



"El saber de mis hijos  
hará mi grandeza"

# UNIVERSIDAD DE SONORA

---

DIVISIÓN DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES  
DEPARTAMENTO DE INVESTIGACIÓN EN FÍSICA

## ESTUDIO DE NANOPARTÍCULAS DE COBRE Y POSIBLES APLICACIONES ÓPTICAS

T E S I S

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

Maestro en Ciencias (Física)

PRESENTA:

**Jesús Daniel Amador Martínez**

DIRECTOR:

José Manuel Cortez Valadez

Hermosillo, Sonora, 2021

# Universidad de Sonora

Repositorio Institucional UNISON



**"El saber de mis hijos  
hará mi grandeza"**



Excepto si se señala otra cosa, la licencia del ítem se describe como openAccess

*A la División de Ciencias exactas y Naturales, al Departamento de Investigación en Física y a la Universidad de Sonora, por la formación que me han dado y el apoyo brindado por mis padres, Yageidis, Fredy.  
Es gracias a ustedes que es posible el presente trabajo.  
En verdad, gracias.  
Con cariño, Amador.*

# Agradecimientos

---

Primero que todo a Dios por permitirme llevar a cabo la realización y culminación de esta tesis de Maestría.

Gracias a todas las personas que hicieron parte de este proyecto, no lo puedo decir que fue fácil, pero sí puedo afirmar que durante todo este proceso disfruté cada momento, cada investigación y cada cálculo realizado dentro de este trabajo. Fueron muchas las personas involucradas en la realización de este proyecto, es el caso de mis profesores el doctor Manuel Cortez y el doctor Ricardo Britto, a quienes les debo la mayor parte de la realización de este trabajo, le agradezco haberme permitido hacer parte de este proyecto, quienes me han enseñado a pensar, a tener mucha paciencia, pero además a confiar en mí y a entender que nada es en vano, por esto y muchas cosas más, le expreso mis más sinceros agradecimientos.

A mis padres quienes a diario me recordaban dedicarle horas de investigación al presente trabajo, y siempre estuvieron dispuestos a ayudarme con cualquier inconveniente, sin importar lo difícil que fuera. Sé que son las personas, aparte de mí, que se encuentran más felices con este logro. También, tengo presente lo orgullosos que están de verme salir adelante. Por todas esas cosas, muchas gracias.

A mis hermanas, a mis primos, a mis tíos.

A la Universidad de Sonora por ser mi Alma Mater durante mis estudios de Postgrado, agradezco a la División de Ciencias Exactas y Naturales, al Departamento de Investigación en Física, a CONACYT, así como también al grupo de Investigación en Física de Materiales de la Universidad de Sonora, en donde se desarrolló este trabajo, además, realizo un agradecimiento especial a la doctora Belem Gonzales y al laboratorio de Cristalografía y Geoquímica, del Departamento de Geología de la Universidad de Sonora por el desarrollo de las mediciones SEM. Este trabajo fue apoyado por el Proyecto A1-S-46242 de Ciencias Básicas (CONACYT).

Agradezco a mis amigos y compañeros de estudio, en especial a Jorge Rojas, Johan Vargas, al doctor Mario Flores, a todos, porque el estar presente brindando apoyo, cariño y comprensión, fue muy influyente a la hora de cambiar y mejorar mi forma y manera de actuar en mi trabajo.

Finalmente, agradezco mucho a todas las personas que de una u otra forma contribuyeron para que este sueño se hiciera realidad.

## Resumen

---

En el presente trabajo se propone la obtención de partículas de cobre por medio de la síntesis verde y por un método alternativo de aproximación de la síntesis verde. Dentro del método de síntesis verde para la estabilización de las nanopartículas, se consideraron las plantas *Bursera Microphylla* (torote) y *Jatropha Cordata* (papelillo), ya que estas presentan una alta composición de fitoquímicos que favorecen la estabilización de las nanopartículas. Se ha abordado el estudio de propiedades estructurales y morfológicas de las partículas obtenidas mediante técnicas microestructurales como: Microscopia electrónica de barrido (SEM) y microscopia electrónica de transmisión (TEM). Al realizar diferentes variaciones en parámetros específicos y sin usar componentes adicionales de reducción, se obtuvieron micropartículas de óxido de cobre con un tamaño en el orden de los 600 – 1000 nm. El estudio de composición elemental de energía dispersada de rayos x (EDS), permitió identificar los componentes que constituyen las partículas. Las muestras fueron analizadas por espectroscopia ultravioleta-visible o también conocida como absorción óptica, obteniendo una banda de absorción localizada en 275 nm, la cual es asociada a transiciones electrónicas en orbitales moleculares de partículas de óxido de cobre. Realizando variaciones en los parámetros específicos del método de síntesis, en diferentes regiones de la muestra encontramos nanopartículas de óxido de cobre, las cuales se evidenciaron en dos regiones predominantes con tamaños entre 2–5 nm y 10–15 nm, resultados que son soportados con la microscopia electrónica de transmisión. También, se realizó una aproximación al método de síntesis verde, el cual se llevó a cabo con la ayuda de la rongalita, grenetina y el extracto de las plantas *Bursera Microphylla* y *Jatropha Cordata*. Usando este método de aproximación, se determinó la presencia de nanopartículas de cobre al presentar la tonalidad marrón característica. Para estas partículas se analizó el espectro UV/Vis encontrando una banda de absorción centrada en 570 nm, atribuida a la resonancia del plasmón de superficie en nanopartículas de cobre en solución coloidal. La microscopia electrónica de transmisión mostró que predominaban nanopartículas de cobre con un tamaño entre los 15–20 nm. Complementariamente, se realizó la medición de la distancia interplanar sobre una nanopartícula en imágenes TEM de alta resolución para

corroborar la presencia de cobre en las nanopartículas. Por último, se analizó la capacidad de adsorción de las partículas en la superficie de la fibra óptica mediante SEM, estudio que permitirá canalizar los resultados obtenidos en diferentes aplicaciones ópticas.

# Abstract

---

The present work proposes obtaining copper particles by means of green synthesis and by an alternative approach to green synthesis. Within the green synthesis method for the stabilization of nanoparticles, the plants *Bursera Microphylla* and *Jatropha Cordata* were considered, since they present a high composition of phytochemicals that favor the stabilization of the nanoparticles. The study of structural and morphological properties of the particles obtained by microstructural techniques such as: Scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM) has been approached. By making different variations in specific parameters and without using additional reducing components, copper oxide microparticles with a size in the order of 600 – 1000 nm were obtained. The study of elemental composition of scattered energy of x-rays (EDS), allowed to identify the components that constitute the particles. The samples were analyzed by ultraviolet-visible spectroscopy or also known as optical absorption, obtaining an absorption band located at 275 nm, which is associated with electronic transitions in molecular orbitals of copper oxide particles. Making variations in the specific parameters of the synthesis method, in different regions of the sample we found copper oxide nanoparticles, which were evidenced in two predominant regions with sizes between 2–5 nm and 10–15 nm, results that are supported with transmission electron microscopy. Also, an approach was made to the green synthesis method, which was carried out with the help of rongalite, gelatin and the extract of the plants *Bursera Microphylla* and *Jatropha Cordata*. Using this approximation method, the presence of copper nanoparticles was determined by presenting the characteristic brown hue. For these particles, the UV / Vis spectrum was analyzed, finding an absorption band centered at 570nm, attributed to the resonance of the surface plasmon in copper nanoparticles in colloidal solution. Transmission electron microscopy showed that copper nanoparticles with a size around 15 – 20 nm were predominant. In addition, the measurement of the interplanar distance on a nanoparticle was carried out in high resolution TEM images to corroborate the presence of copper in the nanoparticles. Finally, the adsorption capacity of the particles on the surface of the optical fiber was analyzed by SEM.



This study will allow further testing of the results obtained in different optical applications.

# Índice general

---

Índice de figuras	XIII
Índice de tablas	XV
<b>1. Introducción</b>	<b>1</b>
<b>2. Antecedentes bibliográficos</b>	<b>3</b>
2.1. Breve historia de las nanopartículas . . . . .	3
2.2. Métodos de obtención de nanopartículas . . . . .	4
2.3. Método de síntesis verde . . . . .	6
2.4. Aplicaciones de las nanopartículas de cobre . . . . .	8
<b>3. Hipótesis, justificación y objetivos</b>	<b>10</b>
3.1. Hipótesis . . . . .	10
3.2. Justificación . . . . .	10
3.3. Objetivos . . . . .	11
3.3.1. Objetivo general . . . . .	11
3.3.2. Objetivos particulares . . . . .	11
<b>4. Materiales y métodos</b>	<b>12</b>
4.1. Materiales . . . . .	12
4.2. Metodología . . . . .	13
4.2.1. Síntesis verde . . . . .	13
4.2.2. Aproximación a la síntesis verde . . . . .	14
4.3. Técnicas de caracterización . . . . .	14
4.3.1. Absorción óptica (UV/Vis) . . . . .	14
4.3.2. Microscopía electrónica de barrido (SEM) . . . . .	16
4.3.3. Microscopía electrónica de transmisión (TEM) . . . . .	17
4.3.4. Espectroscopía RAMAN . . . . .	19

<b>5. Resultados y discusiones</b>	<b>22</b>
5.1. Absorción óptica (UV/Vis) . . . . .	22
5.2. Microscopía electrónica de barrido (SEM) . . . . .	32
5.3. Microscopía electrónica de Transmisión (TEM) . . . . .	38
5.3.1. Nanopartículas de óxido de cobre . . . . .	38
5.3.2. Nanopartículas metálicas de cobre . . . . .	39
5.4. Aplicaciones en fibras ópticas . . . . .	44
5.5. Aplicación SERS . . . . .	46
<b>6. Conclusiones</b>	<b>51</b>
<b>Referencias Bibliográficas</b>	<b>54</b>

## Índice de figuras

---

2.1.	Esquema representativo de los métodos de síntesis de nanopartículas.	6
2.2.	Algunas ventajas del método de síntesis verde.	7
4.1.	Esquema general de un espectrofotómetro.	15
4.2.	Espectrofotómetro UV/VIS.	16
4.3.	Diagrama del funcionamiento del microscopio electrónico de barrido.	16
4.4.	Microscopio electrónico de barrido Phenom Pro Desktop.	17
4.5.	Esquema de microscopio de transmisión.	18
4.6.	Microscopio electrónico de transmisión JEOL JEM-2010.	19
4.7.	Diagrama de nivel de energía mostrando los estados implicados en la señal de Raman. El grosor de la línea es proporcional a la intensidad de la señal de las diferentes transiciones (Raman).	20
4.8.	Espectrómetro Raman LabRAM HR Evolution.	21
5.1.	Espectro de absorción óptica de a) <i>Jatropha cordata</i> , b) <i>Bursera microphylla</i> y c) Nitrato de cobre.	24
5.2.	Espectro de absorción óptica de especies de cobre por síntesis verde empleando <i>Bursera microphylla</i> : a) Partículas de óxido de cobre y b) partículas de óxido de cobre y especies iónicas de cobre no reducidas.	26
5.3.	Espectro de absorción óptica de especies de cobre por síntesis verde empleando <i>Jatropha cordata</i> .	27
5.4.	Espectros de absorción óptica de los componentes precursores de la síntesis de nanopartículas metálicas de cobre: a) Rongalita, b) Grenetina.	29
5.5.	Cambio en las tonalidades del nitrato de cobre antes (a) y después (b) de agregar los agentes reductor y acomplejante propuestos en el método de aproximación de síntesis verde.	30
5.6.	Espectro de absorción óptica de nanopartículas de cobre obtenido por combinación de rongalita, grenetina y nitrato de cobre.	31

5.7. a) Micropartículas de óxido de cobre con morfología de tipo esférica, b) composición elemental sobre la partícula señalada en la figura 5.7a y c) Histograma del tamaño de partícula de la figura 5.7a. . . . .	34
5.8. Imagen SEM de nanopartículas de cobre obtenidas por aproximación de la síntesis verde: a) región aleatoria 1, b) región aleatoria 2. c) espectro de energía EDS sobre la partícula señalada en la figura 5.8a. . . . .	37
5.9. a) Imagen TEM de nanopartículas de óxido de cobre obtenidas por síntesis verde en una región aleatoria de la muestra. b) Histograma del tamaño de partícula correspondiente a la figura 5.9a. . . . .	39
5.10. a)-b) Imagen TEM de nanopartículas de cobre obtenidas por aproximación a la síntesis verde en dos regiones aleatorias de la muestra. c)-d) Histograma del tamaño de partícula correspondiente a las figuras 5.10a y 5.10b. e) Espectro EDS indicando la presencia de cobre. . . . .	42
5.11. Imagen de alta resolución para la identificación de la distancia interplanar característica en una nanopartícula metálica de cobre. . . . .	43
5.12. Imagen SEM de fibras ópticas posterior a la interacción con soluciones coloidales de nanopartículas de óxido de cobre (a) y nanopartículas de cobre (b), c) espectro EDS de la partícula en la figura 5.12a. . . . .	46
5.13. Representación del campo eléctrico inducido en las proximidades de una nanopartícula metálica con morfología esférica durante radiación incidente con frecuencia similar a la resonancia del plasmón de superficie. . . . .	48
5.14. Espectro Raman de los sistemas piridina (línea negra) y piridina-CuNP (línea roja) . . . . .	50

# Índice de tablas

---

5.1. Valores característicos de los parámetros de difracción y distancias interplanares para el cobre (PDF#04-0836). . . . .	44
--	----

# Introducción

---

El estudio de la nanociencia y de las nanoestructuras ha provocado grandes revoluciones tecnológicas recientes, adecuadas para que los científicos e ingenieros de diversas disciplinas encuentren objetos y aplicaciones de interés al diseñar equipos y componentes novedosos. Esto en una escala que proporciona herramientas y un desarrollo básico, con aplicaciones en física, química, biología, medicina, medio ambiente, óptica, electrónica y más [1-3].

Hoy en día, el estudio en materiales nanoestructurados o nanotecnología es un área de investigación teórica y experimental importante con un alto impacto en la comunidad científica. Existe una gran variedad de campos de aplicación de las nanopartículas, así como un amplio número de métodos para llevar a cabo la síntesis de estas. Un método de síntesis con un gran crecimiento en los últimos años es la síntesis verde ya que presenta una alta viabilidad para diversos estudios y tiene un bajo costo de producción, dado que, no utiliza infraestructura sofisticada. Además, cabe destacar que es amigable con el medio ambiente, debido a la sustitución de productos químicos por componentes de plantas o recursos naturales. Esto considerando que los extractos contienen fitocompuestos para sintetizar y estabilizar nanopartículas [4, 5]. Los extractos de plantas que contienen compuestos químicos como los polifenoles son importantes para la reducción de metales y la estabilización de diferentes nanopartículas metálicas. Adicionalmente, existen reportes donde algunas moléculas contenidas en extractos naturales como: glucosa, sacarosa, ácido ascórbico, almidones, vitaminas y proteínas han sido utilizados como agentes reductores en la síntesis de nanopartículas [6, 7]. Por lo tanto, la síntesis verde representa un método relativamente novedoso y favorable para el medio ambiente [8]. Adicionalmente, existen plantas que presentan propiedades medicinales y cuyo uso se extiende desde métodos curativos ancestrales [9, 10]. Las plantas *Jatropha cordata* (papelillo) y *Bursera microphylla* (torote) son consideradas plantas regionales con aplicaciones farmacológicas y propiedades

---

antioxidantes [11, 12]. Por lo tanto, un estudio sobre componentes de estas para su evaluación como agentes reductores y estabilizantes de nanopartículas puede ser desarrollado.

Por otro lado, las partículas de cobre (óxidos, clusters y nanopartículas metálicas) son atractivas por las propiedades físicas y químicas que presentan, incluso en regiones dimensionales micrométricas [13–15]. Cabe destacar el bajo costo relativo de los precursores de cobre, respecto a otros compuestos como oro, plata, platino, etc., que repercute posteriormente en el costo del producto o dispositivo final obtenido. Por su parte, las nanopartículas de cobre por métodos de síntesis verde han sido obtenidas por medio de extractos de plantas, fuentes animales y aproximaciones a la síntesis verde [16–19]. Existen otros casos donde algunos patógenos de plantas han sido utilizados para obtener nanopartículas de cobre a temperatura ambiente logrando tamaños que oscilan los 90 nm [20].

Por otro lado, las nanopartículas de cobre pueden ser estabilizadas sobre carbón, polímeros, esponjas, filtros y ampliar su rango de aplicación, desde dispositivos de sensado hasta tratamiento de aguas residuales. Adicionalmente, algunos autores mencionan una mayor estabilidad del cobre al mezclarse con polímeros, en relación con otros metales como la plata [21]. En este sentido, diversos sistemas nanoestructurados han sido utilizados en la mejora de dispositivos de detección química, sensado óptico, electroquímico, imagenología entre otros [22–24]. Existen reportes donde se estudia la adsorción de nanopartículas en la superficie o puntas de fibras ópticas para el sensado de cantidades físicas [25]. Con la incorporación de nanopartículas en las puntas de fibras ópticas se ha logrado obtener sensores SERS con sensado remoto [26]. Así como sensores de glucosa permitiendo la detección de moléculas individuales de glucosa con potenciales aplicaciones para la detección de glucosa en la sangre [27]. Regularmente, en este tipo de dispositivos la resonancia del plasmón de superficie en las nanopartículas son determinantes en la medición de los parámetros de estudio. En este sentido la utilización de técnicas espectroscopias como: UV/Vis, Raman, IR, entre otras., juegan un papel muy importante. Por lo tanto, el desarrollo de nuevos métodos que permitan la adsorción de nanopartículas estables en la superficie de fibras ópticas favorecerá el desarrollo de aplicaciones de sensado. Si consideramos métodos accesibles y de bajo costo que representen un escenario eco-amigable, estaremos aproximándonos a dispositivos asequibles para la comunidad científica y sociedad.



## Antecedentes bibliográficos

---

### 2.1. Breve historia de las nanopartículas

A lo largo de la historia hemos considerado las nanopartículas como un descubrimiento de una ciencia moderna, pero en realidad hay evidencia que estas fueron empleadas por artesanos desde la antigüedad en Mesopotamia para conseguir un efecto brillante o resplandeciente en la cerámica producida en la época [28]. La cerámica de la Edad Media y la producida en el Renacimiento también solían tener un brillo metálico parecido al generado por el oro o cobre. Este brillo era causado por una capa metálica que se obtenía al aplicar coloides de oro o cobre a cerámicas y cristales, sin tener el conocimiento del significado del término nanométrico [29]. Existe un ejemplo clásico de la presencia de las nanopartículas en la antigüedad. Es el caso de la copa de Lycurgus creado por los romanos en el siglo IV después de cristo, que posiblemente por accidente contiene nanopartículas metálicas, identificadas como nanopartículas de Oro y Plata [30]. No se conoce con exactitud el método o proceso con el que llevaron a cabo la realización de esta copa, también se especula que este no fuera contralado de manera clara por los artesanos, y probablemente fue encontrado por contaminación del vidrio con fibras de polvo molidas de oro y plata, lo que seguramente era constituido como una impureza [31]. Adicionalmente, en el continente americano alrededor del año 650-700 d.C. la cultura Maya utilizó nanopartículas en algunas de sus pinturas para lograr la tonalidad conocida como azul Maya. Algunos autores sugieren que esta tonalidad característica está relacionada con la presencia de sistemas de silicatos nanoestructurados [32]. Adicionalmente, estudios más específicos permitieron la identificación de un sustrato de silicato amorfo que contiene inclusiones de nanopartículas metálicas encapsuladas en el sustrato y nanopartículas de óxido en la superficie. Los autores consideran que esta tonalidad específica es ocasionada solo cuando ocurre este tipo de comportamiento estructural [33].

Por otro lado, fue hasta 1857 cuando se realizó el primer estudio de un material a escalas nanométricas hecho por Michael Faraday, el cual presentó un estudio de síntesis de nanopartículas y propiedades de coloides de oro [34]. Desde la fecha hasta la actualidad se han logrado grandes avances en los métodos de síntesis y aplicaciones de nanopartículas en los campos electrónicos, ópticos y biomédicos [35]. Se han desarrollado diversos métodos de síntesis físicos y químicos con la finalidad de diseñar su forma, dimensión, composición, y modificaciones de superficies con la intención de controlar su comportamiento frente a diferentes estímulos (radiación electromagnética, o radiactividad química, entre otras) [36]. Asimismo, se ha profundizado en la estructura electrónica en función del número de átomos que conforman las nanopartículas y su efecto en las propiedades del material.

