

**Nanopartículas de oro obtenidas a partir de material reciclado:
diseño, síntesis y aplicaciones ^(*)**

Por Lic. Carlos Espinosa G.

Directores

**Dra. Paula C. Angelomé
Dr. Santiago Poklepovich Caride**

^(*) Tesis para optar al título de *Magister en Ciencia y Tecnología de Materiales*

República Argentina

2026

Nanopartículas de oro obtenidas a partir de material reciclado: diseño, síntesis y aplicaciones

Los nanomateriales de oro han suscitado un notable interés científico debido a su alta relación superficie-volumen y sus propiedades ópticas singulares, las cuales permiten el desarrollo de plataformas tecnológicas en áreas como la catálisis, sensado, nanomedicina, entre otras. Sin embargo, el modelo de producción predominante genera una cantidad creciente de residuos líquidos cuyo descarte implica tanto un pasivo ambiental como una pérdida de recursos valiosos. En este contexto, la transición hacia una gestión sostenible mediante el reciclaje de metales nobles se presenta como una estrategia necesaria para reducir la dependencia de fuentes primarias y minimizar la huella operativa de la investigación nanotecnológica.

La presente tesis aborda la recuperación, reutilización y aplicación funcional de oro proveniente de residuos de laboratorio, evaluando su viabilidad como precursor en la síntesis de nanomateriales plasmónicos y su desempeño en dispositivos basados en Resonancia Plasmónica Superficial Localizada. En una primera etapa, se aplicó una metodología de recuperación basada en procesos de precipitación, lavado y disolución oxidativa. El estudio se centró en evaluar sistemáticamente cómo la naturaleza de los agentes estabilizantes originales condiciona la eficiencia del proceso. Se determinó que, mientras los sistemas estabilizados electrostáticamente permiten una recuperación cuantitativa, la estabilización estérica limita significativamente el rendimiento del proceso.

A continuación, se evaluó el desempeño de la solución de oro recuperado como reactivo en diversas rutas de síntesis coloidal. Se identificó que, si bien las rutas de síntesis directa son sensibles a la acidez y a los iones cloruro residuales del precursor, las metodologías asistidas por semillas ofrecen una mayor tolerancia a estas variables, permitiendo la obtención de nanopartículas esféricas, nanovarillas y nanoestrellas compuestas de hasta 100 % de oro recuperado, con propiedades plasmónicas equivalentes a las obtenidas a partir de precursores comerciales.

Finalmente, la validación funcional en aplicaciones de sensado óptico demostró que las nanoestructuras sintetizadas a partir de oro reciclado presentan una respuesta de transducción frente a cambios en el índice de refracción del entorno indistinguible de la obtenida con sistemas de referencia. En conclusión, los resultados obtenidos validan la reutilización de residuos de oro como una estrategia técnica factible, que permite integrar criterios de sostenibilidad en la producción de sensores plasmónicos sin comprometer su calidad ni su desempeño funcional.

Palabras clave: Nanopartículas de oro, Recuperación de oro, Economía circular, Sensado óptico, Síntesis coloidal.

Gold nanoparticles obtained from recycled material: design, synthesis, and applications

Gold nanomaterials have received significant scientific interest due to their high surface-volume ratio and their unique optical properties, which enable the development of technological platforms in fields such as catalysis, sensing, and nanomedicine, among others. However, the predominant production model generates an increasing volume of liquid waste, the disposal of which represents both an environmental liability and a loss of valuable resources. In this context, the transition toward sustainable management through the recycling of noble metals emerges as a necessary strategy to reduce dependence on primary sources and minimize the operational footprint of nanotechnology research.

This thesis addresses the recovery, reuse, and functional application of gold recovered from laboratory waste, evaluating its viability as a precursor in the synthesis of plasmonic nanomaterials and its performance in devices based on Localized Surface Plasmon Resonance. In the first stage, a recovery methodology based on precipitation, washing, and oxidative dissolution was applied. The study focused on systematically evaluating how the nature of the original stabilizing agents conditions the efficiency of the process. It was determined that, while electrostatically stabilized systems allow for quantitative recovery, steric stabilization significantly limits the recovery yield.

Subsequently, the performance of the recovered gold solution was evaluated across various colloidal synthesis routes. It was identified that, while direct synthesis routes are sensitive to the residual acidity and chloride ions of the precursor, seed-mediated methodologies offer greater tolerance to these variables, allowing for the production of nanospheres, nanorods, and nanostars composed of up to 100 % recovered gold with plasmonic properties equivalent to those of commercial counterparts.

