya que reflejan de manera más pronunciada las ondas de luz asociadas con estas longitudes de onda y colores.

3.2 Efecto de la concentración de NaCl en la detección de metales

Para evaluar el comportamiento del sistema propuesto en presencia de distintas concentraciones de NaCl (0 mg, 1 mg, 5 mg, 10 mg, 50 mg, 100 mg), se consideró la concentración 0.1mM de Ácido trimésico constante para cada una de las soluciones de la Figura 27.

Se observa que después de los 50mg de NaCl, conforme se va agregando más cantidad de este compuesto, la solución se va haciendo más incolora, lo que se refleja en que el valor de la absorción de las soluciones sea cada vez menor.

Al añadir NaCl a la solución de AgNPs funcionalizadas con ácido trimesico, la solución puede disminuir su absorbancia debido a la agregación de las nanopartículas. Este proceso ocurre porque el aumento de la fuerza iónica del medio (causado por los iones de NaCl) reduce las fuerzas electrostáticas repulsivas entre las nanopartículas, facilitando su acercamiento y formación de agregados. Además, los iones cloruro pueden competir con el ácido trimésico por los sitios de adsorción en la superficie de las nanopartículas, debilitando su funcionalización y estabilidad. Como resultado, los agregados tienden a sedimentarse, disminuyendo la turbidez de la solución y afectando la resonancia plasmónica de superficie.

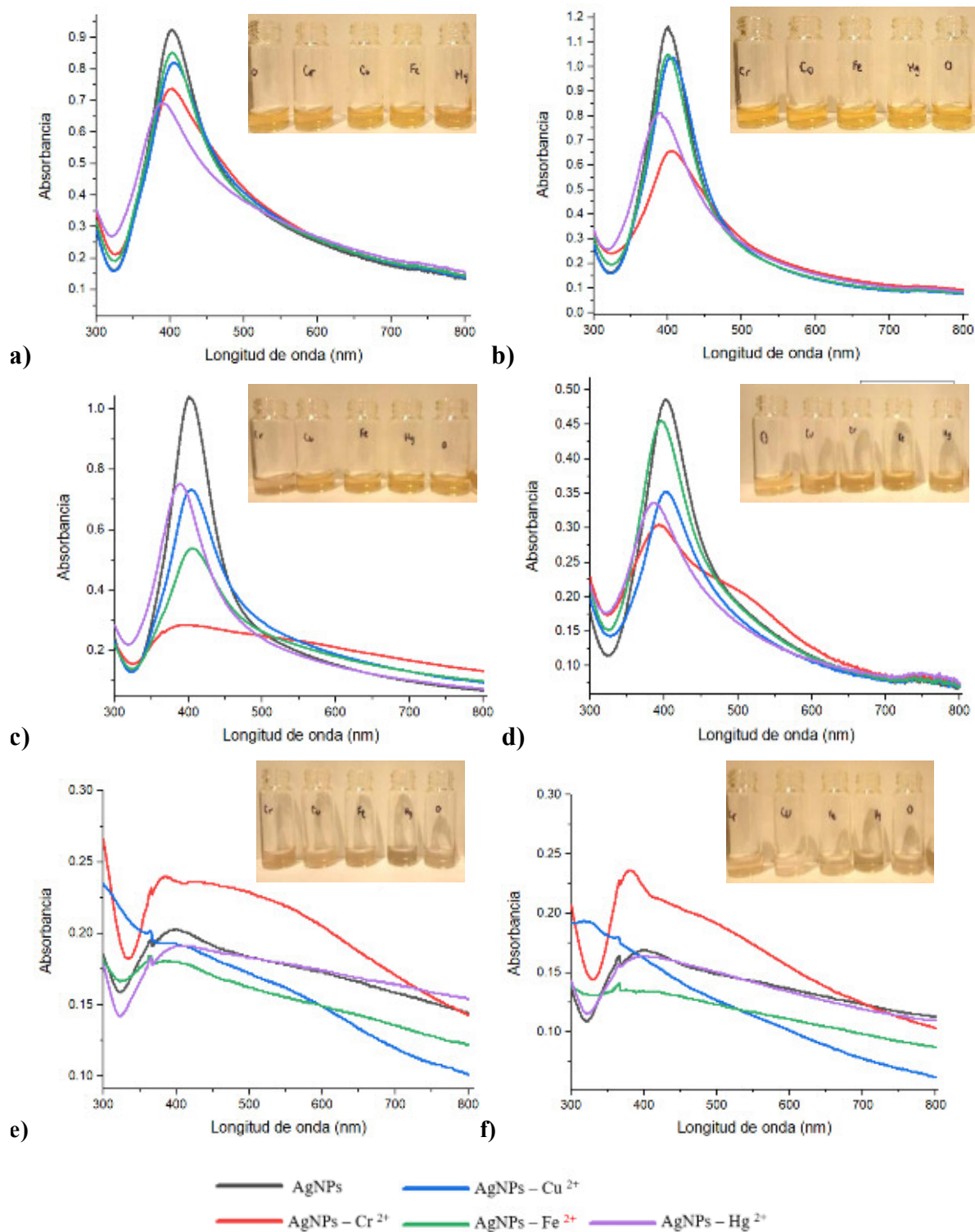


Figura 27. Espectro de absorción UV-Vis y coloración de las AgNPs funcionalizadas con Ácido Trimésico 0.1mM con diferentes cantidades de NaCl a) 0mgNaCl b) 1mg NaCl, c) 5mgNaCl, d)10mgNaCl , e) 50mgNaCl, f) 100mgNaCl

El Cr tiene un cambio de absorbancia máximo en 5 mg (86.2%) y valores altos en 1 mg (58.6%) y 10 mg (64.7%). A concentraciones más altas (50 mg y 100 mg), el porcentaje disminuye.

La concentración óptima de NaCl para el Cu se observa en 10 mg con un cambio del 43.6%, mientras que, a 50 mg y 100 mg, la solución se vuelve incolora.

El Fe muestra un pico en 5 mg (53.4%) y en 50 mg (60.0%), pero desaparece en 100 mg, donde también la solución se ve incolora.

Para el Hg la mejor respuesta se da en 10 mg de NaCl (56.6%), pero en 50 mg y 100 mg, la absorbancia cae significativamente.

Este comportamiento sugiere que la cantidad de NaCl influye significativamente en la detección de los metales, con posibles efectos de agregación de nanopartículas a concentraciones altas (conforme la solución se vuelve incolora).

Por otro lado, para trabajar con el CTAB, se mantuvo constante una concentración 0.1mM en cada una de las soluciones de la Figura 28.

Para la detección de Cr, el mayor cambio de absorbancia (13.3%) se observa con 10 mg de NaCl, lo que sugiere que esta concentración optimiza la detección de Cr.

El mayor cambio de absorbancia en el Cu alcanza su valor máximo (10.8%) con 1mg NaCl, indicando que esta es la cantidad óptima de NaCl para la detección de Cu. Aquí, la interacción entre las nanopartículas y el ion Cu parece ser más efectiva. Sin embargo, al aumentar o disminuir la cantidad de NaCl, la eficiencia disminuye considerablemente; por ejemplo, con 0 mg de NaCl la absorbancia es de solo 3.4%, mientras que con 100 mg se reduce drásticamente a 0.5%, posiblemente debido a una sobresaturación que afecta la estabilidad de las nanopartículas.

En el Fe, el mayor cambio (18.7%) ocurre cuando no se adiciona NaCl, no obstante, hay una disminución del 15.4% para 1mg de NaCl. A concentraciones mayores solo corresponde disminuciones de absorbancia menores al 13%. Esto sugiere que el NaCl puede no ser necesario para mejorar la detección de Fe y, de hecho, podría inhibir su detección.