## 2.2. Métodos de obtención de nanopartículas

La obtención de nanomateriales representa una creciente contribución en la producción de recursos científicos anualmente según Scopus. Los métodos de síntesis evolucionan año con año buscando proveer la mejor alternativa o propuesta para la estabilización de las nanopartículas y diversos compósitos. Existen diferentes métodos de obtención de nanopartículas, los cuales han favorecido el avance de la nanociencia, ya que con estos ha sido posible ampliar el campo de aplicaciones de las nanopartículas metálicas. Inicialmente se desarrollaron dos métodos de obtención de nanopartículas, que fueron los top-down y los bottom-up, los cuales generalmente se consideran métodos físicos y químicos, respectivamente. Entre los métodos top-down, se encuentra el método de pirolisis laser para sintetizar nanopartículas de una gran variedad de óxidos, no óxidos y compuestos ternarios. En este proceso, los productos condensables resultantes se generan a partir de reacciones químicas inducidas por láser en la interfaz y el flujo molecular de los reactivos en fase gaseosa / vapor. Es una de las primeras técnicas usadas para este campo de investigación y solía ser prometedora para generar NPs de un diámetro promedio que varía entre 5 y 60 nm [37]. Luego de ciertas investigaciones y diversas aplicaciones en 2002 se lleva a cabo la síntesis de nanopartículas por un método similar a la pirolisis laser, conocido como **pirólisis por aspersión de llama (FSP)**. Es un proceso de combustión de un solo paso en el que el precursor está en forma líquida, con una entalpía de combustión significativamente mayor (> 50% de la energía total de combustión), generalmente en un disolvente orgánico [38]. Es una de las técnicas más explotadas para la producción de NPs complejas y funcionales. Para la fabricación de NP, la pulve-

rización de precursores debe seguir los pasos secuenciales [37]. Adicionalmente, un método de síntesis robusto y energéticamente eficiente para generar NPs con diferentes formas y dimensionalidades es mediante el **molino de bolas de alta energía (HEBM)**. En este proceso, las bolas en movimiento transfieren su energía cinética al material molido, lo que genera como resultado la ruptura de sus enlaces químicos y de los materiales molidos en partículas más pequeñas [37]. En la literatura se reporta una serie de investigaciones donde este método ha sido utilizado para estudiar el efecto que tiene sobre la morfología, microestructura y microdureza de los compuestos producidos [39].

Por otro lado, los métodos bottom-up consideran el uso de compuestos moleculares regularmente en solución para generar las nanopartículas por medio de proceso de reducción de iones y nucleación de átomos. Entre los métodos bottom-up se encuentran el método de **condensación de gas inerte (IGC)**, este se considera uno de los métodos primitivos para la síntesis de NPs, el cual emplea gases inertes y un soporte de sustrato enfriado para la preparación de NPs [37]. Es un método muy eficiente que permite la obtención de partículas subnanoestructuradas con pocos o nulos residuos contaminantes. Sin embargo, se requiere equipo sofisticado para lograr dichos objetivos y la producción a escala es muy incosteable. Por otro lado, métodos de precipitación y evaporación de una sola gota han sido utilizados para la obtención de nanopartículas. El control adecuado en este tipo de métodos y los parámetros macroscópicos del proceso de síntesis pueden repercutir en las propiedades morfológicas de las partículas obtenidas. Estos parámetros implican el uso de alta gravedad, mezcla de impacto confinado, fluidos supercríticos, ondas ultrasónicas entre otros [40]. Otro método utilizado para la síntesis de nanopartículas considerado bottom-up es la **deposición electroquímica**. Esta se genera al utilizar un sustrato metálico con capacidad de conducción eléctrica al estar en contacto con una solución electrolítica que contiene el metal de interés, obteniendo nanopartículas sobre el sustrato [41]. Por último, el método de **reducción fotoquímica** es considerado en ocasiones como método de aproximación a la síntesis verde. Este tiene una aplicación especial y casi delimitado a la obtención de nanopartículas de plata [42]. Para su desarrollo es necesario considerar una fuente de radiación UV/Vis, que irradiará una solución precursora de iones de plata, en ocasiones esta solución es combinada con un agente reductor. El tiempo de radiación repercute en el tamaño de partícula esperado. Algunos métodos top-down y bottom-up se mencionan en la figura 2.1.

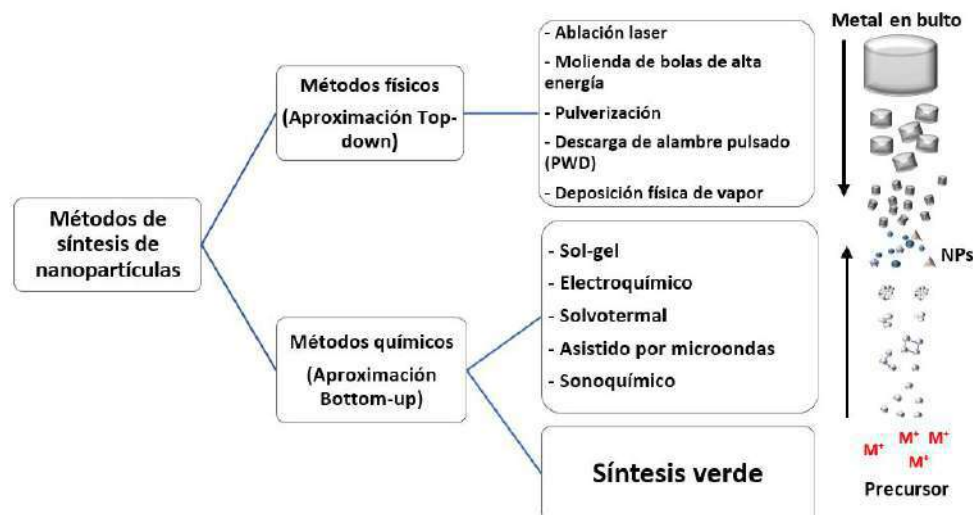


Figura 2.1: Esquema representativo de los métodos de síntesis de nanopartículas.

## 2.3. Método de síntesis verde

Uno de los métodos que ha revolucionado el estudio de estas nanopartículas, es el método de síntesis verde, el cual se basa en el uso de componentes de plantas o recursos naturales como sustancias reductoras y estabilizadoras para la obtención de nanopartículas metálicas. Permitiendo con esto reemplazar en ocasiones compuestos tóxicos por fitocompuestos, favoreciendo la biocompatibilidad en diversas aplicaciones de interés. En este sentido, la síntesis verde contribuye a la disminución de residuos perjudiciales al ambiente. Por lo tanto, es de nuestro interés la utilización de métodos de síntesis verde y aproximación a los mismos para la obtención de nanomateriales. La síntesis verde se puede definir como un método químico donde las nanopartículas son sintetizadas con ayuda de recursos naturales. El método se realiza regularmente en solución acuosa partiendo de un precursor de los iones metálicos como: nitrato de cobre, nitrato de plata, ácido cloroáurico, etc. Así como un componente natural que actuará como agente reductor. Adicional a esto se puede complementar con agitación magnética y tratamiento térmico; parámetros macroscópicos que permiten en ocasiones controlar el tamaño de partícula. Dentro de la síntesis verde se han utilizado una gran cantidad de extractos de plantas, hongos, frutas, bacterias, incluso organismos patógenos [43–45]. Entre los extractos más estudiados para la síntesis de nanopartículas se encuentran: *Aloe vera*, *Allium sativum*, el jugo de *Citrus sinen-*

*sis*, *Camellia sinensis*, *Ginkgo biloba*. La comunidad científica ha buscado nuevas propiedades en la gran variedad de plantas que existen actualmente, debido a esto, en la literatura se encuentra el estudio de nuevas plantas que son evaluadas para su eficiencia como agentes reductores y estabilizantes de nanopartículas. Tal es el caso de extractos como: *Phylla dulcis*, *Deverra tortuosa*, *Chromolaena odorata*, *Caesalpinia pulcherrima*, entre otros [46–50]. Los fitocompuestos responsables para la síntesis de nanopartículas incluyen biomoléculas tales como: algunos carbohidratos, enzimas, proteínas entre otros. Existen reportes que han evaluado individualmente a la glucosa, ácido ascórbico, almidones, flavonoides, polifenoles, quercetina y glutatión [6, 7, 51, 52]. Otros resultados asocian la capacidad de reducción de iones metálicos de ciertas moléculas a la presencia de ácidos carboxílicos [53]. Regularmente, los métodos de síntesis verde se realizan a temperatura ambiente o entre los 50 – 90°C. Esto debido a que a temperaturas superiores pueden existir modificaciones importantes en sus fitocompuestos.

Adicionalmente, algunas de las ventajas del método de síntesis verde son: el reemplazo de reactivos químicos que en ocasiones son de alta toxicidad, el bajo costo al incluir recursos naturales y accesibles, así como el no requerimiento de equipo sofisticado ni procesos experimentales complejos. Estas ventajas se resumen en la figura 2.2.



**Figura 2.2:** Algunas ventajas del método de síntesis verde.

Los métodos de aproximación a la síntesis verde en la obtención de nanoestructuras se consideran como aquellos métodos químicos que utilizan algunos compuestos sintéticos de baja o nula toxicidad, que para algunas aplicaciones resultan biocompatibles. Regularmente, este tipo de compuestos realizan las funciones de reducción y estabilización de nanopartículas, algunos son utilizados como alimento. Tal es el caso de productos procesados como el azúcar, almidón, rongalita, grenetina, lípidos, ácidos y otras proteínas [54–56]. Este tipo de métodos en ocasiones permiten tener un mejor control del sistema nanoestructurado con una menor cantidad de residuos. Así como controlar el componente indicado para el proceso de reducción-estabilización y agregar la cantidad precisa requerida para llegar a modificar propiedades morfológicas de las nanopartículas.

## 2.4. Aplicaciones de las nanopartículas de cobre

Dentro del campo de estudio de la nanotecnología encontramos las nanoestructuras metálicas. Estos nanomateriales presentan propiedades muy interesantes, como es el caso del ensamblado modular, el cual permite explotar de manera detallada sus propiedades únicas, lo que abre paso a nuevas aplicaciones en catálisis, electrónica, fotónica, magnetismo, biotecnología, así como sensado químico y biológico [57, 58]. Muchas de las cuales pueden ser adecuadas al realizar un simple cambio en su morfología, o la funcionalización de la superficie de la nanopartícula, sin cambiar la composición química del material. Dichas propiedades las hacen candidatas a innumerables aplicaciones en todos los campos de la tecnología. Complementariamente, las nanopartículas de cobre han ocupado un lugar especial en las aplicaciones de las nanopartículas metálicas y bimetálicas, ya que se han implementado para diferentes campos de aplicaciones. Estas han tenido influencias en los nanocompuestos de polímeros, con activación bacteriana [59]. También, han tenido aplicaciones importantes en la evaluación de las propiedades antimicrobianas frente al *Spectrooccus mutans* y así como en diversos campos de investigación como la física, química, medicina, etc [60].

Por otra parte, recientes avances en las aplicaciones de las nanopartículas metálicas ha sido en las fibras ópticas. Donde se han utilizado para estudiar las propiedades ópticas de las NPs plasmónicas depositadas en fibras, con ayudas de campos electromagnéticos [61]. De igual manera, han sido utilizadas para el diseño de sensores fotónicos para la monitorización de gases peligrosos y para la fabricación y diseño de diversas fibras ópticas que contienen nanopartículas metálicas tales como el oro, y conversión de frecuencias de resonadores de micras de anillo [62, 63]. Adicionalmente, algunas películas delgadas de cobre han sido

utilizadas para recubrir la superficie de fibras ópticas con aplicaciones de sensado en rejillas de Bragg de fibra inclinada [64]. Otros resultados indican la obtención de sensores basados en la resonancia del plasmón de superficie (LSPR) de las nanopartículas de cobre localizadas sobre la superficie de la fibra. Desarrollando una dependencia entre el índice de refracción y la longitud de onda del LSPR al desplazarse hacia longitudes de onda más largas a medida que aumenta el índice de refracción [65].

## Hipótesis, justificación y objetivos

---

### 3.1. Hipótesis

Las nanopartículas de cobre pueden ser obtenidas por medio de aproximaciones de la síntesis verde. Las biomoléculas contenidas en el extracto de las plantas propuestas favorecen la obtención y estabilización de especies de cobre. Las nanopartículas de cobre poseen propiedades de resonancia del plasmón de superficie y presentan el efecto SERS sobre la molécula piridina. Las partículas de cobre coloidales presentan propiedades de adsorción en fibras ópticas que las hace viables para posibles aplicaciones.

### 3.2. Justificación

Las partículas de cobre (clústers, óxidos y nanopartículas) presentan un escenario adecuado para el estudio del comportamiento vibracional, óptico, así como la dependencia de estos dos fenómenos en el estudio del efecto SERS. La obtención de este tipo de especies por síntesis verde proporciona un acceso viable que nos brinda la posibilidad de estudiar estos sistemas y comprender los mecanismos que contribuyen en el sensado de magnitudes físicas. La utilización de métodos verdes al representar un costo relativamente bajo en la obtención de estos materiales muestra un balance favorable en el desarrollo de dispositivos para aplicaciones de sensado.



## 3.3. Objetivos

### 3.3.1. Objetivo general

Estudiar las propiedades ópticas, estructurales y vibracionales de nanopartículas y especies de cobre obtenidas empleando métodos acordes a la química verde.

### 3.3.2. Objetivos particulares

- Sintetizar nanopartículas de óxido de cobre empleando los extractos de las plantas *Jatropha Cordata* y *Bursera microphylla*.
- Sintetizar nanopartículas de cobre empleando una aproximación a la síntesis verde.
- Determinar parámetros macroscópicos ideales en el método de síntesis para la obtención de nanopartículas estables.
- Analizar las bandas de absorción y correlacionarlas con las características estructurales de las partículas.
- Estudiar el efecto SERS sobre la molécula piridina.
- Adsorber partículas de óxido de cobre sobre la superficie de fibras ópticas.

## Materiales y métodos

---

En este capítulo se describirán los materiales y metodología utilizados en el estudio de nanopartículas de cobre obtenidas mediante síntesis verde empleando dos extractos de plantas de la región para el proceso de síntesis, las cuales serán detalladas a continuación, además se describe el proceso de las posibles aplicaciones con fibras ópticas. Así como también las técnicas de caracterización utilizadas para analizar estas nanopartículas, como son: absorción óptica UV/Vis, Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM), Espectroscopía Raman y Efecto SERS.

### 4.1. Materiales

Se utilizó nitrato de cobre ( $Cu(NO_3)_2$ ) como sustancia precursora de iones de *Cu*, así como también se usaron las plantas *Bursera Microphylla* y *Jatropha Cordata* como agente reductor de las nanopartículas; también conocidas comúnmente como torote y papelillo, respectivamente. Complementariamente, se utilizó el método de aproximación a la síntesis verde que involucra el uso de rongalita y grenetina como un estabilizante para las nanopartículas sintetizadas, y agua desionizada como disolvente.

Las plantas utilizadas en esta investigación para el proceso de síntesis presentan una composición química de interés para ser empleadas como agentes reductores de la solución. La planta conocida como papelillo (*Jatropha Cordata*) está adaptada a condiciones climáticas extremas y es ampliamente utilizada en la medicina tradicional, además, estudios muestran que el extracto de tallo es rico en ácidos fenólicos y el extracto de hojas presenta una gran composición de flavonoides y tiene una gran capacidad antioxidante [11]. Por otro lado, el torote (*Bursera*

*Microphylla*) ha sido usada para la medicina tradicional mexicana para el tratamiento de diversas enfermedades. Los fitoquímicos más representativos presentes en esta planta son los terpenoides y los lignanos, los cuales, son importantes por sus propiedades antioxidantes, apoptóticas, anticancerígenas, antiinflamatorias, antibacterianas, antivirales, antifúngicas y antiprotozoarias [66]. En el caso de los extractos de plantas empleados para obtener la síntesis de partículas de óxido de cobre no existen reportes en la literatura. De igual forma para estudios acerca de la síntesis de nanopartículas de cobre por medio de combinación de rongalita y grenetina no se encontraron reportes en la literatura.

## 4.2. Metodología

Es relevante resaltar la importancia de algunos componentes para llevar a cabo nuestro proceso de síntesis. El papel que juegan las plantas es el de agente reductor de las nanopartículas, ya que, ellas por si solas no cuentan con la presencia de iones de  $Cu$ , para ser una sustancia precursora y reductora a la vez, por lo que es necesario la presencia del Nitrato de cobre, para así tener iones de  $Cu$  en la solución. Estas plantas son propias de la región, además, presentan propiedades medicinales y son usadas para diferentes fines, por tal razón, son de gran interés para actuar como agentes reductoras de la muestra. Por otro lado, la Rongalita y Grenetina en el proceso de aproximación a la síntesis verde, son empleados como agente reductor y estabilizante, respectivamente. Esto debido a que mediante los extractos propuestos, el tiempo de estabilidad de las nanopartículas de cobre es muy inconveniente.

### 4.2.1. Síntesis verde

Luego de realizar varias pruebas y obtener algunos errores, el proceso empleado para la búsqueda de la obtención de nanopartículas de cobre fue el siguiente: Se preparó el extracto con 10g de corteza de *Bursera Microphylla* depositados en 100 ml de agua desionizada, para obtener una cantidad suficiente de extracto, ya que se debe realizar diferentes muestras y es necesario tener una buena cantidad de extracto. A  $75^{\circ}C$  con agitación magnética, durante un tiempo de 60 minutos. El extracto fue filtrado y se mantuvo a temperatura ambiente. Para conseguir el extracto de *Jatropha Cordata* se realizó el mismo procedimiento. Se preparó la solución de 50 ml de  $Cu(NO_3)_2$  al 0.01M, a temperatura ambiente.

En vasos de precipitado de 20 ml se depositaron 4 gotas de extracto, se agre-

garon algunos mililitros de nitrato en cantidad variable para cada prueba y a continuación se agregó agua desionizada hasta completar 15 *ml* de la solución. Posterior a esto se varió la proporción del nitrato de cobre, desde 1 : 1 hasta 1 : 5, 1 : 25, 1 : 50, 1 : 75 extracto:nitrato. La solución fue puesta con agitación magnética a temperatura de 65°C. El mismo procedimiento se realizó con los extractos de las dos plantas.

### 4.2.2. Aproximación a la síntesis verde

Por último, se realizaron síntesis tomando 10 *ml* de solución de nitrato de cobre al 0.05 molar, 1 *ml* de solución de grenetina al 0.5 molar (preparada a un 2% con respecto al agua) y 1 *ml* de solución de rongalita al 0.5 molar. Todo en agitación magnética durante 5 minutos a una temperatura de 90°C. Para este caso se utilizaron dos componentes que tienen capacidad reductora y acomplejante, la rongalita y grenetina, respectivamente. La primera utilizada como cosmético Rongalita ( $Na^+HOCH_2SO_2^-$ ) y la segunda, grenetina, que es un biopolímero constituido por una gran variedad de proteínas, sales minerales y agua, utilizado en una amplia gama de alimentos y en la industria farmacéutica. Cabe destacar, que los valores de temperatura, tiempos de agitación y concentración, son los más usados y comunes para la realización de síntesis de nanopartículas.

Todas las muestras obtenidas en el laboratorio, se les realizó una serie de estudios de caracterización, para identificar y clasificar los resultados obtenidos, a continuación, vamos a ver las técnicas que se utilizaron para estudiar estas muestras.

## 4.3. Técnicas de caracterización

### 4.3.1. Absorción óptica (UV/Vis)

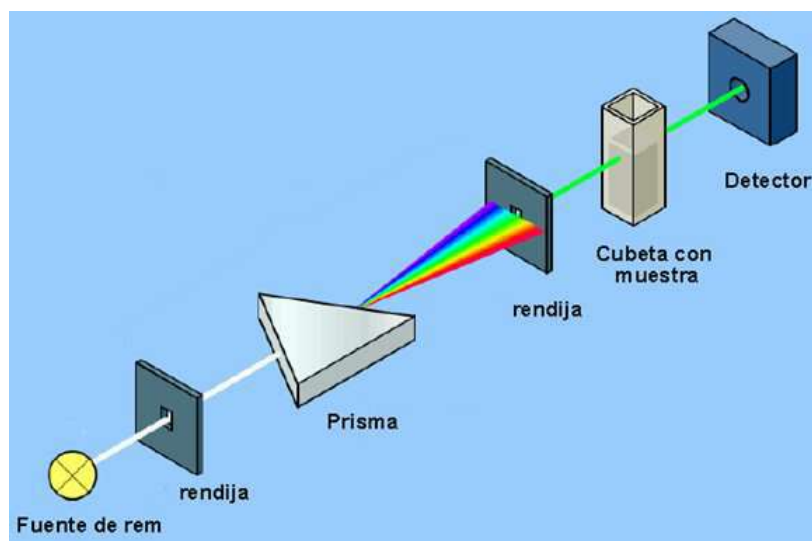
La espectroscopia óptica ultravioleta-visible (UV/Vis) es una técnica no destructiva, más accesible y que nos ayuda a tener una mejor descripción de las propiedades dimensionales de las nanopartículas, además, la espectrometría UV/Vis o también conocida como espectrofotometría UV/Vis involucra la espectroscopia de fotones en la región de radiación ultravioleta-visible [67].

Esta técnica de caracterización de materiales nanoestructurados es de mucha importancia debido al cambio de las propiedades ópticas que presentan estos ma-

teriales con relación al material en bulto. Las diferencias pueden ser detectadas con el corrimiento de las posiciones de las bandas de absorción óptica (cuando estas sean detectadas), esto se debe al confinamiento cuántico por parte del sistema al encontrarse en escala nanométrica (este confinamiento, suele presentarse en nanopartículas con dimensiones de  $1 - 10 \text{ nm}$ ) [68].