Finally, functional validation in optical sensing applications demonstrated that nanostructures synthesized from recycled gold exhibit a transduction response to changes in the surrounding refractive index that is indistinguishable from reference standards. In conclusion, the obtained results validate the reuse of gold nanowaste as a feasible technical strategy, enabling the integration of sustainability criteria into the production of plasmonic sensors without compromising their quality or functional performance.

Keywords: Gold nanoparticles, Gold recovery, Circular economy, Optical sensing, Colloidal synthesis.

Índice

Capítulo 1: Introducción	1
1.1. Tratamiento de residuos: desafíos y estrategias globales	1
1.1.1. Estrategias generales de gestión de residuos	1
1.2. Recuperación de Au a partir de residuos y su reutilización	2
1.2.2. Estrategias para la recuperación selectiva de oro	3
1.3. Nanomateriales	3
1.3.1. Nanopartículas de oro	4
1.3.1.1 Resonancia del Plasmón Superficial Localizado y propiedades ópticas	4
1.3.1.2. Aplicaciones	5
1.3.1.3 Estrategias de síntesis de nanopartículas de oro	5
1.4. Recuperación de oro a partir de residuos de nanomateriales	7
1.5 Antecedentes en la recuperación de Au a partir de residuos de AuNPs y su reutilización	8
1.6 Objetivos de este trabajo de tesis	9
1.7 Referencias	10
Capítulo 2: Recuperación de oro a partir de residuos de nanopartículas	15
2.1 Principios del método de recuperación	15
2.1.1 Precipitación de las nanopartículas	16
2.1.2 Lavado del precipitado	17
2.1.3 Disolución oxidativa	17
2.1.4 Eliminación de exceso de oxidante	18
2.1.5 Caracterización de soluciones de oro recuperado	18
2.2 Resultados de recuperación de oro según el tipo de residuo	19
2.2.1 Esferas de Au estabilizadas con citrato de sodio	19
2.2.2 Esferas de Au estabilizadas con CTAB	21
2.2.3 Esferas de Au estabilizadas con citrato de sodio, ácido ascórbico y PVP	22
2.2.4 Nanovarillas estabilizadas con CTAB	24
2.3 Conclusiones	27
2.4 Referencias	29
Capítulo 3: Síntesis de nanopartículas de oro a partir de soluciones de oro provenientes de recuperación de residuos	31
3.1 AuNPs sin semilla	32
3.1.1 Método del citrato	32

3.1.2 Método combinado con citrato de sodio y ácido ascórbico	35
3.2 AuNPs con semilla	38
3.2.1 Nanopartículas esféricas obtenidas en presencia de CTAB.....	39
3.2.1.1 Semillas Turkevich	39
3.2.1.2 Semillas Cit /H ₂ Asc.	39
3.2.3 Nanoestrellas en medio orgánico (DMF/PVP).....	40
3.2.3.1 Efecto del tiempo de reducción.	42
3.2.3.2 Efecto del pH ácido y de los iones cloruro	43
3.2.4 Nanoestrellas en presencia de Ag ⁺ y MSA.....	44
3.2.4.1 Semillas Turkevich	46
3.2.4.2 Nanoestrellas con semillas Cit/H ₂ Asc.	48
3.2.5 Nanovarillas de oro en medio ácido	51
3.3 Recuperación de Au a partir de nanopartículas sintetizadas con soluciones provenientes de recuperación.	54
3.4 Conclusiones.....	56
Capítulo 4: Aplicaciones: nanopartículas sintetizadas a partir de oro recuperado como sensores.....	62
4.2 Nanovarillas de oro	63
4.2.1 Estrategias de inmovilización y preparación de muestras	63
4.2.2 Ensayos de sensado óptico con AuNRs inmovilizados	66
4.3 Nanoestrellas de oro	67
4.3.1 Estrategias de inmovilización y preparación de muestras	67
4.3.2 Ensayos de sensado óptico con AuNSs en suspensión.....	69
4.4 Conclusiones.....	70
Capítulo 5: Conclusiones generales.....	74
Presentaciones en congresos durante el periodo de tesis	76
Agradecimientos	78

Capítulo 1: Introducción

1.1. Tratamiento de residuos: desafíos y estrategias globales

En las últimas décadas, el crecimiento sostenido de la población mundial junto con la intensificación de los procesos industriales y el consumo masivo de bienes tecnológicos, ha provocado un aumento significativo en la generación de residuos sólidos. El modelo económico lineal predominante, basado en la secuencia extracción–producción–consumo–descarte, ha demostrado ser ambientalmente insostenible, generando una presión creciente sobre los recursos naturales y contribuyendo a la degradación de suelos y cuerpos de agua debido a la acumulación de desechos en vertederos y ecosistemas naturales.¹

La gestión de residuos no responde únicamente a una necesidad ambiental asociada a la mitigación de la contaminación, sino que constituye también un desafío económico y tecnológico vinculado a la eficiencia en el uso de recursos. En este contexto, el tratamiento de residuos adquiere un rol central como herramienta para reducir la huella ambiental asociada a la producción de nuevos materiales a partir de fuentes primarias y para minimizar los riesgos para la salud humana.² Bajo esta perspectiva, la transición hacia un modelo de Economía Circular se consolida como una estrategia clave, en la cual los residuos dejan de concebirse como un problema de disposición final para ser considerados una fuente secundaria de materias primas de valor.