Únicamente para el Hg, el comportamiento en las seis soluciones es similar, no se ve afectado a diferencia de los otros iones metálicos, en promedio es un cambio del 46%. El cambio mínimo que presenta es de 41.9% para 1mg NaCl y 50.2% para 5mg de NaCl,

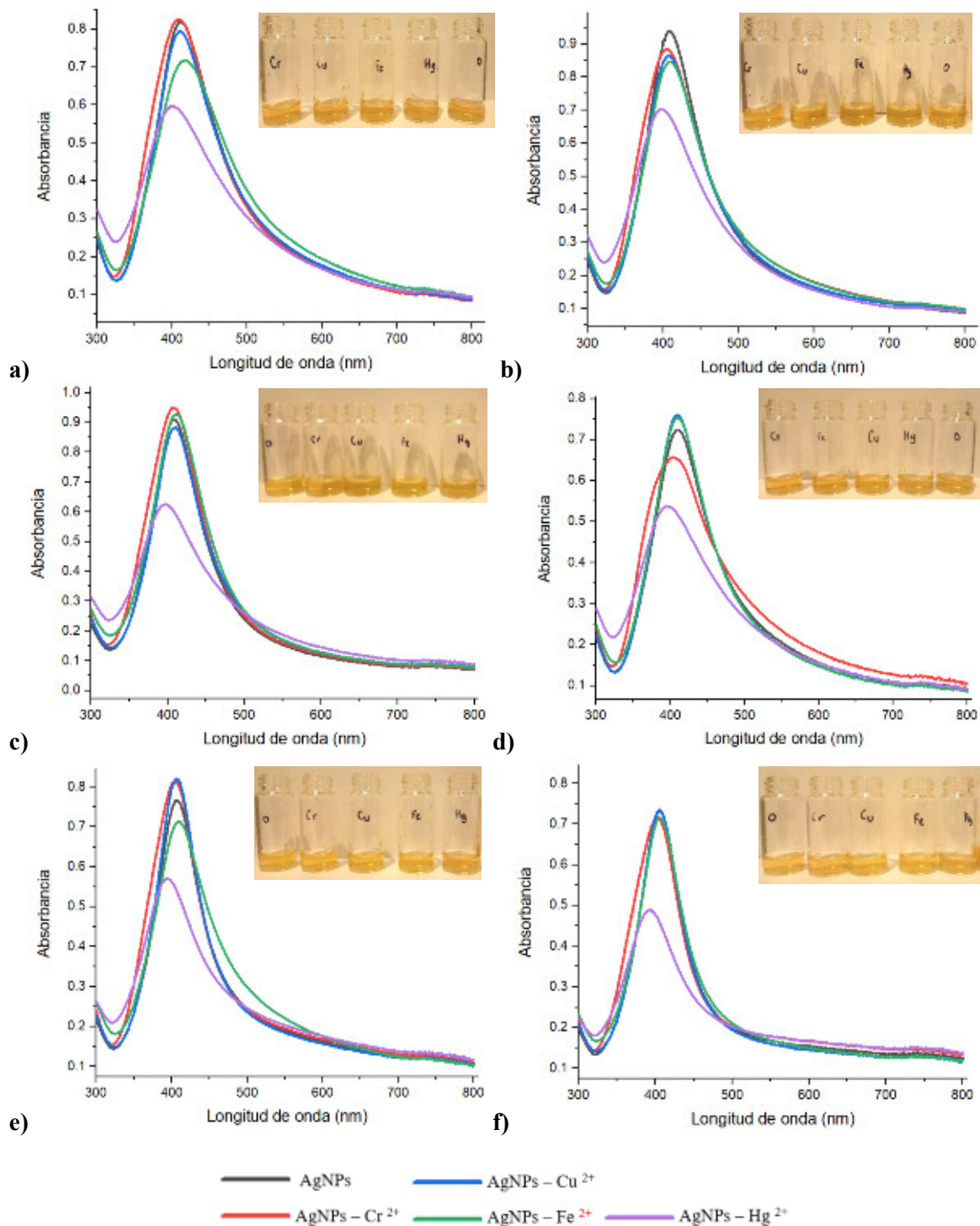


Figura 28. Espectro de absorción UV-Vis y coloración de las AgNPs funcionalizadas con CTAB 0.1mM con diferentes cantidades de NaCl a) 0mgNaCl b) 1mg NaCl, c) 5mgNaCl, d)10mgNaCl , e) 50mgNaCl, f) 100mgNa

En general, la cantidad óptima de NaCl depende del ion metálico que se desee detectar. Para maximizar la eficiencia de este sistema como sensor colorimétrico, se debe ajustar la concentración de NaCl según el metal objetivo.

3.3 Efecto del pH en la detección de metales

Para evaluar el efecto que tiene el pH en el sistema propuesto, este se modificó mediante la adición de ácido clorhídrico o hidróxido de sodio. Lo que permitió analizar cómo la acidez o basicidad del medio afecta la interacción entre los iones metálicos y las AgNPs presentes en la solución tanto del ácido trimésico como del CTAB.

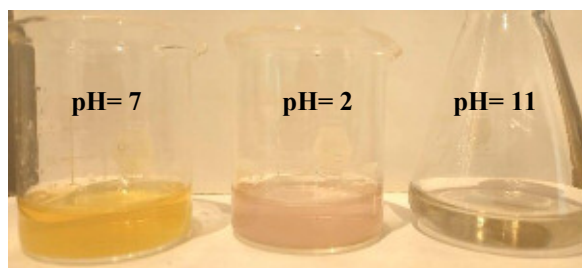


Figura 29. Coloración de AgNPs funcionalizadas con Ácido Trimésico 0.1mM y 5mg de NaCl a diferente pH

Como se observa en la Figura 30, la detección de iones metálicos en la solución de ácido trimésico está altamente influenciada por el pH, siendo un pH de 4.2 el más favorable, con la mayor respuesta para todos los metales analizados. A un pH ácido, la detección es nula, mientras que, a un pH neutro y básico, la respuesta disminuye significativamente.

A un pH neutro únicamente se aprecia la detección de Cu (disminución del 37%) y Hg (disminución del 38%), mientras que, a un pH de 11, la detección más notable es para el Cr (incremento del 32%).

El ajuste del pH es crucial para optimizar la detección de metales mediante AgNPs, la mejor condición para el análisis de los metales seleccionados en ácido trimésico es un pH ligeramente ácido.