Entre las propiedades de las nanopartículas metálicas se destaca la aparición de plasmones superficiales, cuya naturaleza es una consecuencia directa del pequeño tamaño de las nanopartículas. Estos plasmones absorben un valor de energía característico para cada tipo de metal, y cuando el material se encuentra en forma de nanopartícula, este valor de absorción se desplaza hacia menores longitudes de onda, es decir, sus resultados de comportamiento son completamente diferentes que del metal en bulto [69, 70].

El esquema general de un espectrofotómetro de UV/Vis consta de una fuente de luz que emite un haz con longitudes de onda regularmente entre  $200 - 800 \text{ nm}$ . Este haz pasa a través de un prisma de vidrio o conocido comúnmente como divisor de haz, que descompone la luz blanca en sus diferentes frecuencias. Una segunda rendija selecciona una de las frecuencias que incidirá sobre la cubeta que contiene la muestra. Al conjunto del divisor de haz y segunda rendija se la denomina monocromador. Una vez el rayo monocromático incide sobre la muestra puede ocurrir que esta absorba, refleje, lo cual es evidenciado en el detector, en la figura 4.1 se muestra gráficamente lo descrito anteriormente.



**Figura 4.1:** Esquema general de un espectrofotómetro.

Fue empleado el Espectrofotómetro UV/Vis, Modelo Lambda 19, Numero de Serie 065174 (figura 4.2), para estudiar los espectros de absorción de las soluciones obtenidas, ubicado en el edificio 3M Laboratorio de Estado Sólido del Departamento de Investigación en Física de la Universidad de Sonora.



Figura 4.2: Espectrofotómetro UV/VIS.

#### 4.3.2. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La microscopía electrónica de barrido (SEM) es una técnica muy versátil para el estudio y análisis morfológico de las estructuras a niveles microscópicos, teniendo como ventaja y una de sus principales características que es posible observar muestras incluso en tres dimensiones [71].

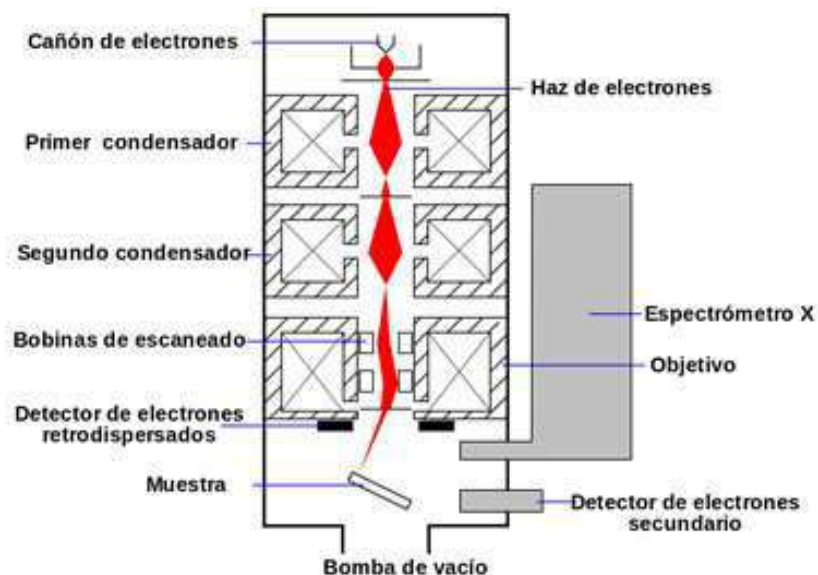


Figura 4.3: Diagrama del funcionamiento del microscopio electrónico de barrido.

En la figura 4.3 podemos observar los componentes internos de un microscopio electrónico de barrido, el cual consta de cañón de electrones y dos o más lentes electromagnéticas que operan en vacío. Cuando los electrones son disparados por este cañón estos pasan por varias lentes condensadoras las cuales ajustarán los electrones para enfocarlos en un punto [71].

Las principales utilidades del SEM son la alta resolución ( $100\text{\AA}$ ), la gran profundidad de campo que le da apariencia tridimensional a las imágenes y la sencilla preparación de las muestras. Este microscopio es uno de los más utilizados en la actualidad como herramienta capaz de observar materiales nanoestructurados permitiendo la observación y caracterización superficial de materiales inorgánicos y orgánicos, proporcionando información morfológica del material analizado.



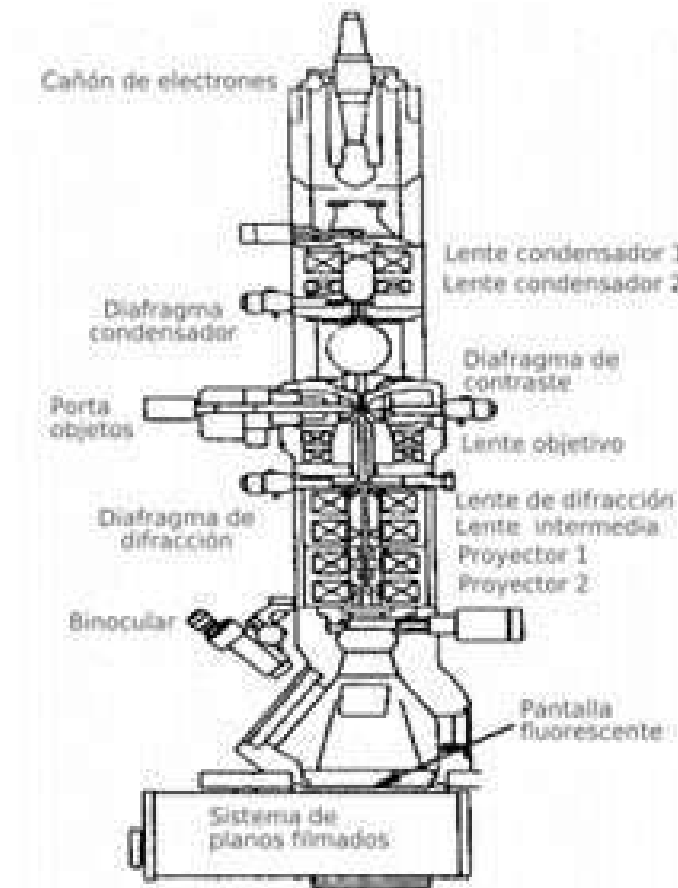
**Figura 4.4:** Microscopio electrónico de barrido Phenom Pro Desktop.

El Microscopio Electrónico de Barrido Desktop SEM, Modelo Phenom Pro Desktop SEM (Figura 4.4) fue empleado para obtener micrografías de las partículas, este se encuentra ubicado en el edificio 3P en los Laboratorios del Departamento de Geología de la Universidad de Sonora.

### 4.3.3. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

La microscopía electrónica de transmisión es una de las herramientas más utilizadas en las ciencias aplicadas, las cuales utilizan el conocimiento científico en pro de resolver problemas prácticos. Por sus características, es una herramienta importante para la caracterización estructural de materiales nanoestructurados, de los cuales se puede obtener no solo información morfológica, sino también cristalográfica y de composición química con la ayuda de aditamentos [72].

En la figura 4.5 se observa un esquema de un microscopio electrónico de transmisión, en la cual se muestran los componentes básicos de la misma; radica en un



**Figura 4.5:** Esquema de microscopio de transmisión.

haz de electrones incidentes, los cuales pueden ser dispersados elástica e inelásticamente; que traspasan el espécimen observado, y la ultraestructura, sin ocasionar algún tipo de desvío en su trayectoria, posteriormente la información suministrada a partir de esto es aprehendida en una pantalla fluorescente con propiedades de emisión de luz, localizada en la parte inferior de la columna. No obstante: se obtendrá una representación precisa del material consecuente del proceso ocasionado, un diagrama de difracción a partir del análisis de la distribución espacial de los electrones dispersados elásticamente, y una obtención de la imagen directa del material por análisis de electrones transmitidos no dispersados.





**Figura 4.6:** Microscopio electrónico de transmisión JEOL JEM-2010.

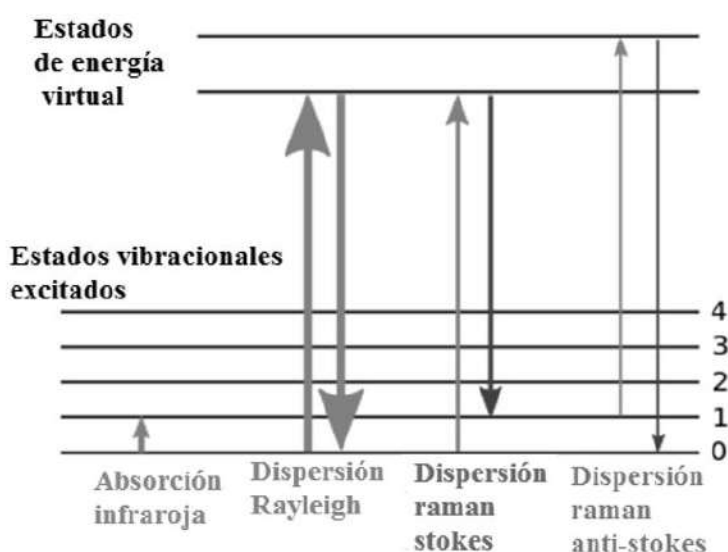
Se utilizó un Microscopio Electrónico de Transmisión (TEM), Modelo JEOL JEM-2010 (figura 4.6), ubicado en la Unidad de Nano-caracterización del Centro de Nanociencias y Nanotecnología de la Universidad Nacional Autónoma de México (CNyN-UNAM), en la ciudad de Ensenada, Baja California.

#### 4.3.4. Espectroscopía RAMAN

Chandrasekhara Venkata Raman, ganador del premio nobel en física en 1930, fue un físico indio al cuál se le otorgó el descubrimiento del efecto Raman, que radica en un fenómeno de dispersión de luz de manera que estudia la frecuencia de los fotones incidentes y dispersados y permite el estudio vibracional.

La espectroscopia Raman permite determinar modos vibracionales característicos de diversas estructuras. A menudo se utiliza para analizar la presencia de ciertos compuestos o grupos funcionales en diversas muestras y matrices. Al considerarse esta como una técnica no destructiva puede tener aplicaciones en medios biológicos y tejidos vivos para estudiar modos vibracionales que a su vez son asociados al comportamiento estructural y composicional del sistema de estudio. Es

una de las técnicas espectroscópicas que permite analizar la muestra en estado sólido, líquido y bajo aditamentos especiales se pueden analizar sistemas en estado gaseoso. En el estudio de sistemas nanoestructurados la espectroscopia Raman ha permitido la detección de bandas Raman asociadas a materiales que presentan un comportamiento diferente al material en bulto. Sin embargo, se presenta polémica con respecto a los efectos que tiene la variación en el tamaño de la partícula sobre los modos de los fonones y en la interacción electrón-fonón [73].



**Figura 4.7:** Diagrama de nivel de energía mostrando los estados implicados en la señal de Raman. El grosor de la línea es proporcional a la intensidad de la señal de las diferentes transiciones (Raman).

En la figura 4.7 se aprecia un diagrama de niveles de energía, donde se muestra los estados implicados en la señal Raman. Inicialmente el efecto Raman se produce cuando un fotón incide sobre una molécula e interacciona con la nube de electrones de los enlaces de esa molécula. El fotón incidente excita la molécula a un estado virtual y si este se relaja hasta su estado base, es conocido como dispersión Rayleigh. En el efecto Raman espontáneo, la molécula es excitada desde el estado fundamental a un estado de energía virtual y se relaja a un estado vibracional excitado, lo que genera la llamada dispersión Raman Stokes. Si la molécula ya estaba en un estado vibracional excitado, la dispersión Raman se denomina dispersión Raman anti-Stokes [74].

No obstante, los estudios de Raman involucrados en los nanomateriales son de gran significancia puesto que, se logra la adquisición de información pertinente de los modos vibracionales, por consiguiente, los efectos del tamaño finito de las nanopartículas. Esto es debido a que los modos de superficie se vuelven importantes al tiempo que la partícula disminuye, y eso ocurre puesto que se presenta una correlación entre la superficie y el volumen, con lo que se puede concluir que las nuevas bandas pueden ser observadas. La dependencia de las bandas Raman en sistemas nanoestructurados también se ha estudiado en *MgO*, *ZnO*, *CdS*, y otras partículas [75].



**Figura 4.8:** Espectrómetro Raman LabRAM HR Evolution.

Se utilizó el espectrómetro modelo LabRAM HR Evolution (figura 3.7) con una longitud de 532 nm. Este se encuentra ubicado en El Centro Nacional de Metrología (CENAM), en la ciudad de Santiago de Querétaro, Querétaro.

## Resultados y discusiones

---

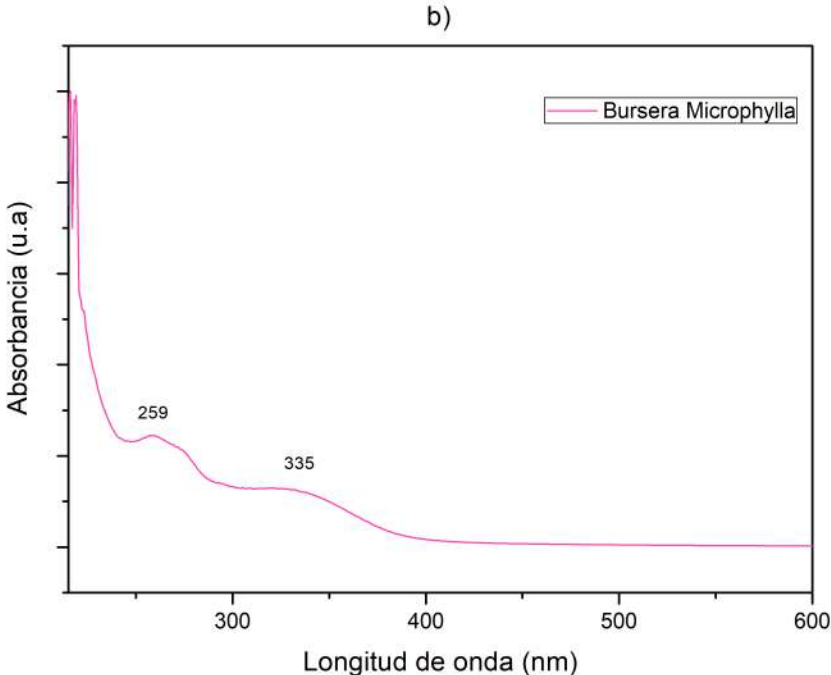
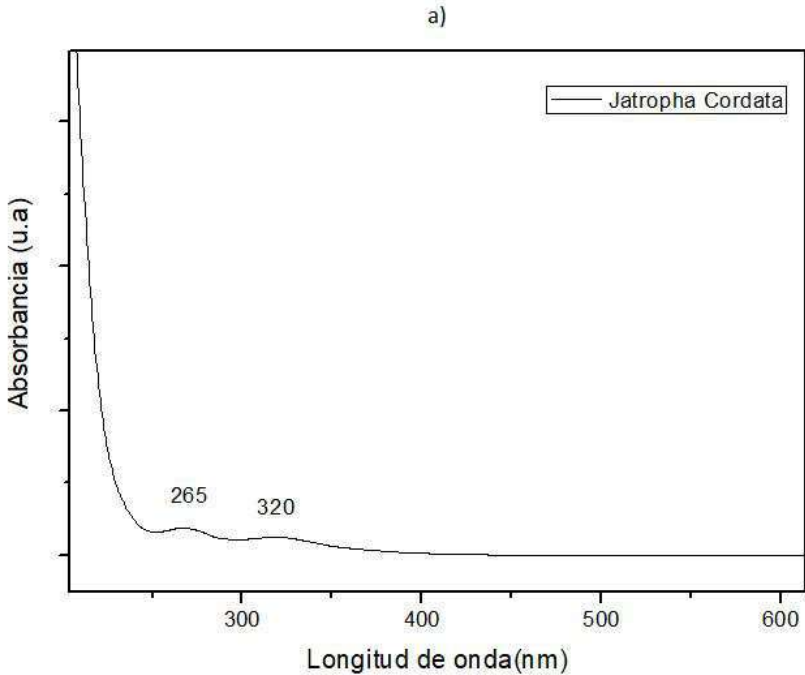
En esta sección se muestran los alcances de la presente investigación abordando principalmente equipos de caracterización estructural, morfológica y óptica. Abordando aspectos que resultan relevantes para el estudio de la ciencia de materiales en los materiales obtenidos por los métodos de síntesis propuestos.

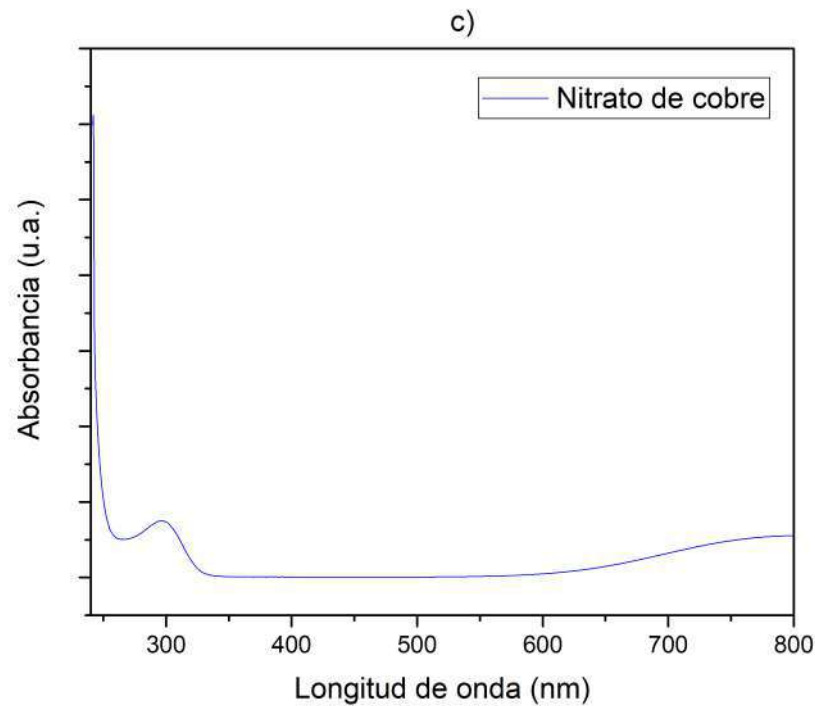
Para la obtención de nanoestructuras se propusieron dos métodos, uno catalogado como síntesis verde que incluye la utilización de los extractos de las plantas *Jatropha cordata* (papelillo) *Bursera microphylla* (torote) y el otro de aproximación a la síntesis verde que considera la incorporación de rongalita como agente reductor-estabilizador. Así como grenetina, un biopolímero que tiene la capacidad de agente acomplejante. Ambos métodos resultan atractivos y dignos de investigación para el análisis de partículas de cobre.

### 5.1. Absorción óptica (UV/Vis)

El espectro de absorción UV/Vis se considera una de las regiones del espectro electromagnético indispensables para la identificación de nanoestructuras metálicas, óxidos, semiconductores, entre otros de manera accesible [67]. El comportamiento de las bandas de absorción, intensidad, anchura, corrimientos, etc., a menudo permiten una asociación y correspondencia con las propiedades estructurales de los nanomateriales.

Inicialmente se estudió el espectro de absorción de las sustancias importantes en el proceso de síntesis de nanopartículas, para así tener una fácil comparación y discusión de los cambios presentados en este espectro en la solución coloidal final.