1.1.1. Estrategias generales de gestión de residuos

Para abordar de manera sistemática la problemática asociada a los residuos, se han establecido jerarquías de gestión que orientan el diseño de políticas ambientales y el desarrollo tecnológico. Estas estrategias incluyen, en primer lugar, la prevención y reducción, orientada al diseño de procesos más eficientes que minimicen la generación de subproductos. En un segundo nivel se encuentra la reutilización, que busca extender la vida útil de los productos sin modificaciones fisicoquímicas sustanciales.

La valorización y el reciclaje constituyen una estrategia fundamental para materiales de difícil degradación o que contienen elementos críticos o escasos, permitiendo su recuperación mediante procesos térmicos, químicos o mecánicos y su reinserción en el ciclo productivo.³ Finalmente, la disposición final controlada se reserva para aquellos residuos no recuperables, priorizando su confinamiento seguro en rellenos sanitarios diseñados para evitar la liberación de contaminantes a suelos o acuíferos.⁴ El éxito de estas estrategias depende tanto del desarrollo de tecnologías de separación y purificación eficientes como de marcos regulatorios que promuevan la responsabilidad extendida del productor y el manejo adecuado de residuos desde su generación.

En este marco, la presente tesis se centra en la estrategia de valorización, buscando no solo recuperar elementos críticos de corrientes de desecho específicas, sino transformarlos en precursores de alta pureza para aplicaciones tecnológicas avanzadas, concepto que se desarrollará en las secciones posteriores.

1.2. Recuperación de Au a partir de residuos y su reutilización

El oro es un metal de relevancia estratégica debido a su alto valor económico y sus propiedades fisicoquímicas únicas, como su excelente conductividad eléctrica, resistencia a la corrosión y biocompatibilidad. Estas ventajas han consolidado su uso en sectores críticos como la electrónica, la catálisis industrial, la fabricación de sensores y diversas aplicaciones biomédicas.⁵ No obstante, al ser un recurso no renovable, su extracción primaria enfrenta desafíos crecientes en términos de sostenibilidad. La disminución progresiva de la concentración de oro metálico en los yacimientos naturales obliga a procesar volúmenes de roca cada vez mayores para obtener la misma cantidad de metal, lo que dispara el consumo de agua y energía por gramo de Au recuperado.⁶ A este impacto se suman los daños ambientales derivados de la minería a cielo abierto, como el drenaje ácido de mina y la contaminación de ecosistemas por metales pesados. En este contexto, la recuperación de oro a partir de fuentes secundarias producidas por el hombre es una prioridad en la transición hacia una economía circular.⁷

En la gestión actual de recursos, los residuos de aparatos eléctricos y electrónicos (RAEE) representan una de las corrientes de desecho con mayor crecimiento mundial, con tasas anuales de entre el 3% y el 5% impulsadas por la obsolescencia programada y la innovación tecnológica constante.⁸ La importancia de estos residuos radica en que actualmente funcionan como una fuente de oro mucho más rica que las minas convencionales. Específicamente, las placas de circuito impreso (PCBs) actúan como concentradores donde la presencia de oro oscila entre 300 y 1500 g·t⁻¹.⁹ Si se contrastan estos valores con la minería primaria, donde un yacimiento se considera rentable con apenas 1 a 5 g·t⁻¹, se observa que los RAEE poseen una riqueza metálica hasta dos órdenes de magnitud superior a la de las vetas naturales.¹⁰ Esta disparidad ha dado lugar al paradigma de la minería urbana: la explotación de estos "depósitos superficiales" no solo garantiza el suministro de metales críticos, sino que lo hace con un impacto ambiental y un costo energético significativamente menores que la minería tradicional.^{7,11}

1.2.2. Estrategias para la recuperación selectiva de oro

La naturaleza intrínsecamente heterogénea de los RAEE, caracterizada por una matriz compleja que combina polímeros, cerámicos y una amplia variedad de metales base como Cu, Ni, Fe y Al,¹⁰ impone desafíos técnicos significativos para la recuperación selectiva de metales nobles. Esta complejidad exige el desarrollo de protocolos altamente selectivos, agrupados tradicionalmente en rutas pirometalúrgicas e hidrometalúrgicas.