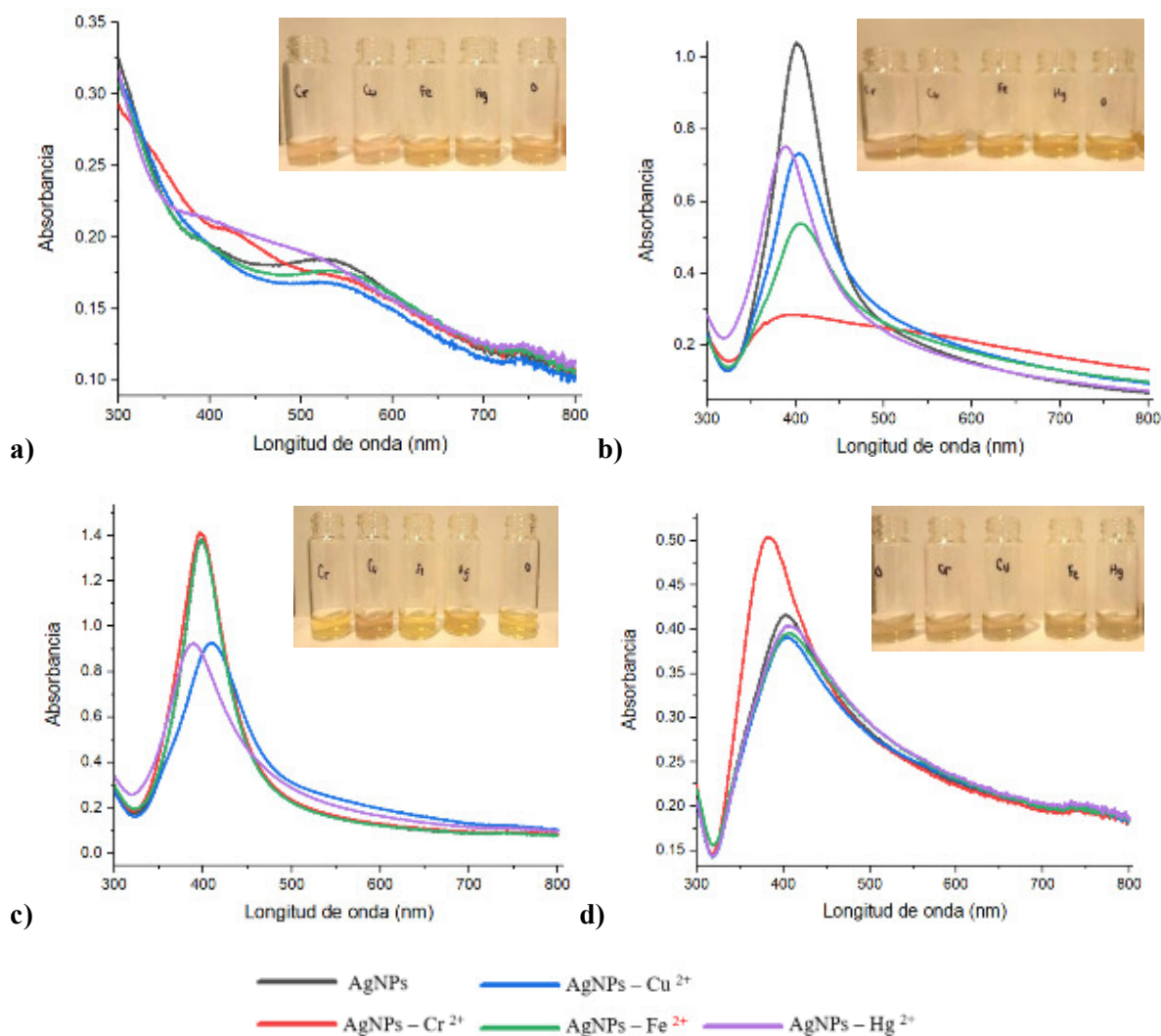


Figura 30. Espectro de absorción UV-Vis y coloración de las AgNPs funcionalizadas con Ácido Trimésico 0.1mM y 5mg de NaCl a diferente pH a) pH= 2 , b) pH = 4.2, c) pH=7, d)pH=11

En la Figura 31, se observa que, al adicionar HCl al CTAB, solo se mejora la detección del Cr. A condiciones normales, la variación en la absorbancia va del 2.5% (pH 8) al 65% (pH 2). En contraste, la detección del Hg no se ve favorecida con la modificación del pH, ya que su absorbancia disminuye ligeramente de 50% a 49.1% en medio ácido.

En las tres soluciones analizadas, la disminución de absorbancia para el Fe y el Cu no supera el 5%, lo que sugiere que este sistema podría no ser eficiente para detectar estos iones metálicos.

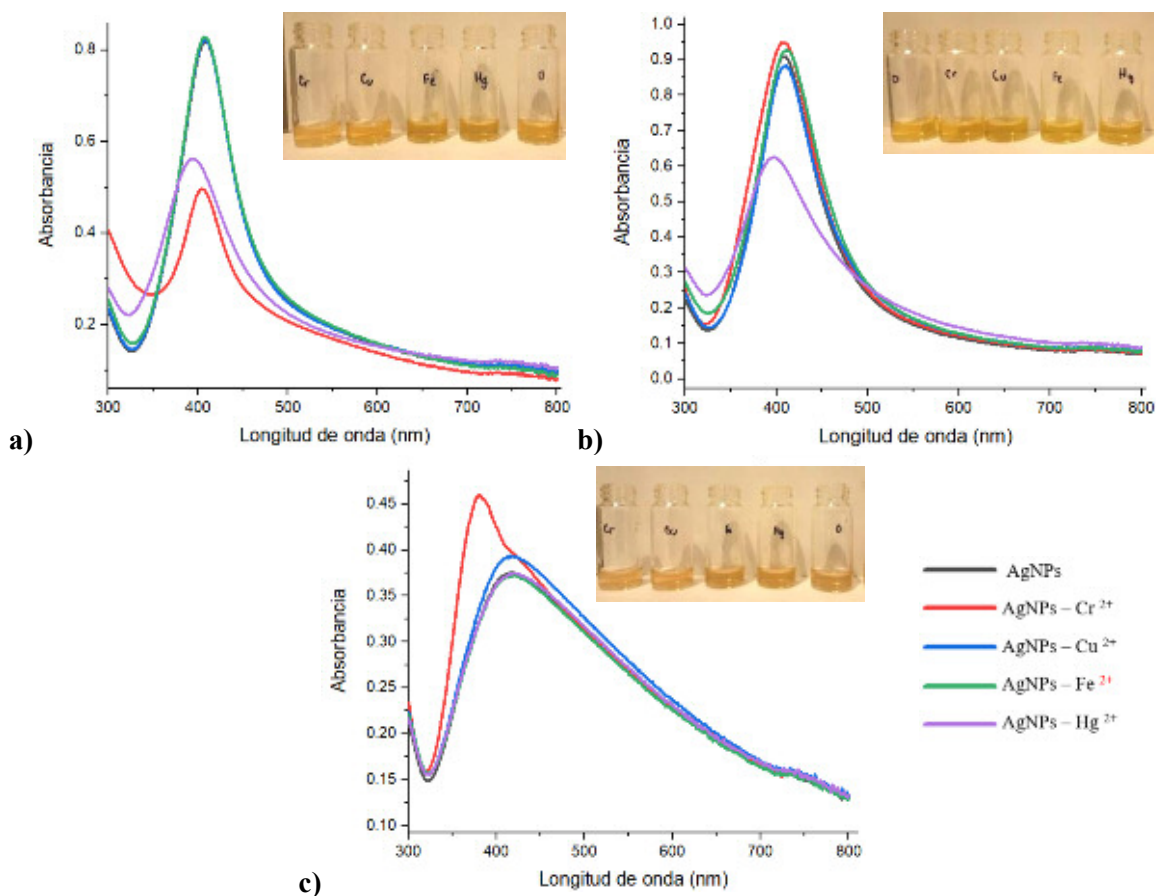


Figura 31. Espectro de absorción UV-Vis y coloración de las AgNPs funcionalizadas con CTAB 0.1mM y 5mg de NaCl a diferente pH a) pH= 2 , b) pH = 8, c) pH=11

Por último, a pH 11, los valores de absorbancia en todas las soluciones disminuyen considerablemente, indicando que la detección de Hg y Fe no es significativa. En este medio, el Cu muestra un incremento del 8.1% en su absorbancia, mientras que el Cr presenta un cambio del 37%, aunque con un desplazamiento hacia la izquierda.

3.3 Evaluación de los límites de detección

3.4.1 Límites de detección del sistema con AgNPs funcionalizadas con Ácido Trimésico

Se evaluaron los límites de detección del sistema propuesto utilizando soluciones con condiciones específicas. En el caso del cobre, se realizó un análisis a una concentración de Ácido trimésico de 0.1mM, 5mg de NaCl y un pH de 4.2. Como se observa en la Figura 32, a concentraciones de cobre superiores a 1 ppm, la absorbancia comienza a disminuir, lo que

sugiere que el sistema puede detectar eficazmente el cobre en concentraciones más altas. Esto indica que el límite inferior de detección del sistema, en estas condiciones, está alrededor de 1 ppm. En la Tabla 4 se muestra la disminución de la absorbancia para cada una de las concentraciones del ion metálico.

Tabla 4. Porcentaje de cambio en la absorbancia para diferentes concentraciones de Cu en Ácido Trimésico

Concentración de Cu (ppm)	% cambio
5	38.2
2	29.1
1	15.9
0.5	-7.9
0.1	-7.7

Por otro lado, en las muestras con concentraciones inferiores a 0.5 ppm, se observa un incremento de absorbancia y valores muy similares, lo que sugiere que el sistema mantiene sensibilidad en este rango, pero con menor especificidad para distinguir entre concentraciones tan bajas.