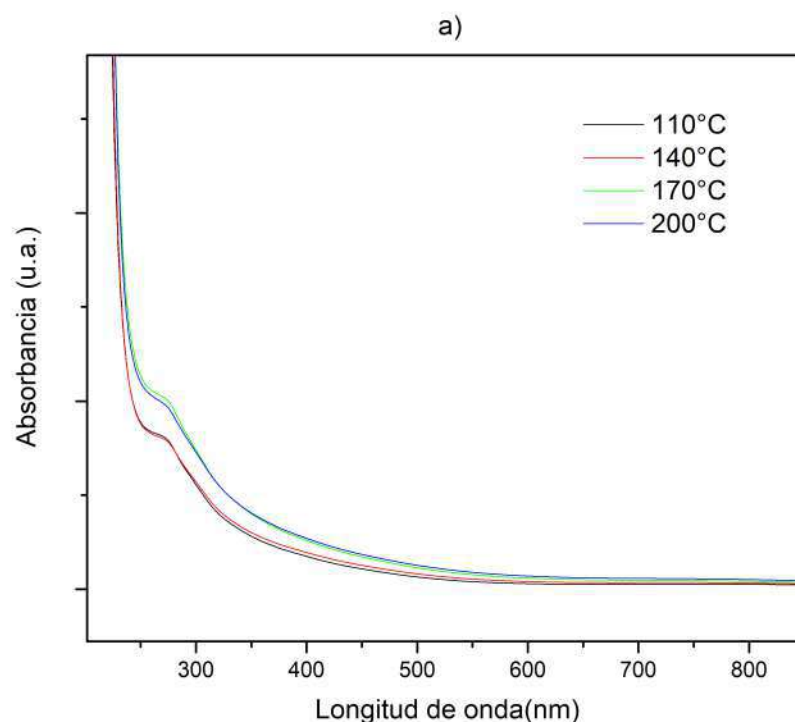


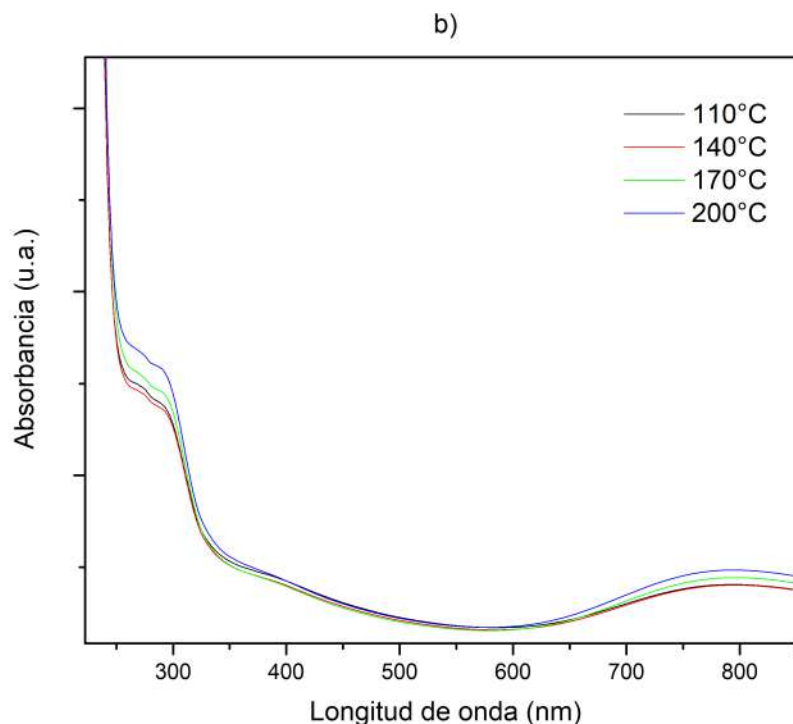
**Figura 5.1:** Espectro de absorción óptica de a) *Jatropha cordata*, b) *Bursera microphylla* y c) Nitrato de cobre.

En la figura 5.1a tenemos los espectro de absorción del extracto de la planta *Jatropha cordata* (papelillo), donde presenta dos bandas de absorción centradas aproximadamente en  $265\text{ nm}$  y  $320\text{ nm}$ , de manera similar el espectro de absorción del extracto de la planta *Bursera microphylla* (torote) presenta dos bandas de absorción más pronunciadas, cercanas a los  $259\text{ nm}$  y  $335\text{ nm}$ ; las cuales se utilizaron como agentes reductor y estabilizante en el proceso de síntesis, y en la figura 5.1c tenemos la solución precursora que es el nitrato de cobre, la cual presenta una banda de absorción centrada en  $300\text{ nm}$  y una banda con gran amplitud que inicia muy cerca de  $600\text{ nm}$  presentando una amplitud máxima según el rango de este espectro a  $800\text{ nm}$  como se observa en la figura 5.1c.

Por otro lado, al utilizar el método de síntesis verde considerando el extracto de la planta *Bursera microphylla* y el Espectrofotómetro UV/Vis, Modelo Lambda 19, Numero de Serie 065174 (figura 4.2), se analizó el espectro de absorción de las partículas coloidales en un rango de  $110 - 200^\circ\text{C}$ . Considerando bajas

concentraciones de  $Cu(NO_3)_2$  y triplicando dicha concentración. La figura 5.2a muestra el espectro UV/Vis después de la síntesis de partículas de cobre en la región de 200 – 900 nm. Cada espectro presenta una banda de absorción ubicada entre 250 – 270 nm asociada a especies de óxido de cobre [76]. La banda presenta ligeros desplazamientos para los casos de temperatura propuestos. No se observa la banda superior a 600 nm asociada a especies de óxidos iónicos, esto puede estar relacionado con la capacidad reductora del extracto. Es decir que la cantidad de extracto empleada es la adecuada para interactuar con los iones de cobre presentes. Al triplicar la concentración de precursor observamos que la aparición de la banda superior a 600 nm presenta una notoria intensidad y amplitud como se observa en la figura 5.2b. Esto es debido a que al aumentar la concentración de iones  $Cu^{+3}$  gran parte de estos no han sido reducidos. También se observa una banda de absorción localizada aproximadamente entre 350 – 400 nm atribuida a complejos de cobre [77]. Estos pueden aparecer como una interacción con componentes del extracto de *Bursera microphylla* como: ácido ascórbico, almidones, glucosa, sacarosa, fructosa, fenoles entre otros fitocompuestos [12]. La formación de este tipo de complejos se ha observado en métodos de aproximación a la síntesis verde, así como métodos químicos como los reportados por Calle et al. Encontrándose bandas de absorción localizadas entre 400 – 470 nm [4].

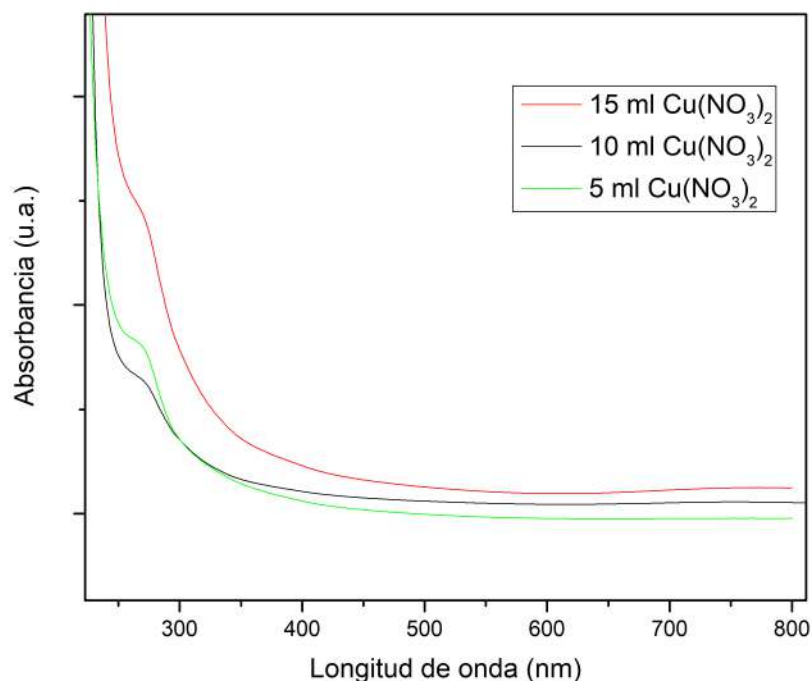




**Figura 5.2:** Espectro de absorción óptica de especies de cobre por síntesis verde empleando *Bursera microphylla*: a) Partículas de óxido de cobre y b) partículas de óxido de cobre y especies iónicas de cobre no reducidas.

Adicionalmente, se utilizó el extracto de *Jatropha cordata*, planta conocida como papelillo y nativa de la región de Sonora. Sin embargo, para bajas concentraciones de nitrato de cobre se observaron bandas asociadas a los iones sin interacción como se observa en la figura 5.3. Indicando que se necesita concentración más alta de extracto para llevar a cabo en este caso la interacción adecuada con especies iónicas. La banda de absorción presentó ligeros corrimientos al aumentar la concentración de nitrato de cobre, así como un cambio en la intensidad como era de esperarse. Si se observa con detenimiento la región superior a los 650 nm, para muestras con concentraciones de 10 ml y 15 ml de nitrato de cobre se presenta un incremento en la intensidad de la banda centrada en 800 nm aproximadamente. Otros autores han identificado corrimientos en la banda de absorción localizadas entre 620 - 850 nm, asociadas a la presencia de iones de cobre  $Cu^{2+}$  [78, 79].



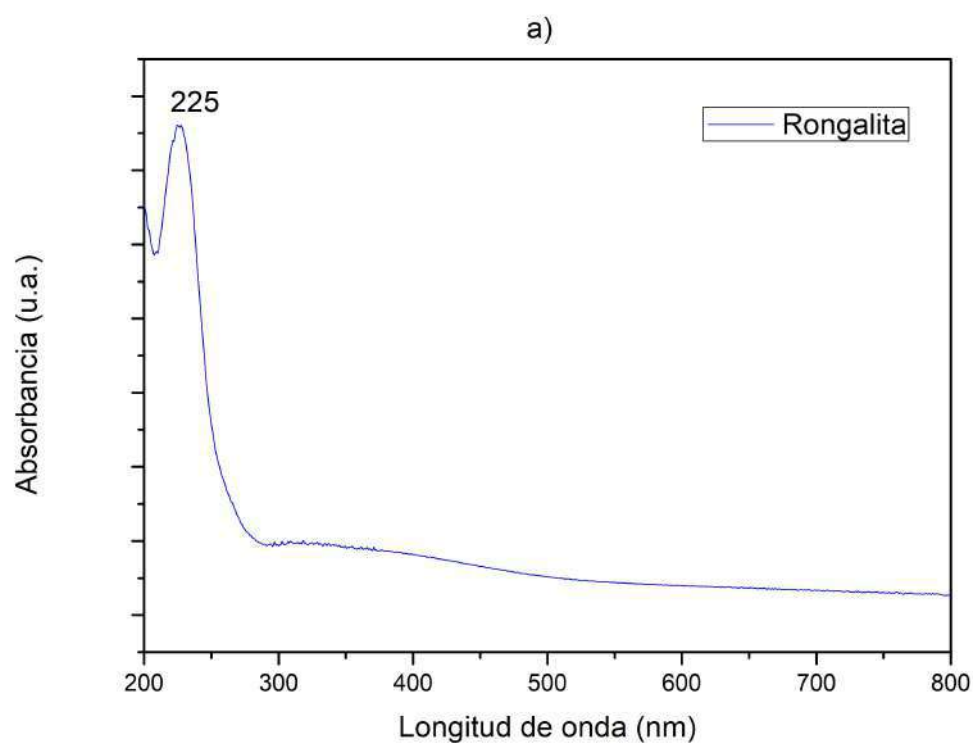


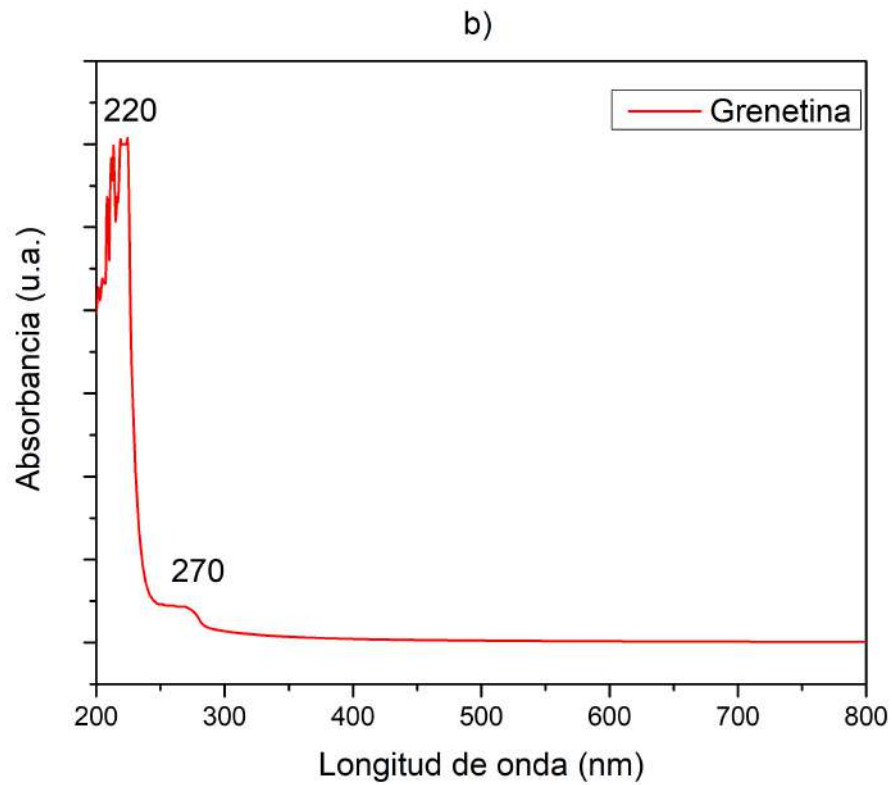
**Figura 5.3:** Espectro de absorción óptica de especies de cobre por síntesis verde empleando *Jatropha cordata*.

Al utilizar los extractos de las plantas *Bursera microphylla* y *Jatropha cordata* observamos la presencia de partículas de óxido de cobre. En ambos casos no se observó la mínima presencia de especies metálicas de cobre. Es decir, la banda localizada alrededor de 550 nm asociada a la presencia de la resonancia del plasmón de superficie en nanopartículas de cobre no ha sido observada. Según se esperaba, esto representa la complejidad de obtención de este tipo de partículas por métodos de síntesis verde. En ambos extractos se observó la tonalidad marrón indicando la formación de nanopartículas de cobre. Sin embargo, después de unos minutos esta se tornó de un color casi transparente con tonalidad ligeramente verdosa, indicando la presencia de nanopartículas de óxido de cobre. Adicionalmente, fueron considerados otros extractos recientemente utilizados para obtener otros tipos de nanopartículas en la literatura. Sin embargo, se observó el mismo comportamiento que indicaba la poca estabilidad de nanopartículas de cobre y finalizando en un producto constituido por nanopartículas de óxido de cobre estables.

Considerando otra alternativa para la obtención de nanopartículas metálicas de cobre, se definió en la sección de materiales y métodos, una metodología de aproximación a la síntesis verde. Es decir que algunos de sus componentes o la mayoría cumplen con la armonía con el medio ambiente o son biocompatibles.

La rongalita posee una banda de absorción centrada en  $225\text{ nm}$  como se muestra en el espectro UV/Vis en la región de  $200 - 800\text{ nm}$  en la figura 5.4a. La banda de absorción es asociada a transiciones electrónicas entre los orbitales moleculares que constituyen la molécula ( $Na^+HOCH_2SO_2^-$ ). Para el caso de la grenetina se observan dos bandas de absorción localizadas en  $220$  y  $270\text{ nm}$  como se indica en la figura 5.4b. Ambas bandas se localizan en la región de transiciones electrónicas  $\pi - \pi^*$  asociadas a moléculas que presentan anillos bencénicos y que constituyen la gran cantidad de proteínas de la grenetina. Según las reglas de Woodward-Fieser, la amplitud de la banda puede estar asociada con una diversidad de anillos bencénicos que poseen dobles enlaces exocíclicos que logren extender la conjugación y por lo tanto generar manifestaciones en el espectro de absorción presentando un corrimiento en dicho espectro [80, 81].





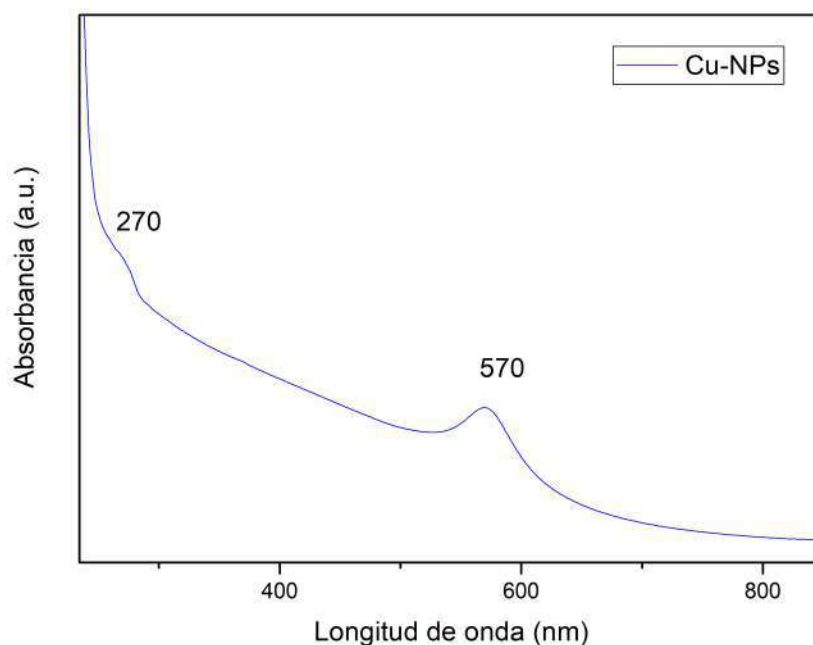
**Figura 5.4:** Espectros de absorción óptica de los componentes precursores de la síntesis de nanopartículas metálicas de cobre: a) Rongalita, b) Grenetina.

Al desarrollar el método de aproximación a la síntesis verde propuesto en la sección de materiales y métodos considerando la grenetina y la rongalita en combinación con el nitrato de cobre se obtuvo un cambio en el color de la solución, pasando de un verde claro (figura 5.5a) a un marrón bien definido (figura 5.5b). Este comportamiento es asociado a las propiedades luminiscentes de las nanopartículas de cobre [82-84]. Al utilizar este método las nanopartículas se encuentran estables hasta el día de hoy, presentando la misma tonalidad.



**Figura 5.5:** Cambio en las tonalidades del nitrato de cobre antes (a) y después (b) de agregar los agentes reductor y acomplexante propuestos en el método de aproximación de síntesis verde.

El espectro de absorción correspondiente a la solución de la figura 5.5b se observa en la figura 5.6, este indica una banda característica asociada a la presencia de nanopartículas de cobre localizada en  $570\text{ nm}$  [85]. Esta banda presenta una amplitud que abarca desde los  $520\text{ nm}$  a los  $620\text{ nm}$  aproximadamente. No se observan bandas características asociadas a la presencia de óxido de cobre en la región superior a los  $600\text{ nm}$ . Se observa la banda centrada en  $270\text{ nm}$  como se mencionó anteriormente, esta banda es asociada a la grenetina. Esto indica que hay un remanente en la presencia de este acomplexante, posiblemente la concentración utilizada es un poco mayor a la requerida. En posteriores estudios pueden realizarse las adecuaciones precisas en las cantidades de las relaciones de los precursores, estabilizantes y acomplexantes.



**Figura 5.6:** Espectro de absorción óptica de nanopartículas de cobre obtenido por combinación de rongalita, grenetina y nitrato de cobre.

Otros autores han obtenido por medio de síntesis verde una banda con un perfil similar a la localizada en 570 nm en la figura 5.6. Esta ha sido asociada a nanopartículas de cobre [86]. Sin embargo, en ese resultado detalles acerca de la estabilidad temporal de las nanopartículas de cobre no son incluidas. Después de lo analizado en este trabajo al emplear diferentes extractos de plantas suponemos que es un gran reto para la síntesis verde obtener nanopartículas de cobre por esta vía. En su gran mayoría los resultados acerca de la síntesis verde no mencionan detalles sobre la estabilidad de las nanopartículas.

Realizando una comparación y discusión con otros resultados, el autor Shende y colaboradores han obtenido nanopartículas de cobre utilizando el extracto jugo de *Citrus medica* Linn [87]. En ese estudio se observa solo una banda muy amplia localizada en 631 nm que ellos atribuyen a nanopartículas de 33 nm. Detalles acerca de la estabilidad temporal no son abordados. Por otro lado, Nasrollahzadeh y colaboradores han utilizado el extracto de *Ginkgo biloba* para obtener nanopartículas de cobre [88]. El tamaño de partícula obtenido por esa metodología generó nanopartículas que oscilaban los 15 – 20 nm. Aunque la banda de

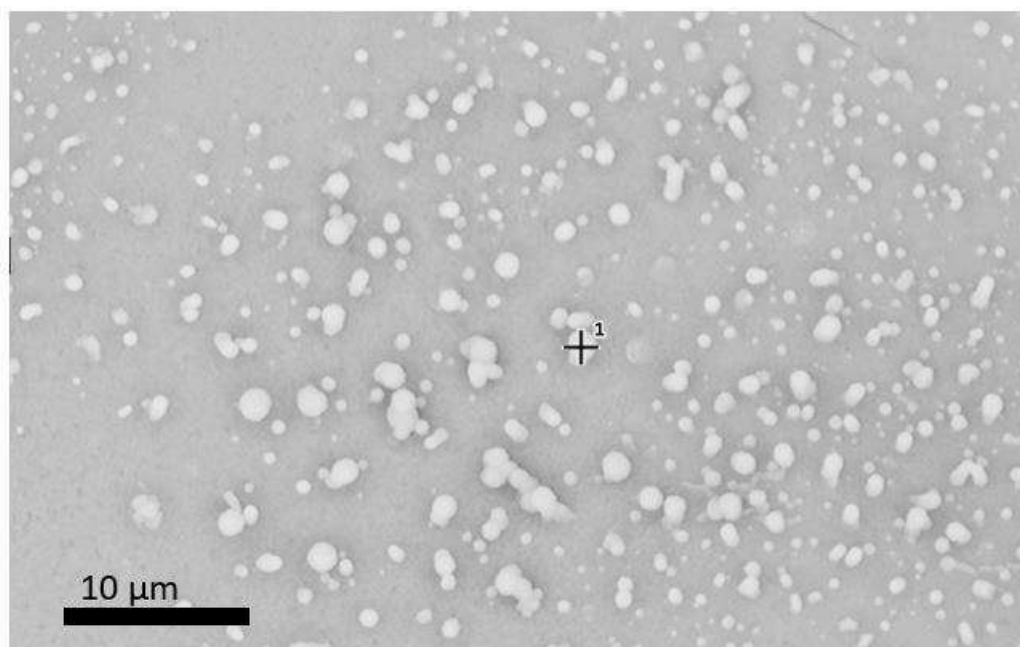
absorción obtenida por ellos se centra en los 560  $nm$ , después de 20 minutos de concluir el proceso de síntesis, ésta presentó un corrimiento de 20  $nm$ . Es decir, la metodología propuesta por ellos manifiesta la complejidad de la síntesis de este tipo de nanopartículas por métodos verdes. Ese corrimiento de 20  $nm$  puede estar asociado a aglomeración de diversas partículas que modifican el tamaño medio de los coloides, manifestándose a un corrimiento hacia menores energías en el espectro UV/Vis. Esto es corroborado por la imagen TEM mostrada en ese estudio donde las nanopartículas de cobre se encuentran altamente aglomeradas.