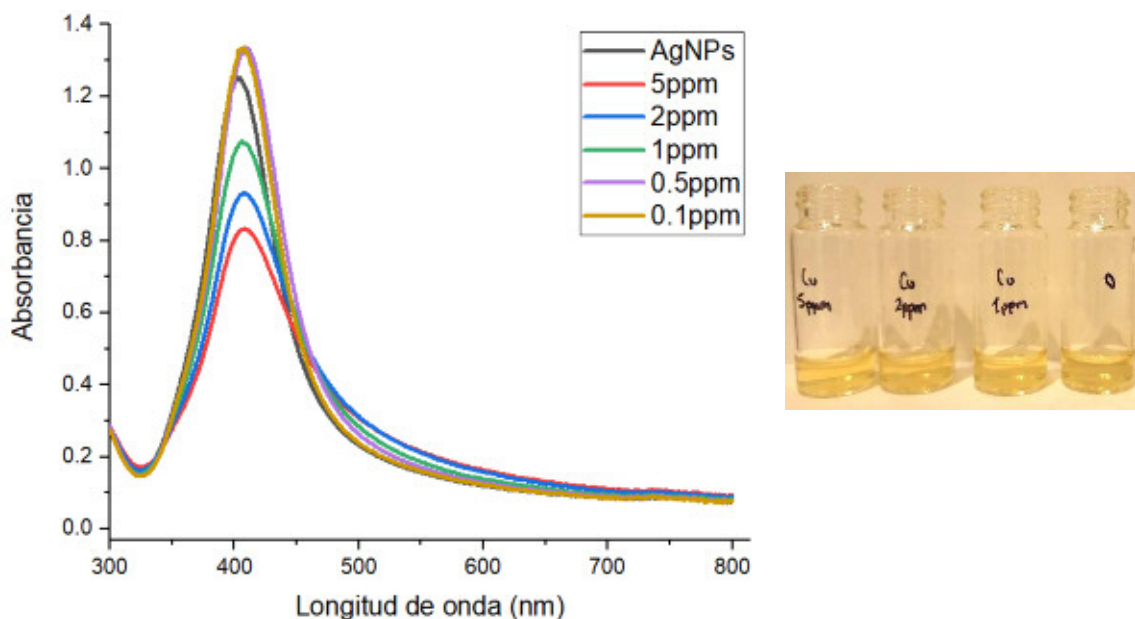


Figura 32. Espectro de absorción UV-Vis de AgNPs funcionalizadas con Ácido Trimésico 0.1mM y 5mg de NaCl a un pH de 4.2 para la detección de Cu a diferentes concentraciones.

Para el Hg, se utilizó una concentración de Ácido trimésico de 0.1mM, 5mg de NaCl y un pH de 4.2. En la Figura 33 se observa el espectro de absorción UV-Vis de las AgNPs a diferentes concentraciones del ión Hg. De la Tabla 5 se observa que, a 5 ppm, el cambio es particularmente notable, con una variación del 40.8%, lo que evidencia una clara detección del Hg en la solución. A 2 ppm, aunque el cambio es menor, sigue siendo considerable, indicando que el sistema puede detectar eficazmente el Hg en este rango de concentración.

Cuando la concentración disminuye a 1 ppm, el cambio porcentual se reduce drásticamente a solo un 4.0%. Esta variación es relativamente pequeña en comparación con concentraciones más elevadas, lo que sugiere que el sistema empieza a perder sensibilidad y que la detección del Hg se vuelve menos clara.

Tabla 5. Porcentaje de cambio en la absorbancia para diferentes concentraciones de Hg en Ácido Trimésico

Concentración de Hg (ppm)	% cambio
5	40.8
2	22.4
1	4.0
0.5	-2.0
0.1	-2.6

En concentraciones aún más bajas, como 0.5ppm y 0.1 ppm, los resultados muestran un desplazamiento del pico máximo acompañado de incrementos sobre la línea base. Esto indica que en estos niveles el sistema ya no permite una detección confiable, ya que las variaciones observadas son mínimas.

El límite de detección del Hg en esta solución de ácido trimésico parece ubicarse alrededor de 1 ppm. Por debajo de este valor, los cambios en el espectro UV-Vis son insuficientes para confirmar la presencia del metal de forma precisa.

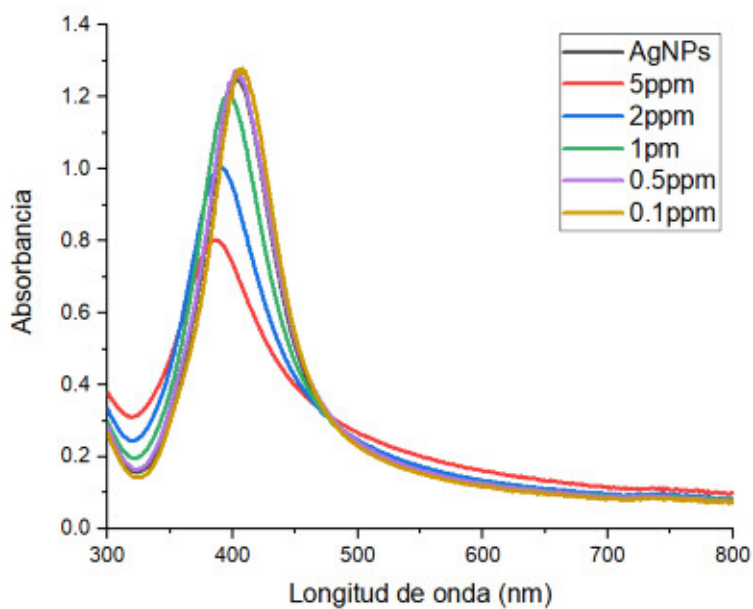


Figura 33. Espectro de absorción UV-Vis de las AgNPs funcionalizadas con Ácido Trimésico 0.1mM y 5mg de NaCl a un pH ácido (pH=4.2) para la detección de Hg a diferentes concentraciones

Por otro lado, se evaluó el límite de detección del Fe con las mismas condiciones, una concentración de Ácido trimésico de 0.1mM, 5mg de NaCl y un pH de 4.2. En la Figura 34 se observa el espectro de absorción UV-Vis de las AgNPs a diferentes concentraciones del ion Fe.

Tabla 6. Porcentaje de cambio en la absorbancia para diferentes concentraciones de Fe en Ácido Trimésico

Concentración de Fe (ppm)	% cambio
5	30.6
2	28.2
1	6.7
0.5	-6.1
0.1	-10.6

De la Tabla 6, a concentraciones altas de Fe, específicamente 5 y 2 ppm, se observa un cambio significativo en el porcentaje respecto a la línea base. A 5 ppm, el cambio es del 30.6%, mientras que a 2 ppm es del 28.2%. Estos valores evidencian un cambio claro en la absorbancia, lo que sugiere que el sistema es capaz de detectar eficientemente el hierro en este rango.

Cuando la concentración disminuye a 1 ppm, el cambio se reduce considerablemente a 6.7%, lo que indica que la detección del hierro comienza a perder claridad.

En concentraciones más bajas, como 0.5 y 0.1 ppm, los valores de -6.1% y -10.6% indican que el sistema ya no permite una detección confiable del hierro, ya que las variaciones en la absorbancia son poco significativas.

Al igual que el Hg, el límite de detección del Fe en esta solución de ácido trimésico parece estar alrededor de 1 ppm.

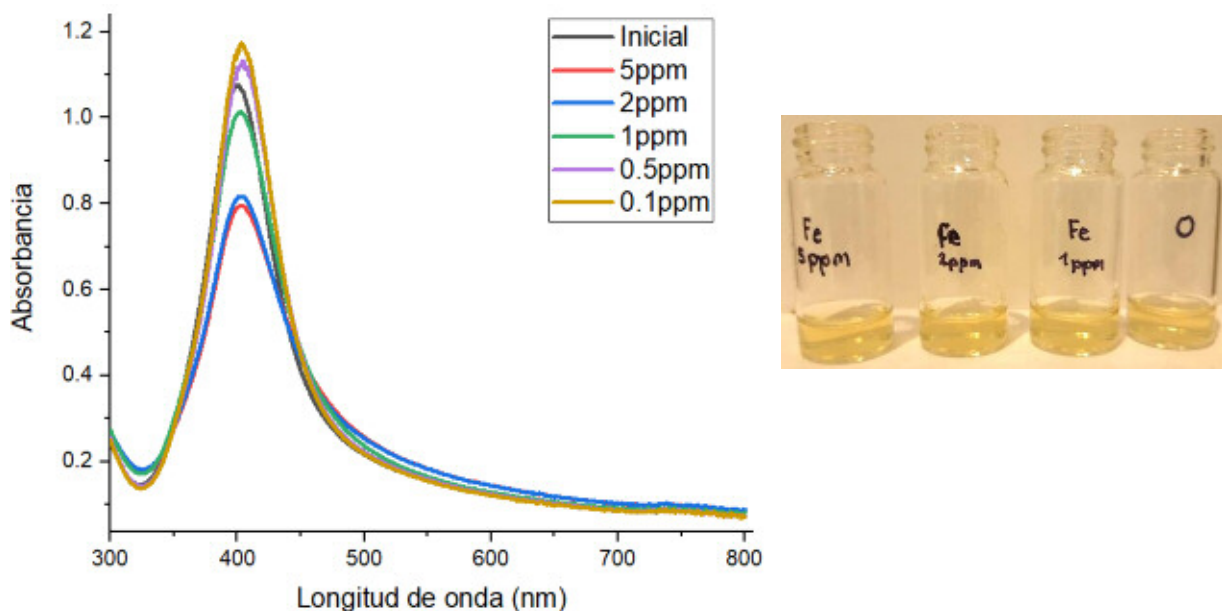


Figura 34. Espectro de absorción UV-Vis de las AgNPs funcionalizadas con Ácido Trimésico 0.1mM y 5mg de NaCl a un pH ácido (pH=4.2) para la detección de Fe a diferentes concentraciones

Finalmente, se revisaron los límites de detección de Cr en ácido trimésico. En la Figura 35 se observa el espectro de absorción UV-Vis de las AgNPs a diferentes concentraciones del ion Cr.

Tabla 7. Porcentaje de cambio en la absorbancia para diferentes concentraciones de Cr en Ácido Trimésico

Concentración de Cr (ppm)	% cambio
5	77.1
2	86.2
1	89.3
0.5	92.5
0.1	12.1
0.2	48.2

0.3	64.4
0.05	2.5
0.02	-1.1

La Tabla 7 indica que el sistema muestra una alta sensibilidad para la detección de cromo en un amplio rango de concentraciones. A niveles elevados, como 5ppm, 2ppm y 1 ppm, se observan cambios porcentuales significativos en la absorbancia, con valores de 77.1%, 86.2% y 89.3%, respectivamente. Esto evidencia que el sistema es altamente efectivo para detectar el cromo en concentraciones relativamente altas.

A concentraciones moderadas, como 0.5 ppm, el cambio en la absorbancia alcanza el 92.5%. Sin embargo, al reducir la concentración a 0.1 ppm, el cambio porcentual disminuye considerablemente a 12.1%, lo que indica que el sistema pierde sensibilidad en este rango.

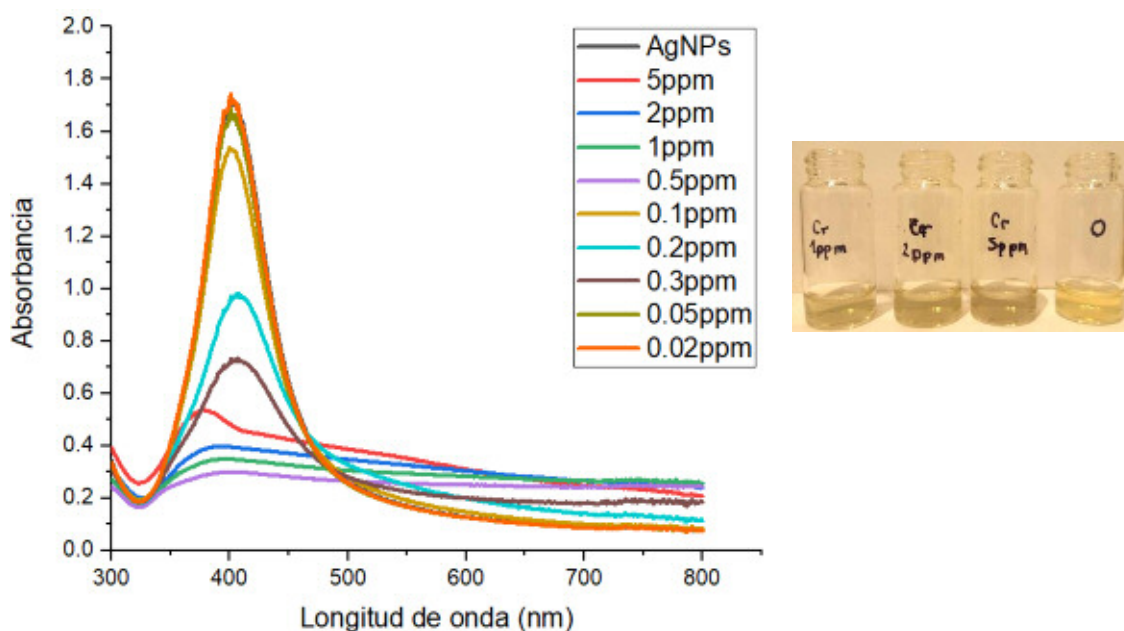


Figura 35. Espectro de absorción UV-Vis de las AgNPs funcionalizadas con Ácido Trimésico 0.1mM y 5mg de NaCl a un pH ácido (pH=4.2) para la detección de Cr a diferentes concentraciones

A concentraciones intermedias como 0.2ppm y 0.3 ppm, los cambios en la absorbancia son notables, con incrementos del 48.2% y 64.4%, respectivamente. Esto sugiere que el sistema podría tener una respuesta variable en este intervalo.

Finalmente, en concentraciones muy bajas, como 0.05 y 0.02 ppm, los cambios porcentuales son mínimos e incluso hay un incremento de la línea base, con valores de 2.5% y -1.1%, respectivamente. Esto indica que el sistema ya no es confiable para detectar cromo en estos niveles tan reducidos.

En conclusión, el sistema demuestra ser eficiente para detectar cromo en concentraciones de Cr que alcanzan hasta aproximadamente 0.2 ppm, ya que por debajo de este valor la respuesta en la absorbancia es poco representativa y no se puede distinguir con certeza la presencia de cromo, lo que limita la confiabilidad del sistema.

3.4.1 Límites de detección del sistema con AgNPs funcionalizadas con CTAB

Para determinar los límites de detección del sistema basado en AgNPs funcionalizadas con CTAB se seleccionaron al Hg y Cr por mostrar una mejor respuesta. En ambos casos, se emplearon condiciones consistentes, utilizando una concentración de CTAB de 0.1 mM, 5 mg de NaCl y un pH de 2.

Los resultados mostrados en la Tabla 8, indican que el sistema presenta una respuesta clara y significativa a concentraciones de 5, 2 y 1 ppm de Hg²⁺, con porcentajes de cambio de 37.9%, 25.8% y 14.4%, respectivamente. Estos valores indican una alta sensibilidad del sensor a concentraciones relativamente elevadas. A concentraciones intermedias de 0.5 y 0.1 ppm, los cambios en absorbancia fueron de 7.1% y 5.9%, respectivamente. Si bien estas variaciones son menores, siguen siendo detectables visualmente, lo cual sugiere que el sistema mantiene un desempeño aceptable en rangos de concentración cercanos a los 0.1 ppm.

Tabla 8. Porcentaje de cambio en la absorbancia para diferentes concentraciones de Hg en CTAB

Concentración de Hg (ppm)	% Cambio
5ppm	37.9%
2ppm	25.8%
1ppm	14.4%
0.5ppm	7.1%
0.1ppm	5.9%
0.05ppm	-1.8%
0.02ppm	0.5%

Por otro lado, a concentraciones más bajas, como 0.05 ppm y 0.02 ppm, el sistema pierde capacidad de detección confiable. En estos casos, se observaron variaciones de -1.8% y 0.5%, respectivamente, lo cual indica la presencia de ruido de fondo o respuestas no específicas, impidiendo una identificación visual clara de la presencia de Hg^{2+} . Esta caída en la sensibilidad sugiere que el límite de detección del sistema se encuentra en **0.1 ppm**, siendo esta la concentración mínima que genera un cambio perceptible de absorbancia.