Recientemente, fue utilizado el extracto de soya por De Alba y colaboradores para obtener nanopartículas de cobre [89]. Ellos obtuvieron una banda de absorción centrada en 560  $nm$ . Sin embargo, presento una amplitud significativa que se ubica desde los 400 – 800  $nm$ . Una amplitud considerable como en ese caso puede estar asociada a una diversidad en el tamaño de las nanopartículas y en algunos casos en la variedad de la morfología. En nuestro caso, la banda centrada en 570  $nm$  presenta una amplitud relativamente baja, que puede asociarse con tamaños de partícula uniformes.

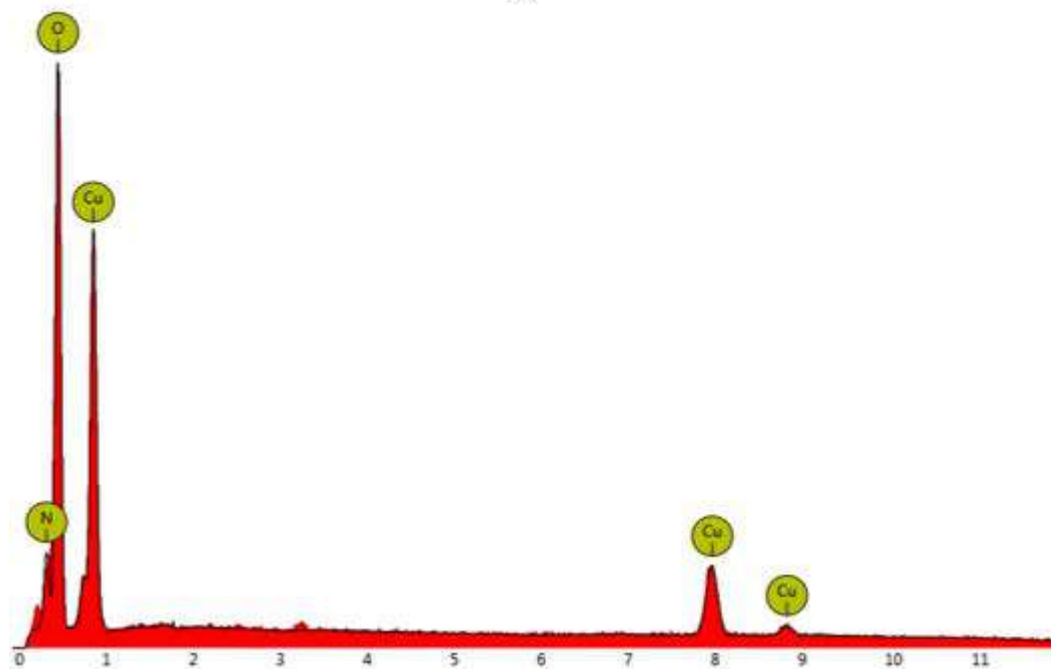
## 5.2. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

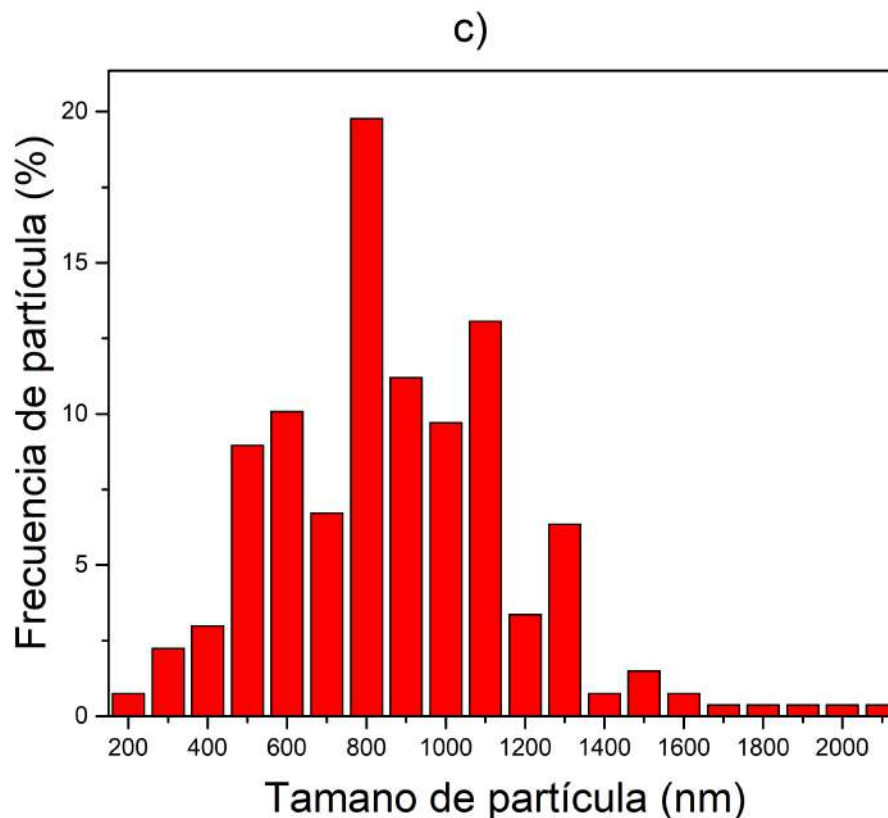
Estudiar el material en dos regiones dimensionales (alcances de los equipos TEM y SEM) permite determinar el comportamiento estructural y morfológico de las nanopartículas. Adicionalmente, se puede obtener la composición elemental de las partículas mediante EDS (por sus siglas en ingles Energy Dispersive X-ray Spectroscopy). Al analizar la solución coloidal obtenida por el método de síntesis verde usando el extracto de la planta *Bursera microphylla* observamos que existen partículas cuyos tamaños oscilan aproximadamente entre 0.5 – 2  $\mu m$ , como se observa en la figura 5.7.

a)



b)





**Figura 5.7:** a) Micropartículas de óxido de cobre con morfología de tipo esférica, b) composición elemental sobre la partícula señalada en la figura 5.7a y c) Histograma del tamaño de partícula de la figura 5.7a.

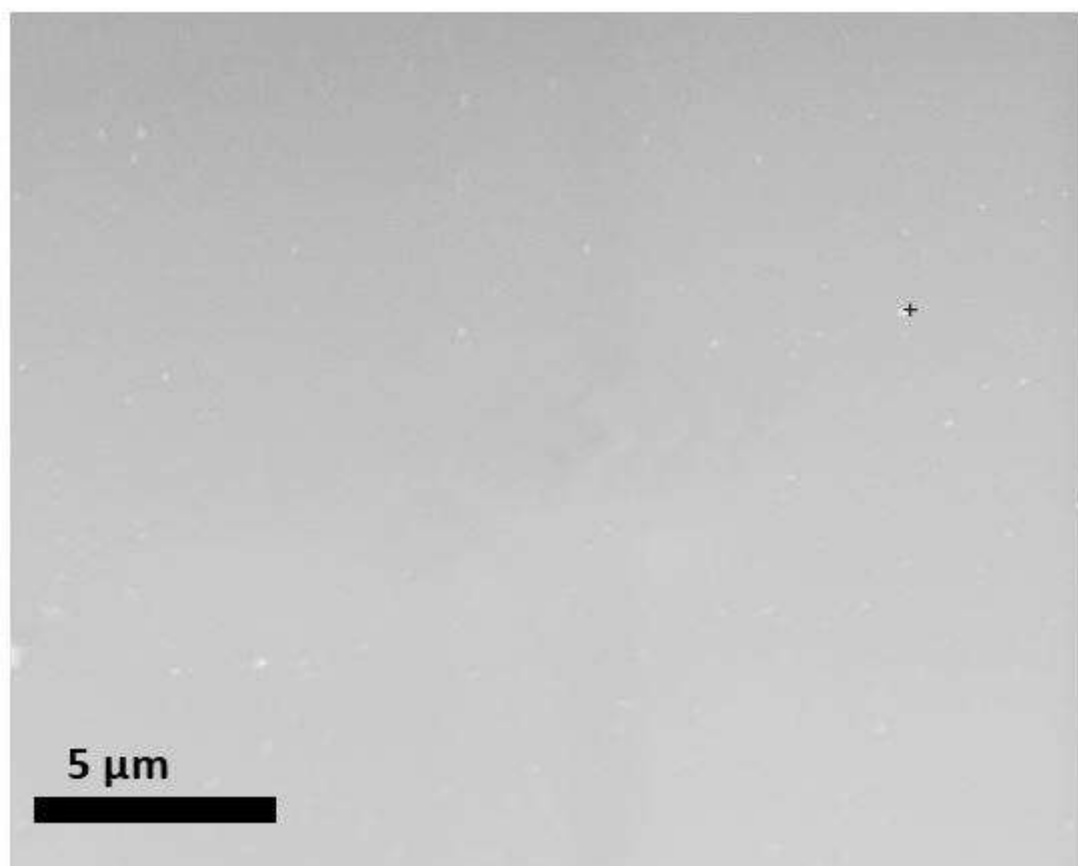
Se destaca la morfología con muy buena aproximación esférica y la poca aglomeración presente a estas escalas micrométricas. La presencia de óxido de cobre se manifiesta ópticamente con la banda de absorción mostrada en la figura 5.2a localizada en  $275\text{ nm}$  [20, 76, 90]. Adicionalmente, el espectro de energía EDS en la figura 5.7b nos permite identificar la presencia de nitrógeno, oxígeno y cobre sobre la partícula. Por lo tanto, las microesferas obtenidas en la figura 5.7 están constituidas por óxido de cobre. La presencia de nitrógeno sobre la partícula puede estar asociada a moléculas y grupos funcionales contenidos en el extracto de la planta que interaccionan con la superficie de las partículas. No se observan otros picos característicos de los componentes del extracto, como magnesio, selenio, azufre, hierro, etc., contenidos en extractos comunes en esta familia de plantas.



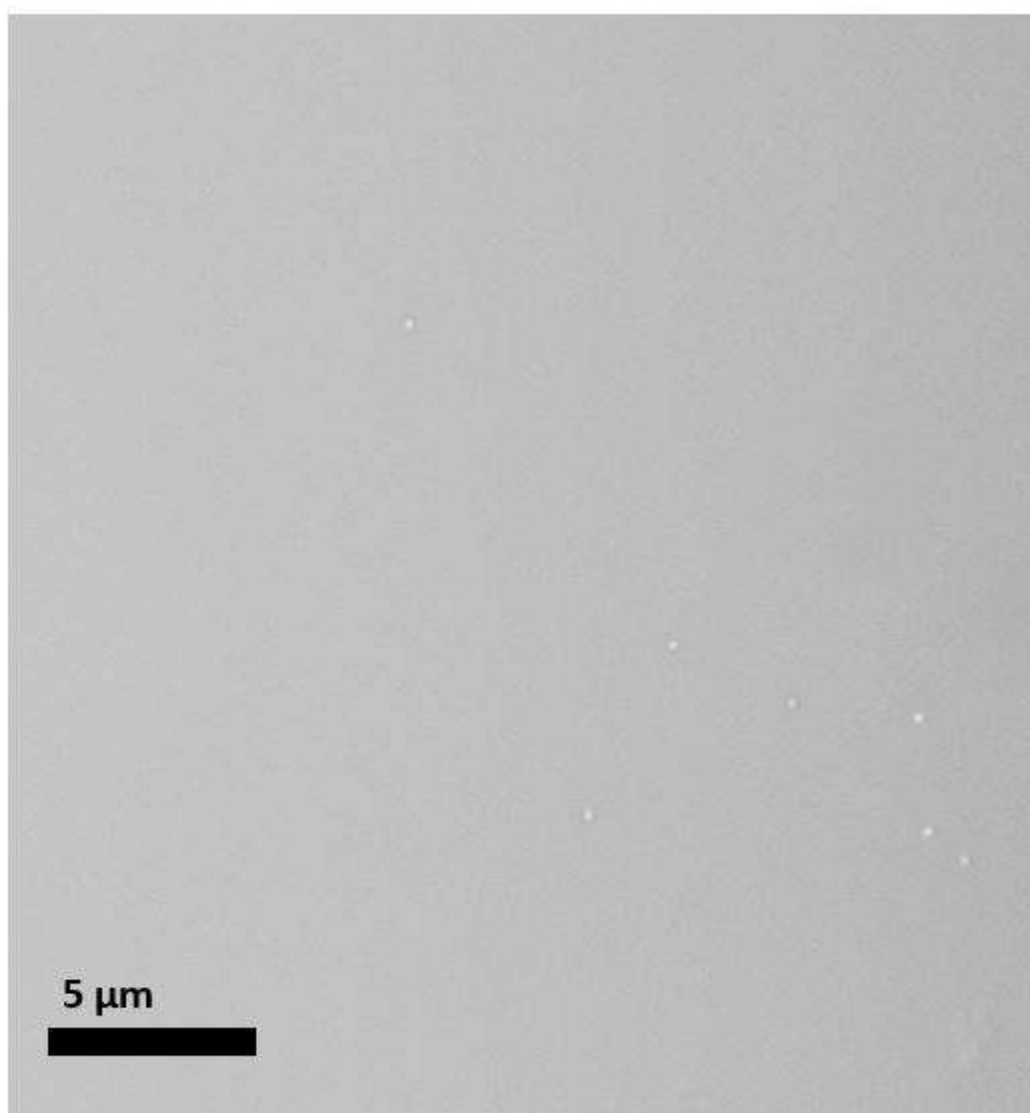
Esto puede indicar que el contenido de extracto no presenta saturación en el proceso de síntesis.

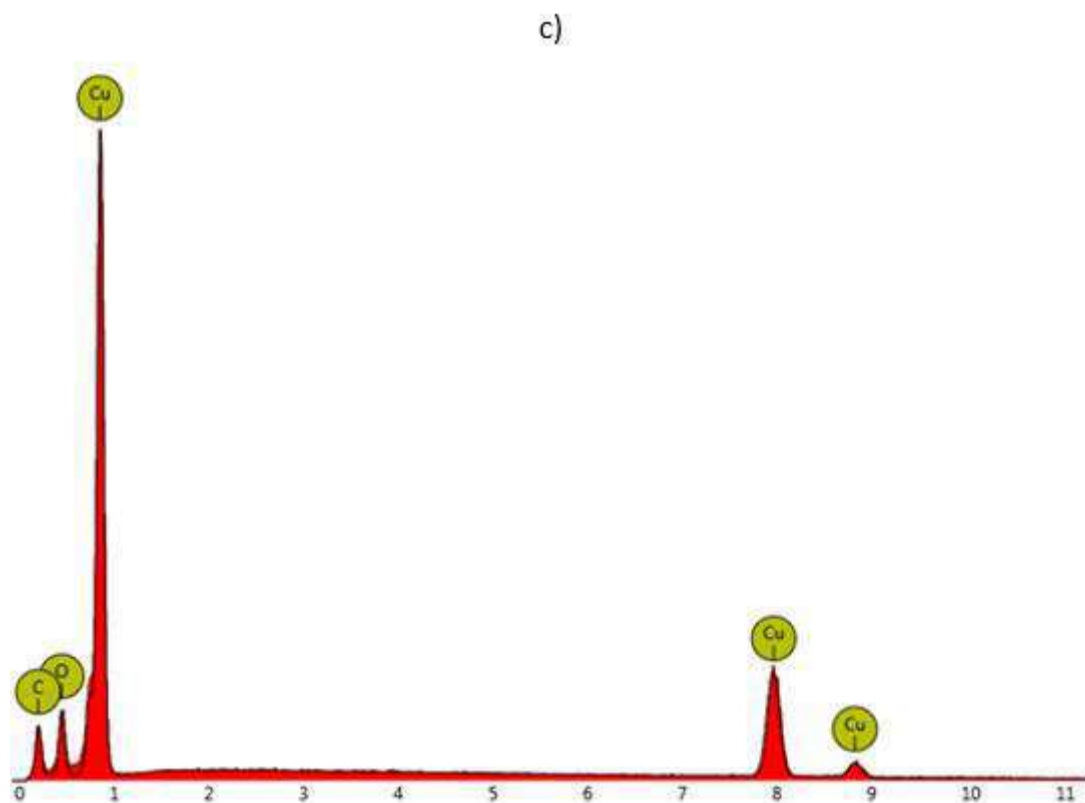
Por otro lado, para las muestras obtenidas al utilizar el método de aproximación a la síntesis verde, el estudio microestructural realizado por el equipo SEM indicó la presencia de partículas muy pequeñas.

a)



b)





**Figura 5.8:** Imagen SEM de nanopartículas de cobre obtenidas por aproximación de la síntesis verde: a) región aleatoria 1, b) región aleatoria 2. c) espectro de energía EDS sobre la partícula señalada en la figura 5.8a.

La presencia de partículas muy pequeñas para esta técnica microscópica puede indicar que existen partículas mucho más pequeñas que este equipo no puede detectar. Recordemos que el equipo Desktop-SEM al cual se nos brindó el acceso para la medición de las muestras tiene una resolución aproximadamente de hasta  $200\text{ nm}$ . Por la tanto, es posible que partículas con tamaños que oscilen las pocas unidades de nanómetros o algunas decenas existan en la muestra. Debido a esto es importante complementar el estudio con Microscopía de alta resolución como el equipo TEM.

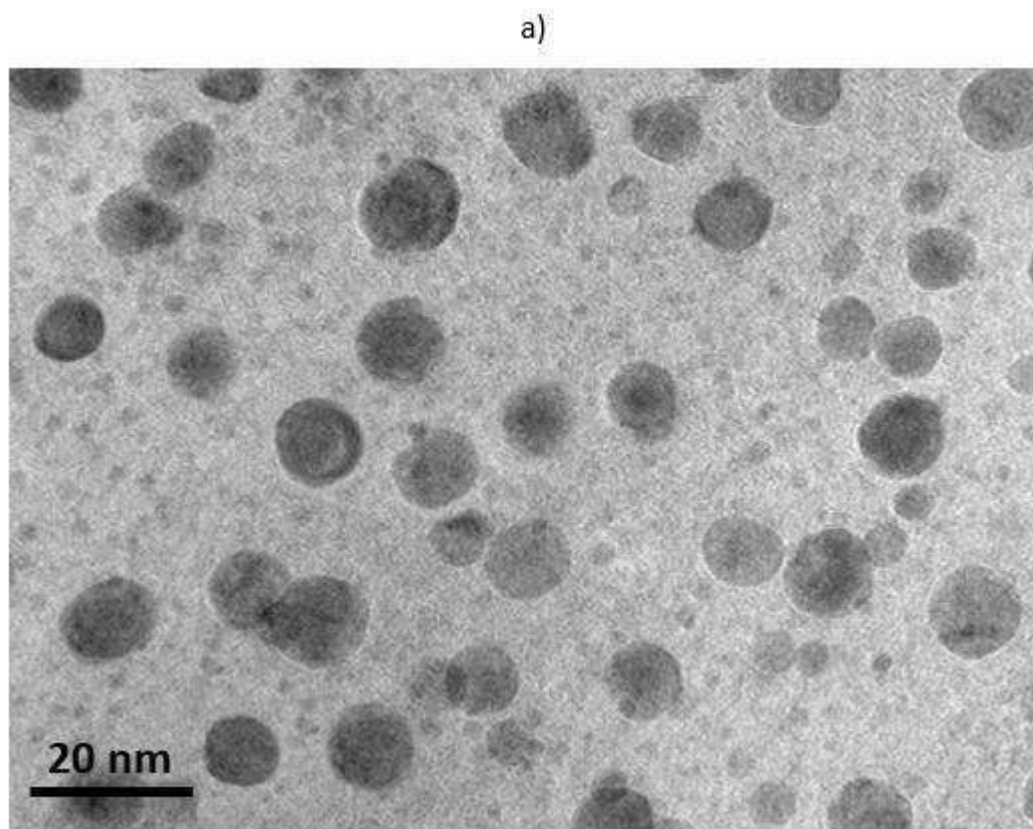
Adicionalmente, sobre las partículas detectadas se realizó el estudio EDS para determinar la composición elemental, indicando un alto contenido de cobre, los elementos oxígeno y carbono se encuentran presentes por la presencia de estos en el ambiente y en el porta-muestra, respectivamente. El no detectarse una relación

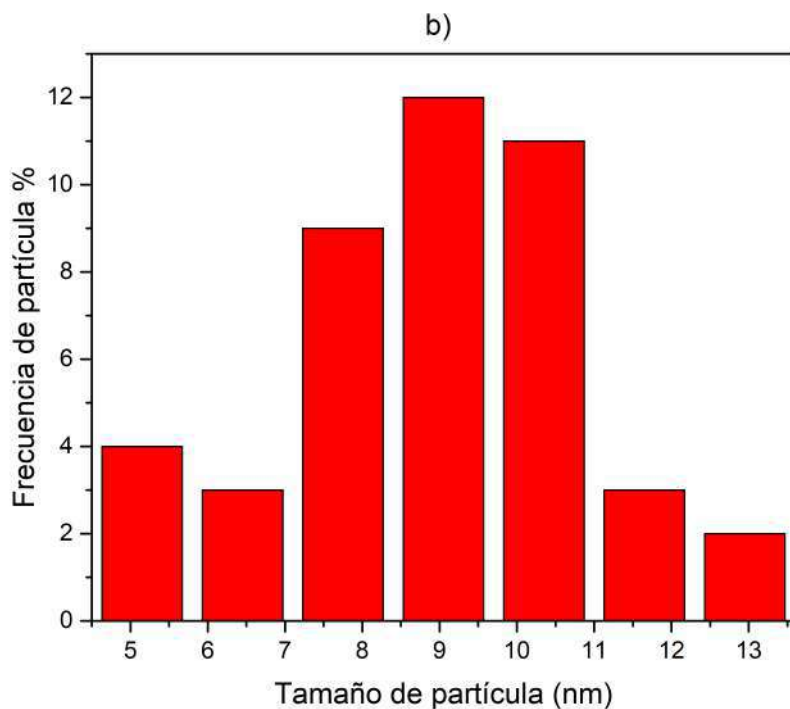
característica entre las intensidades del oxígeno y el cobre, puede indicar que no se encuentran especies de óxido de cobre.

## 5.3. Microscopía electrónica de Transmisión (TEM)

### 5.3.1. Nanopartículas de óxido de cobre

Las nanopartículas de óxido de cobre obtenidas por el método de síntesis verde fueron analizadas por microscopia electrónica de transmisión con la finalidad de determinar parámetros estructurales y morfológicos. Se aprecia un gran número de nanopartículas distribuidas en las regiones de la muestra (figura 5.9a). Generalmente, se observa una tendencia a la morfología esférica. El tamaño de partícula presentó dos regiones predominantes que se ubican entre 2 – 5 nm y 10 – 15 nm, indicados en el histograma del tamaño de partícula en la figura 5.9b.





**Figura 5.9:** a) Imagen TEM de nanopartículas de óxido de cobre obtenidas por síntesis verde en una región aleatoria de la muestra. b) Histograma del tamaño de partícula correspondiente a la figura 5.9a.

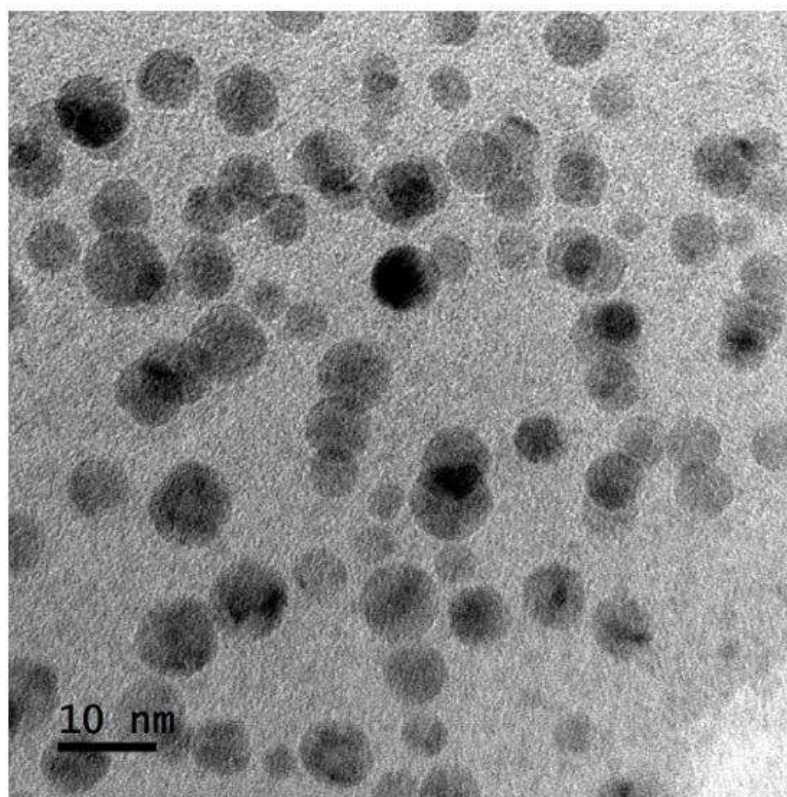
En la obtención de nanopartículas de cobre por síntesis verde se destaca el tamaño de partícula donde en la gran mayoría es inferior a los 10 nm [91]. Por el método propuesto se han obtenido dos regiones predominantes, donde suponemos que, con las adecuaciones pertinentes de los parámetros macroscópicos del proceso de síntesis, puede llegar a refinarse para separar ambos tipos de partículas.

### 5.3.2. Nanopartículas metálicas de cobre

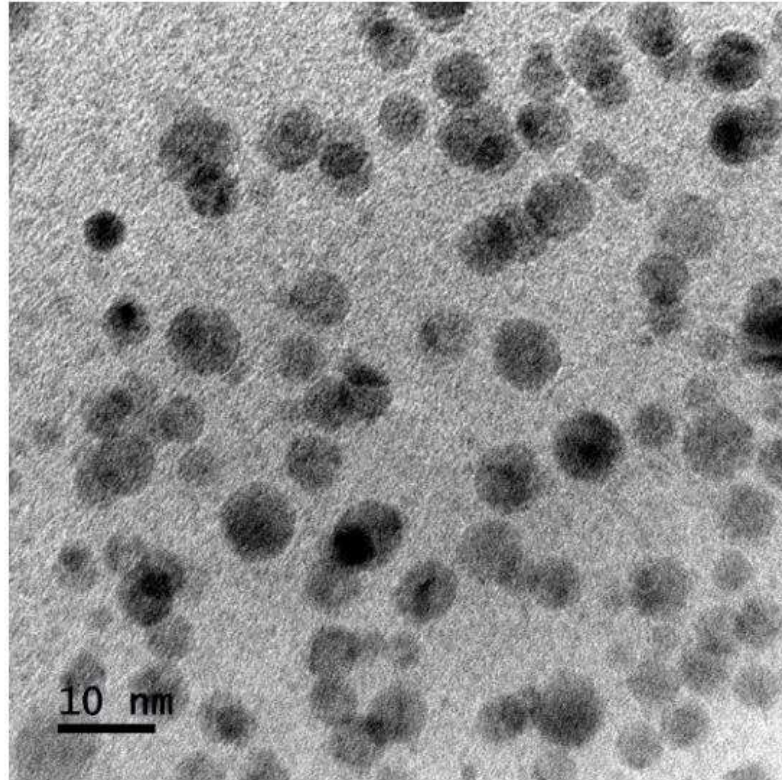
Para las nanopartículas obtenidas por el método de aproximación a la síntesis verde se ha observado una mejor distribución en sus tamaños (Figura 5.10a-b). Estos oscilan entre 5 – 10 nm según los histogramas en la figura 5.10c-d. Para estas nanopartículas se observa una mejor aproximación esférica. Posiblemente, la utilización de un potente reductor como es la rongalita empleado en este método, permitió una mejor nucleación de átomos de cobre para la obtención de

partículas nanométricas superiores a los 5 *nm*. Evitando la formación de partículas subnanométricas como se observa en la figura 5.9a-b. La monodispersidad de las partículas obtenidas puede favorecer aplicaciones donde se desarrolla auto-ensamblaje de cúmulos o clústers de nanopartículas. Este comportamiento, así como la poca aglomeración pueden ser resultado de la utilización de grenetina como acomplejante. En bajas concentraciones utilizadas este componente favorece la estabilización de las nanopartículas. Neupane y colaboradores, afirman que para altas concentraciones de grenetina el tamaño de nanopartícula se ve reducido, incluso oscilando hasta 2 *nm* para partículas metálicas de oro [92]. En otros resultados la utilización de grenetina ha permitido corroborar la alta biocompatibilidad que provee a nanopartículas de oro en la interacción con células de tipo osteoblásticas [93]. Por otro lado, este tipo de sistemas pueden proveer de resonancias del plasmón de superficie, como se observa en la figura 5.6. Con amplias aplicaciones específicas en sensado SERS de alta intensidad entre otras [94, 95]. Las distribuciones de tamaño delimitadas son importantes para determinar características ópticas en regiones específicas. Así como la morfología y el rendimiento en diversos esquemas de aplicaciones.

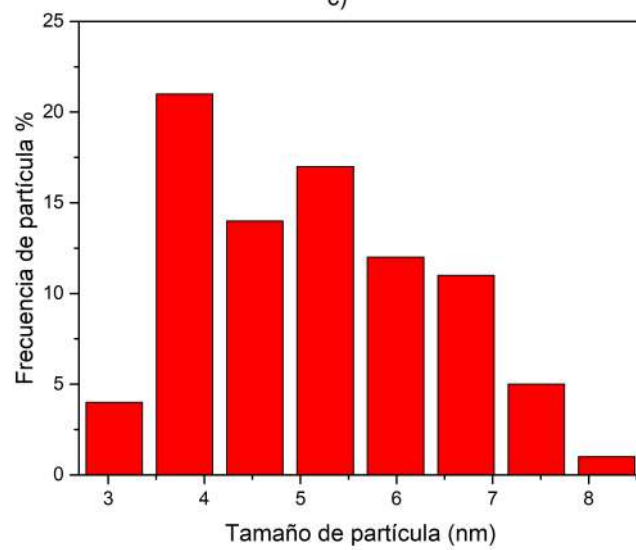
a)



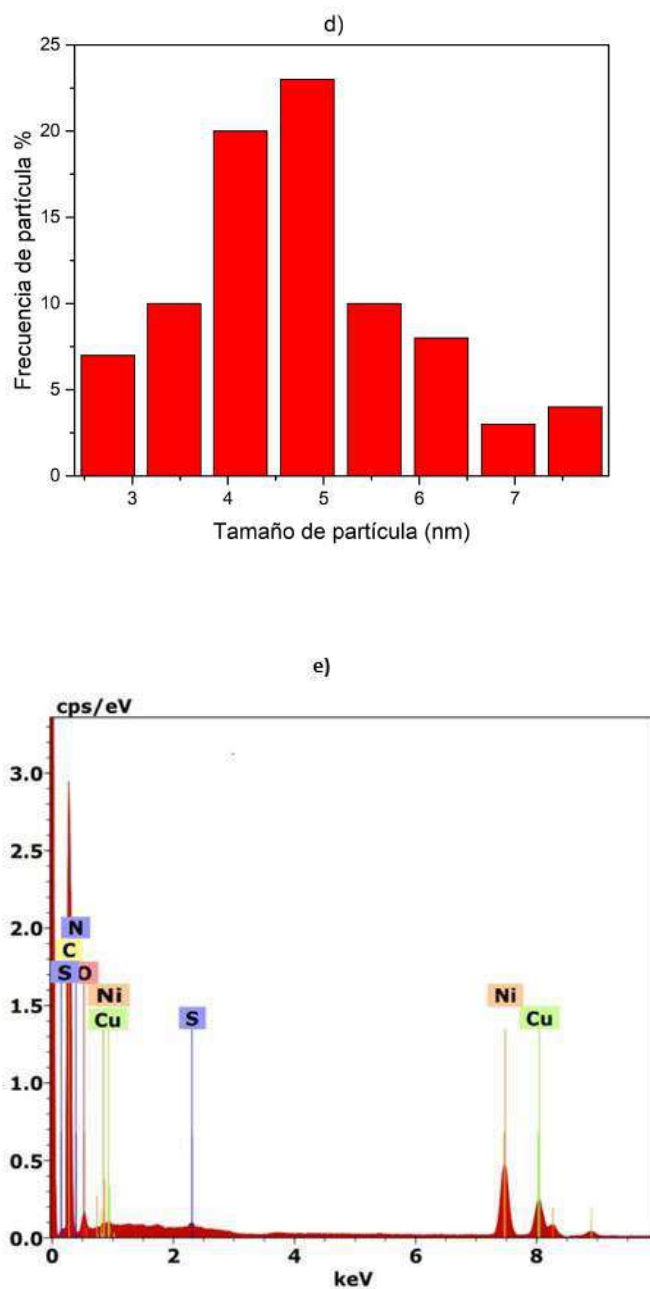
b)



c)





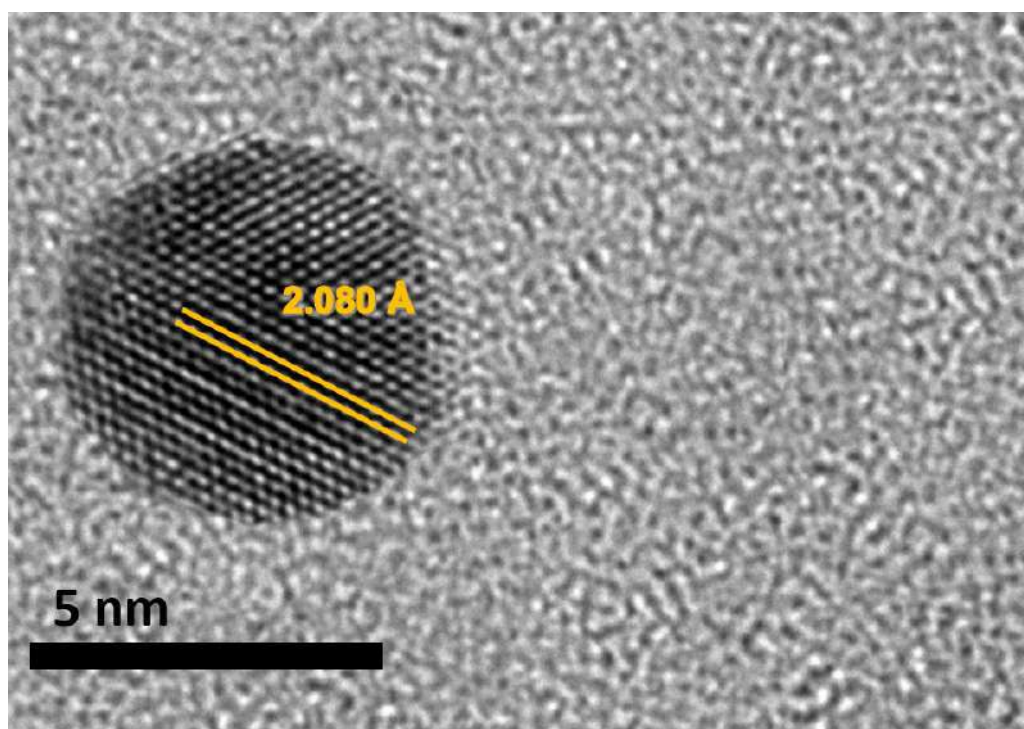


**Figura 5.10:** a)-b) Imagen TEM de nanopartículas de cobre obtenidas por aproximación a la síntesis verde en dos regiones aleatorias de la muestra. c)-d) Histograma del tamaño de partícula correspondiente a las figuras 5.10a y 5.10b. e) Espectro EDS indicando la presencia de cobre.



La composición química mostrada en la figura 5.10e, indica la presencia de níquel, cobre, azufre, silicio, carbono, nitrógeno y oxígeno. Donde los dos últimos componentes aparecen regularmente en todos los análisis EDS debido a su presencia en el ambiente. La detección de carbono es esperada debido a que este es el principal componente de la grenetina y rongalita, de igual forma el azufre. La identificación de níquel es debido a que las rejillas para medición TEM son elaboradas con este componente. Por lo tanto, la presencia de cobre se encuentra asociada a la existencia de nanopartículas de cobre.

Adicionalmente, la presencia de cobre en las partículas se puede corroborar al analizar las distancias interplanares sobre una nanopartícula en imágenes TEM de alta resolución [96]. Esto ocurre al identificar relativamente las posiciones atómicas que constituyen una nanopartícula. Dichos átomos permiten posicionarse sobre líneas, que constituyen un plano. La distancia entre planos permite conocer la “distancia interplanar”.



**Figura 5.11:** Imagen de alta resolución para la identificación de la distancia interplanar característica en una nanopartícula metálica de cobre.

Este parámetro es característico de cada elemento químico. Al obtener varios valores en la distancia interplanar podemos identificar con mayor precisión la

composición de la partícula. Para esto se selecciona un área de la nanopartícula donde se contengan más de 10 planos. Posteriormente, se calcula el promedio en la distancia interplanar y se obtiene el valor con mayor precisión.

La tabla 5.1 presenta los 8 planos de difracción (8 renglones) característicos del cobre en bulto o nanoestructurado. Las 4 columnas indican de izquierda a derecha: el valor de la distancia interplanar, las intensidades en f-v y los índices de Miller asociados a cada distancia interplanar.

d(Å)	I(f)	I(v)	h	k	l
2.088	100.0	100.0	1	1	1
1.808	46.0	53.0	2	0	0
1.278	20.0	33.0	2	2	0
1.090	17.0	33.0	3	1	1
1.043	5.0	10.0	2	2	2
0.903	3.0	7.0	4	0	0
0.829	9.0	23.0	3	3	1
0.808	8.0	21.0	4	2	0

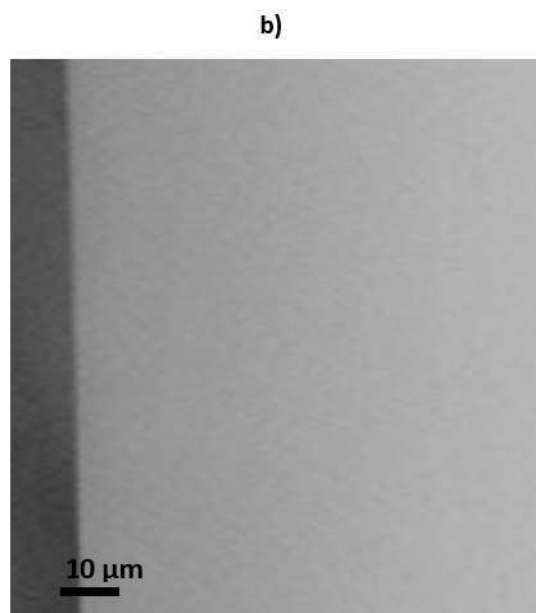
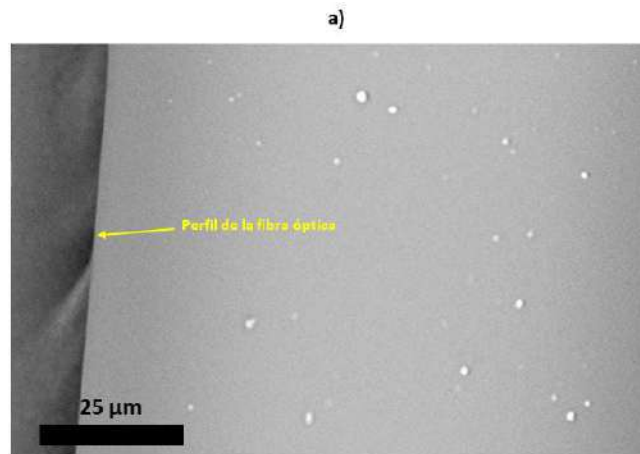
**Tabla 5.1:** Valores característicos de los parámetros de difracción y distancias interplanares para el cobre (PDF#04-0836).