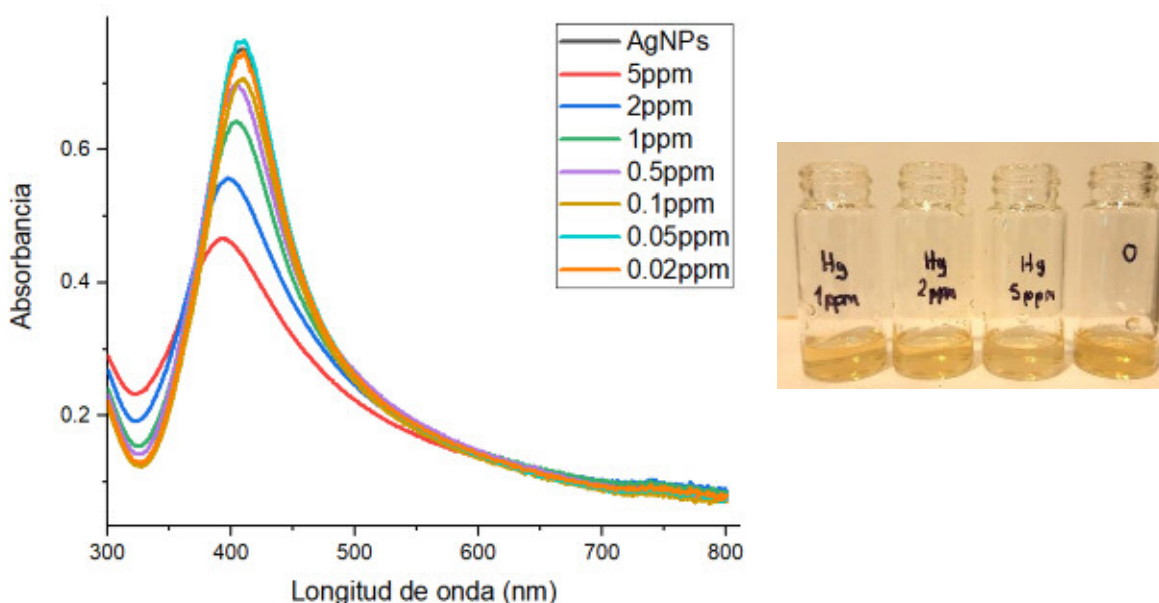


Figura 36. Espectro de absorción UV-Vis de las AgNPs funcionalizadas con CTAB 0.1mM y 5mg de NaCl a un pH =2 para la detección de Hg a diferentes concentraciones

Para el caso del Cr, los resultados mostraron una respuesta colorimétrica intensa y dependiente de la concentración. A concentraciones elevadas, como 5 ppm y 2 ppm, se observaron cambios en la absorbancia del 75.1% y 62.4%, respectivamente, lo cual representa una diferencia claramente visible a simple vista como se muestra en la Figura 37. Esta señal intensa sugiere una fuerte interacción entre los iones Cr y la superficie de las nanopartículas funcionalizadas, provocando una modificación significativa en la respuesta óptica del sistema.

A concentraciones más bajas, la respuesta fue reduciéndose de manera progresiva: 27.5% a 1 ppm, 14.0% a 0.5 ppm y 4.8% a 0.1 ppm. Aunque el cambio a 0.1 ppm aún podría percibirse con equipos UV-Vis, su visibilidad a simple vista comienza a ser limitada. A 0.05 ppm, el

cambio fue de 2.7%, lo que indica que el sistema sigue respondiendo, aunque ya se acerca al límite de detección visual.

Tabla 9. Porcentaje de cambio en la absorbancia para diferentes concentraciones de Cr en CTAB

Concentración de Cr (ppm)	% Cambio
diluida	
5ppm	75.1%
2ppm	62.4%
1ppm	27.5%
0.5ppm	14.0%
0.1ppm	4.8%
0.05ppm	2.7%
0.02ppm	3.2%

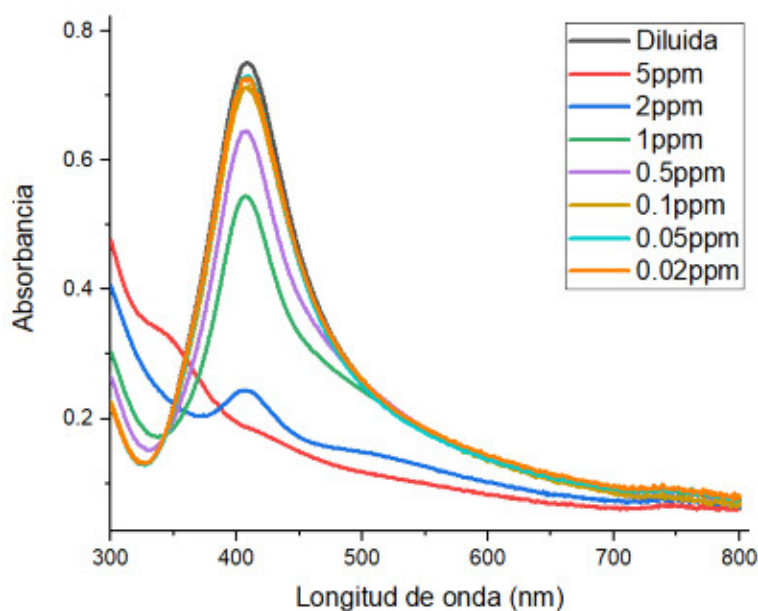


Figura 37. Espectro de absorción UV-Vis de las AgNPs funcionalizadas con CTAB 0.1mM y 5mg de NaCl a un pH básico (pH=2) para la detección de Cr a diferentes concentraciones

Estos resultados permiten estimar que el límite de detección visual del sistema para Cr^{6+} se encuentra entre 0.1 ppm y 0.05 ppm, siendo este último el umbral inferior donde aún se detecta una señal medible, aunque ya no tan evidente al ojo humano.

En resumen, el sistema basado en AgNPs-CTAB demostró ser altamente sensible para la detección de iones Cr^{6+} , mostrando una respuesta proporcional a la concentración y permitiendo la identificación tanto visual como instrumental de este metal a niveles bajos. agua.

Capítulo 4.

Conclusiones

Capítulo 4. Conclusiones

Los resultados obtenidos demuestran que las nanopartículas de plata (AgNPs) funcionalizadas con CTAB y ácido trimésico pueden actuar como sensores colorimétricos efectivos para la detección de iones metálicos en solución acuosa, particularmente de Hg^{2+} y Cr^{6+} . No obstante, la eficiencia del sistema depende de la optimización de parámetros clave. La técnica de ablación láser utilizada para la síntesis de las nanopartículas permitió obtener partículas esféricas de tamaño de alrededor de 20nm y bien dispersas, lo que favoreció su funcionalización.

Se observó que la sensibilidad del sistema está fuertemente influenciada por el tipo de funcionalizador utilizado y su concentración. El ácido trimésico a 0.1 mM es óptimo para el cromo y el mercurio, mientras que a 1 mM es más eficaz para el cobre y el hierro. Por su parte, el CTAB muestra la mejor respuesta para el cromo a 0.01 mM, para el mercurio a 0.1 mM, y para el cobre y el hierro a 1 mM. Esto evidencia la necesidad de un ajuste específico para cada metal objetivo.

Otro de los parámetros que modifica la detección del sistema propuesto es la adición del NaCl, esta es fundamental para la estabilidad coloidal de las AgNPs, pero un exceso puede causar su agregación y precipitación, lo que anula la detección. La cantidad de NaCl debe situarse entre 5 y 10 mg para el sistema con ácido trimésico, mientras que las cantidades varían para el sistema con CTAB, e incluso la ausencia de sal mejora la detección de hierro.

De manera similar, el pH fue un factor determinante. El sistema con ácido trimésico funciona mejor en un pH ligeramente ácido (4.2), mientras que el sistema con CTAB requiere un medio ácido (pH 2) para el cromo y un medio básico (pH 8) para el mercurio.

El sistema con CTAB demostró ser más sensible que el de ácido trimésico, alcanzando límites de detección más bajos para los metales. Específicamente, el sistema con CTAB puede detectar mercurio hasta 0.1 ppm y cromo hasta 0.05 ppm. En contraste, el sistema con ácido trimésico tiene un límite de detección de 0.2 ppm para el cromo y de 1 ppm para el cobre, mercurio y hierro. Esta diferencia sugiere que el sistema con CTAB es más adecuado para aplicaciones que requieren detectar concentraciones muy bajas de cromo y mercurio. Estos cambios fueron medibles por

espectroscopía UV-Vis, pero además lo suficientemente notorios a simple vista para el caso del Cr, lo que representa una ventaja para su aplicación práctica.

Así, se confirma la viabilidad de un sensor colorimétrico basado en AgNPs para metales pesados. Es importante mencionar que la máxima eficiencia solo se logra mediante una optimización específica y cuidadosa de las condiciones experimentales para cada metal, lo que permite aprovechar al máximo la sensibilidad única de cada sistema funcionalizado.