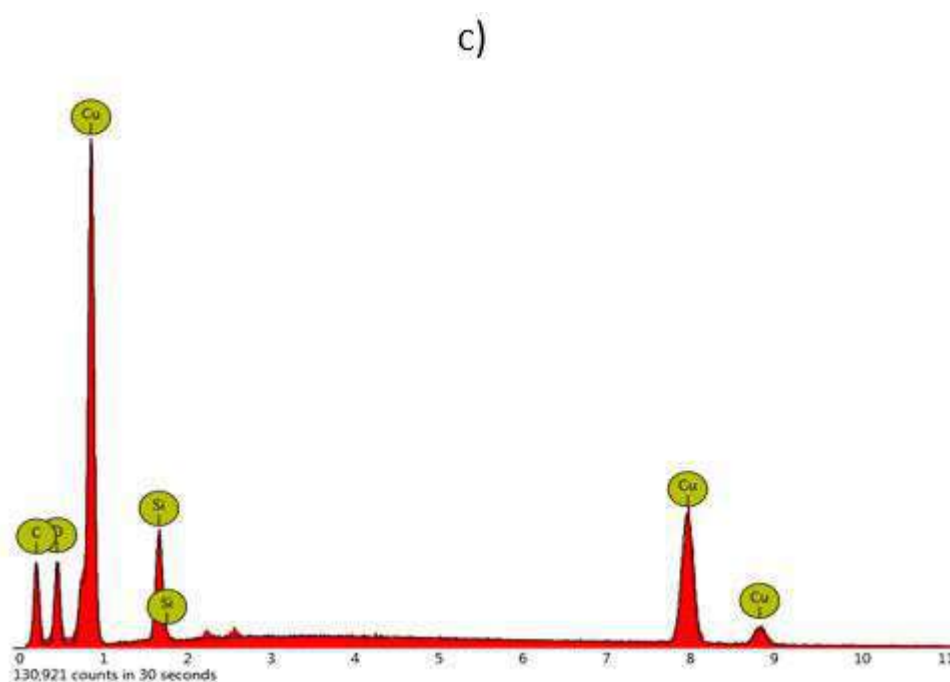
Observamos que el valor obtenido en la figura 5.11 (señalamiento en rojo) de 2.080 nm corresponde a la separación entre 10 planos. Por lo tanto, la distancia interplanar entre dos planos corresponde a 2.080 Å. Este valor es muy aproximado al obtenido en la tabla 5.1 cuyo valor es el que presenta mayor intensidad. Esta distancia de separación es asociada al plano (1 1 1). Al confirmar este valor en la distancia interplanar adicional a lo obtenido por EDS suponemos que la composición de esta nanopartícula puede ser cobre.

## 5.4. Aplicaciones en fibras ópticas

Para las nanopartículas obtenidas fue analizada la capacidad de absorción en fibras ópticas. El análisis se limitó únicamente para la microscopia SEM restrin-

giéndose a partículas de mayor tamaño (200 – 1000 nm). Esto debido a que por condiciones del equipo TEM no fue posible analizar la superficie de las fibras ópticas. Ambos tipos de nanopartículas obtenidas por los dos métodos de síntesis propuestos fueron considerados para este análisis. El tamaño de partícula oscila alrededor de 1  $\mu\text{m}$  como se observa en la figura 5.12a. Suponemos que el extracto de la planta de *Bursera microphylla* no favorece adecuadamente el proceso de adsorción de las partículas sobre la superficie de la fibra óptica, ya que el número de partículas por área es muy bajo. Algunos componentes como la glucosa pueden favorecer los efectos de adsorción de nanopartículas [97]. Posiblemente, considerando extractos de plantas o frutos con alto contenido de glucosa se puedan aumentar los efectos de adsorción sobre las fibras ópticas.





**Figura 5.12:** Imagen SEM de fibras ópticas posterior a la interacción con soluciones coloidales de nanopartículas de óxido de cobre (a) y nanopartículas de cobre (b), c) espectro EDS de la partícula en la figura 5.12a.

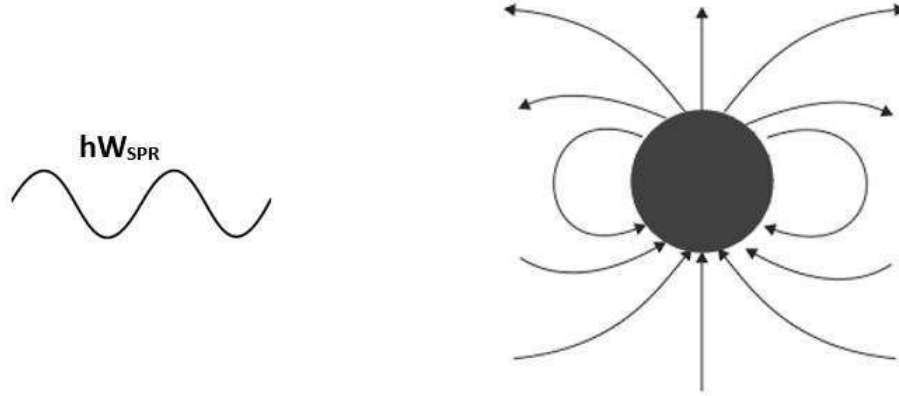
Para las nanopartículas obtenidas por aproximación de la síntesis verde (figura 5.12b) no se logró identificar la presencia de estas sobre la superficie de la fibra óptica. Esto puede estar asociado a que el tamaño predominante de las partículas es del orden de nanómetros y las partículas de mayor tamaño no han logrado adsorberse adecuadamente sobre la superficie de la fibra. Para lograr la adsorción apropiada de nanopartículas por estos métodos propuestos es necesario adicionar componentes en el proceso de síntesis que no repercutan en las propiedades morfológicas, estructurales y ópticas como los mencionados anteriormente. En la figura 5.12c se observa el espectro EDS indicado sobre la partícula de cobre señalada. Este indica la presencia de silicio, esto debido a que es un componente principal de la fibra óptica.

## 5.5. Aplicación SERS

En el estudio de nanotecnología la espectroscopia Raman puede decirse que representa a uno de los principales sistemas de caracterización, debido a la apli-

cación SERS (Surface enhanced Raman spectroscopy). Este fenómeno consiste en la amplificación de ciertos modos del espectro Raman. Asociados a dos tipos de mecanismos: mecanismo químico y mecanismo electromagnético. El efecto SERS en nanopartículas es el resultado de una irradiación de una nanopartícula con una onda monocromática plana, lo que causa oscilaciones coherentes de los electrones de la banda de conducción de metal. Se define como plasmón superficial de resonancia a las oscilaciones agrupadas de los electrones que están siendo conducidos, los que pueden ser excitados. Estos electrones pueden ser excitados en nanopartículas o en protuberancias superficiales, en cambio en superficies planas no pueden experimentar este fenómeno. Es necesario una geometría específica para la explicación del efecto SERS, ya que estos deben presentar una estructura en el intervalo dimensional de los  $5 - 100 \text{ nm}$ . Además, las partículas que presentan el tamaño del orden de la longitud de onda tienen una excitación progresiva en los multipolos de orden mayor, por el contrario, a los modos dipolares no son tan eficaces para la intensidad del efecto SERS. En el caso cuando las estructuras nanométricas responsables de ser estudiadas para ver el efecto SERS presentan tamaños muy pequeños, disminuye la conductividad efectiva del metal, por lo que estos no pueden ser tratados como objetos cuánticos, dado que, sus propiedades no mostraran efectos producidos por estructuras de tamaño cuántico [98]. Adicionalmente, La molécula ideal para el estudio del efecto SERS es la piridina. Esta es un líquido sin color cuando se encuentra a temperatura ambiente, además presenta un punto de fusión de  $-42^\circ\text{C}$  y un punto de ebullición de  $115^\circ\text{C}$ . Esta presenta modos Raman localizados alrededor de  $1000 \text{ cm}^{-1}$  asociados al modo de respiración del anillo. Además, estos son los modos que son susceptibles al efecto SERS. De manera que la piridina es considerada una molécula de prueba para verificar si los materiales nanoestructurados obtenidos presentan aplicaciones en el efecto SERS.

Al hablar de una nanopartícula de cobre consideramos al mecanismo electromagnético como el responsable del efecto SERS. Es decir, a la intensidad de la luz incidente sobre la piridina debe adicionarse la radiación dispersada por las nanopartículas de cobre que mantiene la misma frecuencia. A esta composición de la radiación emitida global se le llama radiación Raman total dispersada. Este tipo de radiación presentará una mayor intensidad si la longitud de onda de la radiación incidente coincide con la longitud de onda de la banda de absorción del plasmón de superficie de las nanopartículas de cobre.



**Figura 5.13:** Representación del campo eléctrico inducido en las proximidades de una nanopartícula metálica con morfología esférica durante radiación incidente con frecuencia similar a la resonancia del plasmón de superficie.

Si consideramos el modelo de la esfera metálica (figura 5.13) con radio  $a$  (con  $a \ll \lambda$ ), utilizando una frecuencia de radiación incidente  $\omega_0$ , una amplitud de campo eléctrico  $E_0$  y una distancia  $d$  de separación entre la nanopartícula y la molécula piridina, podemos definir la relación del momento dipolar inducido sobre la nanopartícula y el campo eléctrico incidente como:

$$\mu_m = \alpha_m E_0 \quad (5.1)$$

Donde  $\alpha_m$  es definida como la polarizabilidad de la nanopartícula, que está relacionada con la naturaleza, tamaño y morfología de esta. Si consideramos una nanopartícula esférica la polarizabilidad puede escribirse como:

$$\alpha_m = a^3 \frac{(\varepsilon_{Cu} - 1)}{(\varepsilon_{Cu} + 1)} \quad (5.2)$$

Donde  $\varepsilon_{Cu}$  es definida como la constante dieléctrica relativa del cobre en un medio específico.

Por lo tanto, el campo eléctrico total (con  $\omega_0$ ) que incide sobre la molécula piridina una distancia  $r$  puede expresarse como:

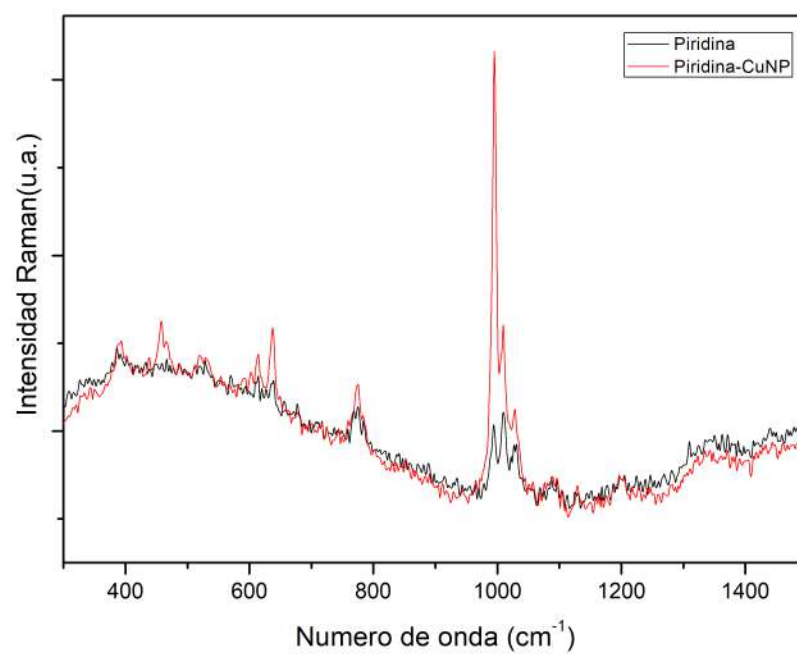
$$E_{T_{piridina}}(r, \omega_0) = E_{I_{piridina}}(r, \omega_0) + E_{LM}(r, \omega_0) \quad (5.3)$$

Con  $E_T$  como el campo eléctrico total,  $E_I$  como el campo incidente sobre la molécula y  $E_{LM}$  como el campo dispersado por la nanopartícula.

Cuando la frecuencia incidente es igual a la frecuencia de resonancia del plasmón de superficie ( $\omega_R$ ), el campo eléctrico total puede escribirse como:

$$E_{T_{piridina}}(r, \omega_R) = E_{I_{piridina}}(r, \omega_R) + E_{LM}(r, \omega_R) \quad (5.4)$$

En óxidos nanoestructurados el mecanismo químico rige el comportamiento del efecto SERS, considerando regularmente fenómenos de transferencia de carga entre el sistema nanoestructurado y la molécula de estudio. Sin embargo, el efecto SERS no fue observado en las muestras con nanopartículas de óxido de cobre. Debido a esto solo fueron analizadas las nanopartículas metálicas de cobre. Para desarrollar este estudio fue previamente secada una gota de nanopartículas de cobre sobre un sustrato vitreo para posteriormente depositar una gota de piridina e iniciar la medición Raman con láser de  $780 \text{ nm}$  en un rango de  $300 - 1500 \text{ cm}^{-1}$  como se observa en la figura 5.14. Para la medición de piridina se depositó una gota de esta sobre un sustrato vitreo. En la figura 5.14 se observa un aumento en la intensidad de las bandas centradas en  $1000 \text{ cm}^{-1}$ . Este comportamiento es atribuido al efecto SERS ocasionado por la presencia de nanopartículas de cobre. Sin embargo, la intensificación no es muy considerable, esto puede ser asociado a la longitud de onda incidente utilizada, debido a que es muy superior a la longitud de onda de absorción de la resonancia del plasmón de superficie de las nanopartículas de cobre.



**Figura 5.14:** Espectro Raman de los sistemas piridina (línea negra) y piridina-CuNP (línea roja)



## Conclusiones

---

Se han propuesto dos métodos de síntesis, el primero de síntesis verde mediante la utilización de *Bursera microphylla* y *Jatropha cordata*, y el segundo de aproximación a la síntesis verde utilizando rongalita y grenetina como acomplejante. Al utilizar los parámetros planteados en los métodos de síntesis propuestos se ha logrado la obtención de nanopartículas de óxido de cobre y nanopartículas de cobre de alta estabilidad. El extracto de la planta no pudo estabilizar por periodos convenientes de tiempo las nanopartículas de cobre llevando a la oxidación de estas. Sin embargo, se obtuvieron nanopartículas de óxido de cobre estables con morfología esférica, aún para tamaños que oscilan  $1 - 2 \mu m$ . La microscopía electrónica de barrido (SEM) permitió identificar el comportamiento morfológico de aproximación esférica para las partículas de óxido de cobre.

Por otro lado, las nanopartículas de cobre obtenidas por el método de aproximación a la síntesis verde presentaron una tendencia esférica para tamaños que oscilan los  $5 - 10 nm$ , con muy estrecha distribución de tamaños. El análisis de la microscopía electrónica de transmisión (TEM) de las partículas de óxido de cobre obtenidas por el método de síntesis verde permitió la identificación de partículas de tamaños binarios en regiones cercanas a las subnanoestructuradas (inferiores a  $2 nm$ ) y entre  $10 - 15 nm$ . La espectroscopia UV/Vis permitió la identificación de la banda de absorción en nanopartículas de cobre localizada en  $570 nm$ . Identificando previo a un estudio micrográfico la presencia y estabilidad de dichas partículas. De igual manera la espectroscopia UV/Vis permitió la identificación de nanopartículas de óxido de cobre al detectar una banda centrada en  $270 nm$ .

El estudio de adsorción de las partículas se determinó mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), identificando partículas que oscilan en tamaño alrededor de  $1 - 2 \mu m$  sobre las superficies del núcleo de las fibras ópticas. Sin embargo, el número de partículas por unidad de área es muy limitado. Para las

---

nanopartículas de cobre no fue posible su localización, esto debido a que el tamaño de estas oscila entre los 10 – 15 *nm*. Tampoco se observaron partículas de mayor tamaño sobre la superficie del núcleo de la fibra óptica. El estudio TEM sobre las partículas en la fibra óptica no pudo llevarse a cabo por limitaciones físicas del equipo. Se plantea incorporar otros componentes en el proceso de síntesis que favorezcan la adsorción de nanopartículas como glucosa en un trabajo futuro.

## Trabajos futuros

---

- Incorporar otros componentes como la glucosa en el proceso de síntesis para así favorecer el proceso de absorción de las nanopartículas en las fibras ópticas.

## Referencias Bibliográficas

---

- [1] Prashant V Kamat. Tio<sub>2</sub> nanostructures: recent physical chemistry advances, 2012. [1](#)
- [2] Haiyun Liu, Lina Zhang, Mei Yan, and Jinghua Yu. Carbon nanostructures in biology and medicine. *Journal of Materials Chemistry B*, 5(32):6437–6450, 2017. [1](#)
- [3] Jingjing He, Xiaoxue Qi, Yuqing Miao, Hai-Long Wu, Nongyue He, and Jun-Jie Zhu. Application of smart nanostructures in medicine. *Nanomedicine*, 5(7):1129–1138, 2010. [1](#)
- [4] Marta E Calle, Lukas Cardeno y Londoño. Síntesis verde de nanopartículas de plata mediante el uso del ajo (*allium sativum*). *Revista Soluciones de Postgrado*, 6(12):129–140, 2014. [1](#), [25](#)
- [5] Maria Pilaquinga, Katherine Pazmiño, Alexandra Robalino, Eliza Jara, Fernanda López, Lorena Meneses, Karla Vizuete, and Alexis Debut. Síntesis verde de nanopartículas de plata usando el extracto acuoso de las hojas de ajo (*allium sativum*). *Infoanalítica*, 7(2):41–55, 2019. [1](#)
- [6] Emanuela Filippo, Antonio Serra, Alessandro Buccolieri, and Daniela Manno. Green synthesis of silver nanoparticles with sucrose and maltose: morphological and structural characterization. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 356(6-8):344–350, 2010. [1](#), [7](#)
- [7] Alejandro Torres Castro, Virgilio Angel González González, Marco Antonio Garza Navarro, and Edgar Efraín Gauna González. Síntesis de nanocompuestos de plata con almidón. *Ingenierías*, 14(50):34–41, 2011. [1](#), [7](#)
- [8] Virender K Sharma, Ria A Yngard, and Yekaterina Lin. Silver nanoparticles: green synthesis and their antimicrobial activities. *Advances in colloid and interface science*, 145(1-2):83–96, 2009. [1](#)

- [9] R Encarnacion Dimayuga, M Virgen, and N Ochoa. Antimicrobial activity of medicinal plants from baja california sur (mexico). *Pharmaceutical biology*, 36(1):33–43, 1998. [1](#)
- [10] Angel Josabad Alonso-Castro, Fabiola Domínguez, Juan José Maldonado-Miranda, Luis Jesús Castillo-Pérez, Candy Carranza-Álvarez, Eloy Solano, Mario Alberto Isiordia-Espinoza, María del Carmen Juárez-Vázquez, Juan Ramón Zapata-Morales, Marco Antonio Argueta-Fuertes, et al. Use of medicinal plants by health professionals in mexico. *Journal of Ethnopharmacology*, 198:81–86, 2017. [1](#)
- [11] Yeimi Cecilia Vega-Ruiz, Corina Hayano-Kanashiro, Nohemí Gámez-Meza, and Luis Angel Medina-Juárez. Determination of chemical constituents and antioxidant activities of leaves and stems from *jatropha cinerea* (ortega) müll. arg and *jatropha cordata* (ortega) müll. arg. *Plants*, 10(2):212, 2021. [2](#), [12](#)
- [12] Federica Messina, Massimo Curini, Chiara Di Sano, Claudia Zadra, Giulia Gigliarelli, Luisa Alondra Rascon-Valenzuela, Ramon Enrique Robles Zepe-da, and Maria Carla Marcotullio. Diterpenoids and triterpenoids from the resin of *bursera microphylla* and their cytotoxic activity. *Journal of natural products*, 78(5):1184–1188, 2015. [2](#), [25](#)
- [13] Alberto Sánchez Arribas, Esperanza Bermejo, Manuel Chicharro, Antonio Zapardiel, Guillermina L Luque, Nancy F Ferreyra, and Gustavo A Rivas. Analytical applications of a carbon nanotubes composite modified with copper microparticles as detector in flow systems. *Analytica chimica acta*, 577(2):183–189, 2006. [2](#)
- [14] Wentao Wei, Yizhong Lu, Wei Chen, and Shaowei Chen. One-pot synthesis, photoluminescence, and electrocatalytic properties of subnanometer-sized copper clusters. *Journal of the American Chemical Society*, 133(7):2060–2063, 2011. [2](#)
- [15] Dhaneswar Das, Bikash Chandra Nath, Pinkee Phukon, and Swapan Kumar Dolui. Synthesis and evaluation of antioxidant and antibacterial behavior of *cuo* nanoparticles. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 101:430–433, 2013. [2](#)
- [16] Ill-Min Chung, Abdul Abdul Rahuman, Sampath Marimuthu, Arivarasan Vishnu Kirthi, Karunanithi Anbarasan, Parthasarathy Padmini, and Govindasamy Rajakumar. Green synthesis of copper nanoparticles using *eclipta prostrata* leaves extract and their antioxidant and cytotoxic activities. *Experimental and therapeutic medicine*, 14(1):18–24, 2017. [2](#)

- [17] M Kiranmai, Keerthi Kadimcharla, Neeraja R Keesara, Sumayya N Fatima, Prathyusha Bommena, Uma R Batchu, et al. Green synthesis of stable copper nanoparticles and synergistic activity with antibiotics. *Indian Journal of Pharmaceutical Sciences*, 79(5):695–700, 2017. [2](#)
- [18] Marwa A Ibrahim, AA Khalaf, Mona K Galal, Hanan A Ogaly, and Azza HM Hassan. Ameliorative influence of green tea extract on copper nanoparticle-induced hepatotoxicity in rats. *Nanoscale research letters*, 10(1):1–9, 2015. [2](#)
- [19] K Cheirmadurai, Soma Biswas, R Murali, and P Thanikaivelan. Green synthesis of copper nanoparticles and conducting nanobiocomposites using plant and animal sources. *RSC Advances*, 4(37):19507–19511, 2014. [2](#)
- [20] Soheyla Honary, Hamed Barabadi, Eshrat Gharaei-Fathabad, and Farzaneh Naghibi. Green synthesis of copper oxide nanoparticles using penicillium aurantiogriseum, penicillium citrinum and penicillium waksmanii. *Dig J Nanomater Bios*, 7(3):999–1005, 2012. [2](#), [34](#)
- [21] Kaushik Mallik, Madhuri Mandal, Narayan Pradhan, and Tarasankar Pal. Seed mediated formation of bimetallic nanoparticles by uv irradiation: a photochemical approach for the preparation of “core- shell” type structures. *Nano Letters*, 1(6):319–322, 2001. [2](#)
- [22] Elham Asadian, Masoumeh Ghalkhani, and Saeed Shahrokhian. Electrochemical sensing based on carbon nanoparticles: A review. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 293:183–209, 2019. [2](#)
- [23] Pablo Llano Suárez, Marta García-Cortés, María Teresa Fernández-Argüelles, Jorge Ruiz Encinar, Marta Valledor, Francisco Javier Ferrero, Juan Carlos Campo, and José Manuel Costa-Fernández. Functionalized phosphorescent nanoparticles in (bio) chemical sensing and imaging—a review. *Analytica chimica acta*, 1046:16–31, 2019. [2](#)
- [24] Maria J Ruedas-Rama, Jamie D Walters, Angel Orte, and Elizabeth AH Hall. Fluorescent nanoparticles for intracellular sensing: a review. *Analytica chimica acta*, 751:1–23, 2012. [2](#)
- [25] J Gabriel Ortega-Mendoza, Alfonso Padilla-Vivanco, Carina Toxqui-Quitl, Placido Zaca-Morán, David Villegas-Hernández, and Fernando Chávez. Optical fiber sensor based on localized surface plasmon resonance using silver nanoparticles photodeposited on the optical fiber end. *Sensors*, 14(10):18701–18710, 2014. [2](#)

- [26] Meikun Fan, Gustavo FS Andrade, and Alexandre Brolo. Multilayer silver nanoparticles modified optical fiber tip for high performance sers remote sensing. In *ECS Meeting Abstracts*, number 42, page 1830. IOP Publishing, 2010. [2](#)
- [27] Kuan-Chieh Chen, Yu-Le Li, Chao-Wei Wu, and Chia-Chin Chiang. Glucose sensor using u-shaped optical fiber probe with gold nanoparticles and glucose oxidase. *Sensors*, 18(4):1217, 2018. [2](#)
- [28] Klaus D Sattler. *Handbook of nanophysics: nanoparticles and quantum dots*. CRC press, 2016. [3](#)
- [29] Didier Daniel, Marie-Christine y Astruc. Nanopartículas de oro: ensamblaje, química supramolecular, propiedades relacionadas con el tamaño cuántico y aplicaciones en biología, catálisis y nanotecnología. *Reseñas químicas*, 104. [3](#)
- [30] Guozhong Cao. *Nanoestructuras y nanomateriales: síntesis, propiedades y aplicaciones*. Imperial College Press, 2004. [3](#)
- [31] Huw D Summers. *Nanomedicine*. Newnes, 2013. [3](#)
- [32] Manuel Sánchez del Río, Antonio Doménech, María Teresa Doménech-Carbó, María Luisa Vázquez de Agredos Pascual, Mercedes Suárez, and Emilia García-Romero. The maya blue pigment. *Developments in clay science*, 3:453–481, 2011. [3](#)
- [33] Miguel José-Yacamán, Luis Rendón, Jesús Arenas, and Mari Carmen Serra Puche. Maya blue paint: an ancient nanostructured material. *Science*, 273(5272):223–225, 1996. [3](#)
- [34] Milton Kerker. Classics and classicists of colloid and interface science: 1. michael faraday. *Journal of Colloid and Interface Science*, 112(1):302–305, 1986. [4](#)
- [35] John Turkevich, Peter Cooper Stevenson, and James Hillier. A study of the nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold. *Discussions of the Faraday Society*, 11:55–75, 1951. [4](#)
- [36] Christopher Palmberg, Hélène Dernis, and Claire Miguet. Nanotechnology: an overview based on indicators and statistics. 2009. [4](#)
- [37] Chetna Dhand, Neeraj Dwivedi, Xian Jun Loh, Alice Ng Jie Ying, Navin Kumar Verma, Roger W Beuerman, Rajamani Lakshminarayanan, and Seeram

- Ramakrishna. Methods and strategies for the synthesis of diverse nanoparticles and their applications: a comprehensive overview. *Rsc Advances*, 5(127):105003–105037, 2015. 4, 5
- [38] Roger Mueller, Lutz Mädler, and Sotiris E Pratsinis. Nanoparticle synthesis at high production rates by flame spray pyrolysis. *Chemical Engineering Science*, 58(10):1969–1976, 2003. 4
- [39] A Abu-Oqail, A Wagih, A Fathy, O Elkady, and AM Kabeel. Effect of high energy ball milling on strengthening of cu-zro2 nanocomposites. *Ceramics International*, 45(5):5866–5875, 2019. 5
- [40] Hak-Kim Chan and Philip Chi Lip Kwok. Production methods for nanodrug particles using the bottom-up approach. *Advanced drug delivery reviews*, 63(6):406–416, 2011. 5
- [41] R Singaravelan and S Bangaru Sudarsan Alwar. Electrochemical synthesis, characterisation and phytogetic properties of silver nanoparticles. *Applied Nanoscience*, 5(8):983–991, 2015. 5
- [42] Randa Fawzi Elsupikhe, Mansor B Ahmad, Kamyar Shameli, Nor Azowa Ibrahim, and Norhazlin Zainuddin. Photochemical reduction as a green method for the synthesis and size control of silver nanoparticles in  $\kappa$ -carrageenan. *IEEE Transactions on Nanotechnology*, 15(2):209–213, 2016. 5
- [43] Monaliben Shah, Derek Fawcett, Shashi Sharma, Suraj Kumar Tripathy, and G errard Eddy Jai Poinern. Green synthesis of metallic nanoparticles via biological entities. *Materials*, 8(11):7278–7308, 2015. 6
- [44] Anirudh Singh, Pavan Kumar Gautam, Arushi Verma, Vishal Singh, Pingali M Shivapriya, Saurabh Shivalkar, Amaresh Kumar Sahoo, and Sintu Kumar Samanta. Green synthesis of metallic nanoparticles as effective alternatives to treat antibiotics resistant bacterial infections: A review. *Biotechnology Reports*, 25:e00427, 2020. 6
- [45] Afsana Hossain, Yasmine Abdallah, Md Ali, Md Masum, Mahidul Islam, Bin Li, Guochang Sun, Youqing Meng, Yanli Wang, Qianli An, et al. Lemon-fruit-based green synthesis of zinc oxide nanoparticles and titanium dioxide nanoparticles against soft rot bacterial pathogen *dickeya dadantii*. *Biomolecules*, 9(12):863, 2019. 6
- [46] Laura Carson, Subhani Bandara, Marshall Joseph, Tony Green, Tony Grady, Godson Osuji, Aruna Weerasooriya, Peter Ampim, and Selamawit Wolde-senbet. Green synthesis of silver nanoparticles with antimicrobial properties



- using phyla dulcis plant extract. *Foodborne pathogens and disease*, 17(8):504–511, 2020. 7
- [47] Yasser A Selim, Maha A Azb, Islam Ragab, and Mohamed HM Abd El-Azim. Green synthesis of zinc oxide nanoparticles using aqueous extract of *deverra tortuosa* and their cytotoxic activities. *Scientific reports*, 10(1):1–9, 2020. 7
- [48] Ebenezer C Nnadozie and Peter A Ajibade. Green synthesis and characterization of magnetite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) nanoparticles using *chromolaena odorata* root extract for smart nanocomposite. *Materials Letters*, 263:127145, 2020. 7
- [49] Pooja Moteriya and Sumitra Chanda. Green synthesis of silver nanoparticles from *caesalpinia pulcherrima* leaf extract and evaluation of their antimicrobial, cytotoxic and genotoxic potential (3-in-1 system). *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 30(10):3920–3932, 2020. 7
- [50] Rakesh Chowdhury, Aslam Khan, and Md Harunar Rashid. Green synthesis of CuO nanoparticles using *lantana camara* flower extract and their potential catalytic activity towards the aza-michael reaction. *RSC Advances*, 10(24):14374–14385, 2020. 7
- [51] Zhiqiang Wang, Cheng Fang, and Mallavarapu Megharaj. Characterization of iron–polyphenol nanoparticles synthesized by three plant extracts and their fenton oxidation of azo dye. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2(4):1022–1025, 2014. 7
- [52] Tzu-Hui Wu, Feng-Lin Yen, Liang-Tzung Lin, Tong-Rong Tsai, Chun-Ching Lin, and Thau-Ming Cham. Preparation, physicochemical characterization, and antioxidant effects of quercetin nanoparticles. *International journal of pharmaceuticals*, 346(1-2):160–168, 2008. 7
- [53] Karuvath Yoosaf, Binil Itty Ipe, Cherumuttathu H Suresh, and K George Thomas. In situ synthesis of metal nanoparticles and selective naked-eye detection of lead ions from aqueous media. *The Journal of Physical Chemistry C*, 111(34):12839–12847, 2007. 7
- [54] Majid Darroudi, Mansor Bin Ahmad, Abdul Halim Abdullah, and Nor Azowa Ibrahim. Green synthesis and characterization of gelatin-based and sugar-reduced silver nanoparticles. *International journal of nanomedicine*, 6:569, 2011. 8
- [55] Supriya A Patil, Chung-Hyeon Ryu, and Hak-Sung Kim. Synthesis and characterization of copper nanoparticles (Cu-nps) using rongalite as reducing

- agent and photonic sintering of cu-nps ink for printed electronics. *International Journal of Precision Engineering and Manufacturing-Green Technology*, 5(2):239–245, 2018. 8
- [56] Ahmed O Elzoghby. Gelatin-based nanoparticles as drug and gene delivery systems: reviewing three decades of research. *Journal of Controlled Release*, 172(3):1075–1091, 2013. 8
- [57] Nirmalya K y Chavan Vilas B y Chavan Sambhaji P y Chavan Subhash P y Sonawane Harikisan R y Vijayamohanan K Sudrik, Surendra G y Chaki. Transferencia de electrones no clásica promovida por pares redox de nanocluster de plata: una reordenación de wolff electroquímica eficiente de *alpha*-diazocetonas. *Chemistry - A European Journal*, 12(3):859–864, 2006. 8
- [58] Oleg V Salata. Applications of nanoparticles in biology and medicine. *Journal of nanobiotechnology*, 2(1):1–6, 2004. 8
- [59] B Liliana España-Sánchez, J Alberto Rodríguez-González, Pablo González-Morones, M Guadalupe Neira-Velázquez, Bernardo Franco-Bárceñas, Fernando Anaya-Velázquez, Claudia Leticia Mendoza-Macías, Carlos A Ávila-Orta, and Felipe Padilla-Vaca. Nanocompuestos de polipropileno con nanopartículas de cobre: preparación, activación superficial por plasma y actividad antibacteriana. *Acta Universitaria*, 24(3):13–24, 2014. 8
- [60] Diego Andrés Trepiana Fica. Síntesis de suspensiones de nanopartículas de cobre y quitosano, y evaluación de sus propiedades antimicrobianas frente a *streptococcus mutans*. 2015. 8
- [61] Jesús Manuel Cuvas Limón et al. Estudio de las propiedades ópticas de nanopartículas plasmónicas fotodepositadas sobre fibras ópticas bajo la influencia de un campo coherente. B.S. thesis, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, 2020. 8
- [62] Nancy Elizabeth González Sierra et al. Diseño de un sensor fotónico para monitoreo de gases peligrosos empleando fibras ópticas micro y submicrométricas. Master’s thesis, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, 2016. 8
- [63] MP Rivas Romero. Desarrollo de electrodos modificados con polímeros conductores y nanopartículas para la determinación de actividad antioxidante. aplicación en agroalimentación. 2017. 8
- [64] Li-Yang Shao, Jason P Coyle, Seán T Barry, and Jacques Albert. Plasmonic properties of copper nanoparticles deposited on tilted fiber bragg gratings. In

- The European Conference on Lasers and Electro-Optics*, page CH2\_3. Optical Society of America, 2011. [9](#)
- [65] Shehab A Kadhim, Abeer H Khalid, Nahla A Al-Jaber, and Faiz M Abbas. Fabrication and characterization study of surface plasmon resonance (spr) based on cu-nanoparticles optical fiber sensor. *Engineering and Technology Journal*, 33(9 Part (B) Scientific), 2015. [9](#)
- [66] Maria Carla Marcotullio, Massimo Curini, and Judith X Becerra. An ethnopharmacological, phytochemical and pharmacological review on lignans from mexican bursera spp. *Molecules*, 23(8):1976, 2018. [13](#)
- [67] Miguel A García. Surface plasmons in metallic nanoparticles: fundamentals and applications. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 44(28):283001, 2011. [14](#), [22](#)
- [68] Charles Evans, Richard Brundle, and Shaun Wilson. *Encyclopedia of Materials Characterization*. 1992. [15](#)
- [69] M y López Juan M y Herrera Virginia M y Orive AO y Creus Alberto H Cruz, D y Rodríguez. Nanopartículas metálicas y plasmones de superficie: una relación profunda. *Avances en Ciencias e Ingenier i a*, 3(2):67–78, 2012. [15](#)
- [70] Stephan Link and Mostafa A El-Sayed. Size and temperature dependence of the plasmon absorption of colloidal gold nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry B*, 103(21):4212–4217, 1999. [15](#)
- [71] Jose y others Cortez Valadez. Nanopartículas de pb y pbse en zeolita natural. Master’s thesis, Universidad de Sonora, 2009. [16](#), [17](#)
- [72] JG y Gomez E y Peralta-Videa J y Troiani HE y Santiago P y Yacaman M Jose Gardea-Torresdey, JL y Parsons. Formación y crecimiento de nanopartículas de au dentro de plantas de alfalfa vivas. *Nano letras*, 2(4):397–401, 2002. [17](#)
- [73] K Siegbahn. Introductory talk at the int. conf. on beta and gamma radioactivity, amsterdam, 1952. *Physica*, 18:1043, 1952. [20](#)
- [74] PRGDJ Graves and D Gardiner. Practical raman spectroscopy. *Springer*, 1989. [20](#)
- [75] C Schreder, B y Dem, M Schmitt, A Materny, W Kiefer, and E Winkler, U y Umbach. Raman spectroscopy of ii–vi semiconductor nanostructures: Cds quantum dots. *Journal of Raman Spectroscopy*, 34(2):100–103, 2003. [21](#)

- [76] Maria del Carmen Tellez Juarez, Geonel Rodriguez Gattorno, and Edilso Reguera Ruiz. Síntesis y caracterización de nanoestructuras de oxido de cobre i. 2013. [25](#), [34](#)
- [77] Eglá Yareth Bivián Ortega, Brenda Mata y Castro. Complejos de cobre como precursores de supramoléculas estructuralmente análogas al poliestireno. In *Congreso Mexicano de Química Congreso Nacional de Educación Química*, page 14. [25](#)
- [78] Alexey Nikolaevich Pestryakov, Vitalii P Petranovskii, Andrey Kryazhov, Oleg Ozhereliev, Norbert Pfänder, and Axel Knop-Gericke. Study of copper nanoparticles formation on supports of different nature by uv–vis diffuse reflectance spectroscopy. *Chemical physics letters*, 385(3-4):173–176, 2004. [26](#)
- [79] Ioan Ardelean and Simona Cora. Ft-ir, raman and uv–vis spectroscopic studies of copper doped 3b1 2 o 3· b 2 o 3 glass matix. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 19(6):584–588, 2008. [26](#)
- [80] Caroline Cooper and Rupert Purchase. Infrared and ultraviolet spectroscopy. In *Organic Chemist’s Desk Reference*, pages 121–128. CRC Press, 2017. [28](#)
- [81] Akul Mehta. Ultraviolet–visible (uv–vis) spectroscopy–woodward–fieser rules to calculate wavelength of maximum absorption ( $\lambda$ –max) of polyenes. *Postet on May*, 13, 2013. [28](#)
- [82] Ratan Das, Siddartha S Nath, and Ramendu Bhattacharjee. Luminescence of copper nanoparticles. *Journal of luminescence*, 131(12):2703–2706, 2011. [29](#)
- [83] Paul D Townsend, R Brooks, DE Hole, Z Wu, A Turkler, N Can, A Suarez-Garcia, and J Gonzalo. Luminescence from copper nanoparticles. *Applied Physics B*, 73(4):345–353, 2001. [29](#)
- [84] Yongming Guo, Fengpu Cao, Xiaoling Lei, Lianghong Mang, Shengjuan Cheng, and Jintong Song. Fluorescent copper nanoparticles: recent advances in synthesis and applications for sensing metal ions. *Nanoscale*, 8(9):4852–4863, 2016. [29](#)
- [85] Joel Claudio Rengifo Maravi. Síntesis y caracterización de nanopartículas de cobre por el proceso poliol asistido vía microondas. 2016. [30](#)
- [86] Rodrigo Ignacio Varela Thiermann. Síntesis mediante sol-gel de películas delgadas de sílice con nanopartículas de cobre. 2014. [31](#)

- [87] Sudhir Shende, Avinash P Ingle, Aniket Gade, and Mahendra Rai. Green synthesis of copper nanoparticles by citrus medica linn.(idlimbu) juice and its antimicrobial activity. *World Journal of Microbiology and Biotechnology*, 31(6):865–873, 2015. [31](#)
- [88] S Mohammad Nasrollahzadeh, Mahmoud y Sajadi. Green synthesis of copper nanoparticles using ginkgo biloba l. leaf extract and their catalytic activity for the huisgen [3+ 2] cycloaddition of azides and alkynes at room temperature. *Journal of colloid and interface science*, 457:141–147, 2015. [31](#)
- [89] I DeAlba-Montero, Jesús Guajardo-Pacheco, Elpidio Morales-Sánchez, Rene Araujo-Martínez, GM Loredó-Becerra, Gabriel-Alejandro Martínez-Castañón, Facundo Ruiz, and ME Compeán Jasso. Antimicrobial properties of copper nanoparticles and amino acid chelated copper nanoparticles produced by using a soya extract. *Bioinorganic chemistry and applications*, 2017, 2017. [32](#)
- [90] D Berra, SE Laouini, B Benhaoua, MR Ouahrani, D Berrani, and A Rahal. Green synthesis of copper oxide nanoparticles by pheonix dactylifera l leaves extract. *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*, 13(4):1231–1238, 2018. [34](#)
- [91] Noelia Lisbeth Pumacota Paricahua. Evaluación de los parámetros físico-químicos para la obtención de nanopartículas con células de óxido de cobre utilizando physalis peruviana (aguaymanto), química verde. [39](#)
- [92] MP Neupane, SJ Lee, IS Park, MH Lee, TS Bae, Y Kuboki, M Uo, and F Watari. Synthesis of gelatin-capped gold nanoparticles with variable gelatin concentration. *Journal of Nanoparticle Research*, 13(2):491–498, 2011. [40](#)
- [93] Sorina Suarasan, Monica Focsan, Olga Soritau, Dana Maniu, and Simion Astilean. One-pot, green synthesis of gold nanoparticles by gelatin and investigation of their biological effects on osteoblast cells. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 132:122–131, 2015. [40](#)
- [94] Xu Gao, Hao Zhang, Xiangyu Fan, Chao Zhang, Yang Sun, Chundong Liu, Zhen Li, Shouzhen Jiang, Baoyuan Man, and Cheng Yang. Toward the highly sensitive sers detection of bio-molecules: the formation of a 3d self-assembled structure with a uniform go mesh between ag nanoparticles and au nanoparticles. *Optics express*, 27(18):25091–25106, 2019. [40](#)
- [95] Mohd Zubair Ansari, Mohd Faraz, Sandeep Munjal, Vikram Kumar, and Neeraj Khare. Highly dispersible and uniform size cu<sub>2</sub>znsns<sub>4</sub> nanoparticles

- for photocatalytic application. *Advanced Powder Technology*, 28(9):2402–2409, 2017. [40](#)
- [96] Ratnika Varshney, Seema Bhadauria, Mulayam S Gaur, and Renu Pasricha. Characterization of copper nanoparticles synthesized by a novel microbiological method. *Jom*, 62(12):102–104, 2010. [43](#)
- [97] Beatriz Pelaz, Pablo del Pino, Pauline Maffre, Raimo Hartmann, Marta Gallego, Sara Rivera-Fernandez, Jesus M de la Fuente, G Ulrich Nienhaus, and Wolfgang J Parak. Surface functionalization of nanoparticles with polyethylene glycol: effects on protein adsorption and cellular uptake. *ACS nano*, 9(7):6996–7008, 2015. [45](#)
- [98] Luca Guerrini. Funcionalización de nanopartículas metálicas para la detección de contaminantes orgánicos persistentes mediante espectroscopía raman intensificada por superficie. 2009. [47](#)