El uso de AgNPs funcionalizadas se posiciona como una alternativa simple, segura y económica para el monitoreo de metales pesados en agua. Su facilidad de uso y la posibilidad de detectar visualmente metales pesados sin necesidad de instrumental especializado las convierte en una herramienta útil para aplicaciones en campo y en situaciones donde se requiera una detección rápida de estos.

Referencias

1. Singh, A., Sharma, A., Verma, R.K., Chopade, R.L., Pandit, P.P., Nagar, V., Vinay Aseri, Choudhary, S.K., Awasthi, G., Awasthi, K.K. and Sankhla, M.S. (2022). Heavy Metal Contamination of Water and Their Toxic Effect on Living Organisms. *IntechOpen eBooks*. [online] doi:<https://doi.org/10.5772/intechopen.105075>.
2. Pabón, S., Benítez, R., Sarria, R.A. y Gallo, J.A. (2020). Contaminación del agua por metales pesados, métodos de análisis y tecnologías de remoción. Una revisión. *Entre Ciencia e Ingeniería*. Vol. 14, no. 27. páginas 9-18. DOI: <https://doi.org/10.31908/19098367.1734>
3. Rahman, Z., & Singh, V. P. (2019). The relative impact of toxic heavy metals (THMs) (arsenic (As), cadmium (Cd), chromium (Cr)(VI), mercury (Hg), and lead (Pb)) on the total environment: an overview. *Environmental Monitoring and Assessment*, 191(7). doi:10.1007/s10661-019-7528-7
4. Carbajal, H., Rivera, J., Aldama, C. & Mejía, E. (2022). Functionalization of Gold Nanoparticles for the Detection of Heavy Metals in Contaminated Water Samples in the Province of Tayacaja. *Journal of Ecological Engineering*, 23(9), pp.88–99. doi:<https://doi.org/10.12911/22998993/151745>.
5. Vonnie, J., Jing Ting, B., Rovina, K., Nasir, Wee, Y.K., & Huda, N. (2022). Natural and Engineered Nanomaterials for the Identification of Heavy Metal Ions—A Review. *Nanomaterials*, 12(15), pp.2665–2665. doi:<https://doi.org/10.3390/nano12152665>.
6. Li, Y., Yang, T., Chen, M. & Wang, J. (2020). Recent Advances in Nanomaterials for Analysis of Trace Heavy Metals. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 51(4), pp.353–372. doi:<https://doi.org/10.1080/10408347.2020.1736505>.
7. Priyadarshini, E. & Pradhan, N. (2017). Gold nanoparticles as efficient sensors in colorimetric detection of toxic metal ions: A review. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 238, pp.888–902. doi:<https://doi.org/10.1016/j.snb.2016.06.081>
8. Bijoy, S., Daimari, N. & Biswas, R. (2019). Functionalized silver nanoparticles as an effective medium towards trace determination of arsenic (III) in aqueous solution. *Results in Physics*, 12, pp.2061–2065. doi:<https://doi.org/10.1016/j.rinp.2019.02.044>.
9. Jorge Luis Gaibor Carpio 1 ID, Maria Daniela Gaibor Zumba 1 ID, Bryan Pérez Granda 1 ID. Amenaza silenciosa: la presencia de metales pesados por fuentes antropogénicas y naturales. Implicaciones para la salud pública: Una revisión narrativa. *Actas Médicas (Ecuador)* 2024;34(1):87-103 |

10. Odošić et al. (2019) Google Books. (2019). *Biosensors for Environmental Monitoring*. [online] Available at: https://books.google.com.mx/books?hl=es&lr=&id=zzf8DwAAQBAJ&oi=fnd&pg=PA139&ots=mVBCnYIq8X&sig=Eqjy8rQiqs9I1yjQk9h65Si-ZEk&redir_esc=y#v=onepage&q&f=false [Accessed 20 Mar. 2024].
11. Feoktistova Victorava, L. and Feoktistova Clark, Y. (2018). *El metabolismo del cobre. Sus consecuencias para la salud humana*. [online] Available at:

agosto 2018 | Volumen 16 | Numero 4 <http://scielo.sld.cu/pdf/ms/v16n4/ms13416.pdf>.
12. Tchounwou, P.B., Yedjou, C.G., Patlolla, A.K. and Sutton, D.J. (2012). Heavy Metal Toxicity and the Environment. *EXS*, [online] pp.133–164. doi:https://doi.org/10.1007/978-3-7643-8340-4_6.
13. Madiha Zaynab, Rashid Al-Yahyai, Ameen, A. and Li, S. (2021). *Health and environmental effects of Heavy metals*. [online] ResearchGate. Available at: https://www.researchgate.net/publication/355479130_Health_and_environmental_effects_of_Heavy_metals [Accessed 20 Mar. 2024].
14. Reyes, Y., Vergara, I., Torres, O.E., Díaz, M., y González, E. (2016). Contaminación por metales pesados: implicaciones en salud, ambiente y seguridad alimentaria. *Revista Ingeniería, Investigación y Desarrollo*. Vol. 16, no. 2, pp. 66-77.
15. Kosar, Mustafa, F.S., Omer, K.M., Hama, S., Rebaz Fayaq Hamarawf and Kaiwan Othman Rahman (2023). Heavy metal pollution in the aquatic environment: efficient and low-cost removal approaches to eliminate their toxicity: a review. *RSC advances*, [online] 13(26), pp.17595–17610. doi:<https://doi.org/10.1039/d3ra00723e>.
16. Zhang, P., Yang, M., Lan, J., Huang, Y., Zhang, J., Huang, S., Yang, Y. and Ru, J. (2023). Water Quality Degradation Due to Heavy Metal Contamination: Health Impacts and Eco-Friendly Approaches for Heavy Metal Remediation. *Toxics*, [online] 11(10), pp.828–828. doi:<https://doi.org/10.3390/toxics11100828>.
17. Skoog, D., West, D., Holler F.J. & Crouch, S. (2015). *Fundamentos de química analítica*. (9ª ed.) México: CENGAGE Learning
18. Merck (2016). *Espectroscopia atómica* Sigmaaldrich.com. [online] <https://www.sigmaaldrich.com/MX/es/applications/analytical-chemistry/atomic-spectroscopy>
19. Heinert, M., Grijalva, A. & Ponce, H. (2020). Plasma acoplado inductivamente en espectroscopia de emisión óptica (ICP-OES). *RECIMUNDO*. Vol.4,no.4, DOI: 10.26820/recimundo/4.(4).octubre.2020.4-12.
20. Nollet, L. & S.P de Gelder, L. (2014). *Handbook of Water Analysis*. USA: CRC Press pp. 403-407. Chapter 15 Heavy Metals, Major Metals, Trace Elements

21. FECYT (2009). Nanociencia y Nanotecnología. Entre la ciencia ficción del presente y la tecnología del future. <https://www.fecyt.es/es/publicacion/unidad-didactica-nanociencia-y-nanotecnologia-entre-la-ciencia-ficcion-del-presente-y-la>
22. Camacho-Elizondo, M., Batista-Menezes, D., Mora-Bolaños, R. and José Vega-Baudrit (2022). Estrategia de difusión de la nanotecnología: Enseñanza interdisciplinaria a profesores de educación primaria. [online] 36(1), pp.1–13. doi:<https://doi.org/10.15359/ru.36-1.3>.
23. Hsiao-Ping, Y.; & Enyi, J. (2020) Integrating Nanotechnology in the Science Curriculum for Elementary High-Ability Students in Taiwan: Evidenced-Based Lessons. *Roeper Review*, 42(1), 38-48. <https://doi.org/10.1080/02783193.2019.1690078>
24. Joudeh, N. and Linke, D. (2022). Nanoparticle classification, physicochemical properties, characterization, and applications: a comprehensive review for biologists. [online] 20(1). doi:<https://doi.org/10.1186/s12951-022-01477-8>.
25. Agnieszka Gajewicz, Bakhtiyor Rasulev, Dinadayalane, T.C., Piotr Urbaszek, Tomasz Puzyn, Leszczynska, D. and Leszczynski, J. (2012). Advancing risk assessment of engineered nanomaterials: Application of computational approaches. [online] 64(15), pp.1663–1693. doi:<https://doi.org/10.1016/j.addr.2012.05.014>.
26. Khan (2019) Nanoparticles: Properties, applications and toxicities <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1878535217300990>
27. Roduner, E. (2006). Size matters: why nanomaterials are different. [online] 35(7), pp.583–583. doi:<https://doi.org/10.1039/b502142c>.
28. Kanth,P- Verma, S. and Gour, N. (2020). Functionalized nanomaterials for biomedical and agriculture industries. [online] pp.231–265. doi:<https://doi.org/10.1016/b978-0-12-816787-8.00010-7>. <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/B9780128167878000107>
29. Asgari, S., Nader Nikkam and Parastoo Saniee (2022). Metallic Nanoparticles as promising tools to eradicate H. pylori: A comprehensive review on recent advancements. *Talanta Open*, [online] 6, pp.100129–100129. doi:<https://doi.org/10.1016/j.talo.2022.100129>.
30. Villatoro, G. (2019) ANÁLISIS ESPECTRAL DE NANOPARTÍCULAS PLASMÓNICAS USANDO MICROSCOPIA DE CAMPO OSCURO. INAOE
31. Feldheim, D. & Foss, C. (2002). Metal nanoparticles synthesis, characterization and applications. Marcel Dekker, INC. USA. <https://books.google.hk/books?id=u9tVYWfRcMC&printsec=copyright#v=onepage&q&f=false>

32. Hammond, J., Bhalla, N., Rafiee, S. and Estrela, P. (2014). Localized Surface Plasmon Resonance as a Biosensing Platform for Developing Countries. *Biosensors*, [online] 4(2), pp.172–188. doi:<https://doi.org/10.3390/bios4020172>.
33. Mayer, K. & Hafner, J. (2011). Localized Surface Plasmon Resonance Sensors. 1 American Chemical Society. *Chem. Rev.* 2011, 111, 6, 3828–3857 <https://sci-hub.se/downloads/2019-05-26/09/mayer2011.pdf>
34. Yu y Li, (2019). <https://www.nature.com/articles/s41524-019-0184-1>
35. Botasini, 2020. Botasini, S. (2020). Comparación del tamaño de nanopartículas de oro empleando diferentes técnicas y protocolos de medición. *INNOTEC*, (21 ene-jun), 10–24. <https://doi.org/10.26461/21.02>
36. Venkatesh et al., 2018
37. Dhumale V., Gangwar, R.& Pande, N. (2020). Importance of gold nanoparticles for detection of toxic heavy metal ions and vital role in biomedical applications. *Materials Research Innovations*. <https://doi.org/10.1080/14328917.2020.1825770>
38. Cornejo, L. (2015). *Resonancia del plasmón de la superficie (RPS)*. [online] *Nuevas Tecnologías y Materiales*. Available at: <https://nuevatecnologiasymateriales.com/resonancia-del-plasmon-de-la-superficie-rps-propiedades-optoelectronicas/> [Accessed 15 Jan. 2024].
39. Kusuma, F., Jacko Abiwaqash Harmonis, Rimadani Pratiwi and Aliya Nur Hasanah (2023). Gold Nanoparticle-Based Colorimetric Sensors: Properties and Application in Detection of Heavy Metals and Biological Molecules. *Sensors*, [online] 23(19), pp.8172–8172. doi:<https://doi.org/10.3390/s23198172>.
40. Alberti, G., Zanoni, C., Magnaghi, L.R. and Biesuz, R. (2021). Gold and Silver Nanoparticle-Based Colorimetric Sensors: New Trends and Applications. *Chemosensors*, [online] 9(11), p.305. doi:<https://doi.org/10.3390/chemosensors9110305>.
41. UPTC, 2023
42. Zenkina, 2019
43. Rawat, R.S. (2015). Dense Plasma Focus - From Alternative Fusion Source to Versatile High Energy Density Plasma Source for Plasma Nanotechnology. *Journal of Physics: Conference Series*, [online] 591, p.012021. doi:<https://doi.org/10.1088/1742-6596/591/1/012021>.
44. Habiba, K., Makarov, V., Weiner, B. and Morell, G. (2015). *Fabrication of Nanomaterials by Pulsed Laser Synthesis*. [online] Available at: <https://www.semanticscholar.org/paper/Fabrication-of-Nanomaterials-by-Pulsed-Laser-Habiba-Makarov/8abb5154206ea9a17c875792a166cb2bb1f58648> [Accessed 10 Apr. 2023].

45. Paramasivam, G., Palem, V.V., Sundaram, T., Sundaram, V., Kishore, S.C. and Bellucci, S. (2021). Nanomaterials: Synthesis and Applications in Theranostics. *Nanomaterials*, [online] 11(12), p.3228. Disponible en doi:<https://doi.org/10.3390/nano11123228>.
46. Harish et al., 2018
47. Anugop B., Sreenilayam, S.P., M. Kailasnath, Thomas, S. and Brabazon, D. (2022). Nanoparticle production via laser ablation synthesis in solution method and printed electronic application - A brief review. [online] 16, pp.100646–100646. doi:<https://doi.org/10.1016/j.rineng.2022.100646>.
48. Chaudhary, K., Haider, Z. and Ali, J. (2016). Laser-Induced Plasma and its Applications. [online] doi:<https://doi.org/10.5772/61784>.
49. Zhang, D., Gökce, B. and Barcikowski, S. (2017). Laser Synthesis and Processing of Colloids: Fundamentals and Applications. *Chemical Reviews*, 117(5), pp.3990–4103. doi:<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00468>
50. Rivera, J. y Olivas, A. (2020). *Estudio fotoacústico de nanopartículas de oro por ablación láser | Revista Tecnología en Marcha*. [online] Available at: https://revistas.tec.ac.cr/index.php/tec_marcha/article/view/5010/5500 [Accessed 19 Jul. 2023].
51. Amendola, V. and Meneghetti, M. (2009). Laser ablation synthesis in solution and size manipulation of noble metal nanoparticles. [online] 11(20), pp.3805–3805. doi:<https://doi.org/10.1039/b900654k>.
52. Zhang, D., Li, Z. and Sugioka, K. (2021). *Laser ablation in liquids for nanomaterial synthesis: diversities of targets and liquids*. [online] Journal of Physics: Photonics. Available at: <https://www.semanticscholar.org/paper/Laser-ablation-in-liquids-for-nanomaterial-of-and-Zhang-Li/89df83633c5b393a13312eebfc24f4fba8b8177> [Accessed 22 Jul. 2023].
53. Sadrolhosseini, A., Mohd Adzir Mahdi, Alizadeh, F. and Suraya Abdul Rashid (2019). Laser Ablation Technique for Synthesis of Metal Nanoparticle in Liquid. [online] doi:<https://doi.org/10.5772/intechopen.80374>.
54. Kanitz, A., Kalus, M.-R., Gurevich, E L. Ostendorf, A., Barcikowski, S. and Amans, D. (2019). Review on experimental and theoretical investigations of the early stage, femtoseconds to microseconds processes during laser ablation in liquid-phase for the synthesis of colloidal nanoparticles. 28(10), pp.103001–103001. doi:<https://doi.org/10.1088/1361-6595/ab3dbe>.
55. Taccogna, F. (2015). Nucleation and growth of nanoparticles in a plasma by laser ablation in liquid. [online] 81(5). doi:<https://doi.org/10.1017/s0022377815000793>

56. Fazio, E., Bilal Gökce, A. De Giacomo, Meneghetti, M., Compagnini, G., Tommasini, M., Waag, F., Lucotti, A., Zanchi, C., Paolo Maria Ossi, M. Dell'Aglio, D'Urso, L., Marcello Condorelli, Vittorio Scardaci, Biscaglia, F., Litti, L., Gobbo, M., Gallo, G., Santoro, M. and Trusso, S. (2020). Nanoparticles Engineering by Pulsed Laser Ablation in Liquids: Concepts and Applications. [online] 10(11), pp.2317–2317. doi:<https://doi.org/10.3390/nano10112317>.
57. Lee, S., Jayaraman Theerthagiri and Myong Yong Choi (2022). Time-resolved dynamics of laser-induced cavitation bubbles during production of Ni nanoparticles via pulsed laser ablation in different solvents and their electrocatalytic activity for determination of toxic nitroaromatics. [online] 427, pp.130970–130970. doi:<https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.130970>.
58. M. I. Fernández-Martín, M. A. Rubio-Hernández, A. M. Fernández-García (2022). Synthesis of metal nanoparticles by laser ablation: A review. *Nanomaterials*. Vol. 12, num. 2, pp.191.