Los procesos pirometalúrgicos predominan a escala industrial debido a su elevada capacidad de procesamiento. Estos se basan en la fundición de los residuos a altas temperaturas para inducir la partición de los metales entre fases metálicas fundidas y la escoria.¹² Sin embargo, estas tecnologías presentan una carga ambiental considerable asociada a la emisión de gases ácidos y a la formación de compuestos orgánicos persistentes durante la combustión de las fracciones poliméricas presentes en los RAEE.¹³

En contraste, las rutas hidrometalúrgicas ofrecen un mayor grado de control químico y un impacto atmosférico reducido, basándose en la lixiviación de los metales en medio acuoso mediante agentes oxidantes y complejantes. Aunque la cianuración ha sido históricamente el método de referencia, su elevada toxicidad e impacto ambiental han impulsado la búsqueda de alternativas más benignas.¹⁴ En este contexto, los sistemas basados en haluros, y en particular las mezclas de HCl/H₂O₂, han demostrado una elevada eficiencia para la obtención de soluciones de Au(III), combinando cinéticas de disolución rápidas con una alta selectividad frente a los metales de la matriz de desecho.¹⁵ Esta estrategia constituye un pilar central de los protocolos desarrollados por el grupo de trabajo, permitiendo la obtención de precursores con niveles de pureza compatibles con aplicaciones en nanotecnología.¹⁶

Para las etapas de purificación y concentración, se han propuesto estrategias avanzadas basadas en reconocimiento molecular. Entre ellas destacan el empleo de redes orgánicas covalentes (COFs) funcionalizadas para la captura selectiva de aniones [AuCl₄]⁻, así como el uso de arquitecturas supramoleculares que inducen la precipitación selectiva del oro mediante procesos de inclusión.¹⁷ De manera complementaria, se han explorado métodos de recuperación de oro, paladio o platino a partir de soluciones ácidas de desecho, ampliando el abanico de estrategias para el tratamiento de efluentes complejos.¹⁸

1.3. Nanomateriales

El estudio de la materia a escala nanométrica ha permitido el desarrollo de estructuras cuyas propiedades físicas y químicas difieren sustancialmente de las observadas en sus

contrapartes macroscópicas. Estos nanomateriales (NMs) se definen por presentar al menos una de sus dimensiones en el rango de 1 a 100 nm, escala en la cual la elevada relación superficie-volumen y los efectos de confinamiento electrónico generan fenómenos emergentes que no se manifiestan en el material masivo o *bulk*.¹⁹

El interés científico en este dominio no se limita a la mera reducción de escala, sino que reside fundamentalmente en la posibilidad de modular estas propiedades mediante el ajuste preciso de la morfología, composición y química superficial de las estructuras. Esta capacidad de sintonización ha permitido que los NMs trasciendan el ámbito del estudio fundamental para consolidarse como componentes funcionales en una amplia variedad de disciplinas tecnológicas.

1.3.1. Nanopartículas de oro

Dentro del amplio espectro de los nanomateriales metálicos, las nanopartículas de oro (AuNPs) constituyen uno de los sistemas más estudiados debido a su elevada estabilidad química y a la posibilidad de modular de manera precisa sus propiedades físicas mediante el control de su tamaño, forma y entorno químico. A diferencia del oro en estado masivo, caracterizado por una marcada inercia, a escala nanométrica el metal exhibe una reactividad superficial y unas propiedades ópticas singulares que lo posicionan como un material clave en múltiples áreas tecnológicas.^{5,20,21}

1.3.1.1 Resonancia del Plasmón Superficial Localizado y propiedades ópticas

La propiedad más distintiva de las AuNPs es la Resonancia del Plasmón Superficial Localizado (LSPR), fenómeno que ocurre cuando los electrones de la banda de conducción oscilan colectivamente en respuesta a un campo electromagnético incidente. Esta oscilación coherente da origen a efectos de gran relevancia, destacándose en primer lugar una sección eficaz de extinción elevada en las regiones del visible y del infrarrojo cercano. Esta característica confiere a las suspensiones coloidales colores intensos y sintonizables en función de las morfologías de las partículas y las propiedades del medio dieléctrico circundante.²²

Asimismo, la excitación plasmónica genera una fuerte intensificación del campo electromagnético en la proximidad de la superficie de la nanopartícula. En estructuras anisotrópicas, esta amplificación se intensifica significativamente en zonas de alta curvatura —tales como puntas, bordes o vértices— dando lugar a los denominados *hot-spots*. Estas regiones de campo local intenso resultan fundamentales para aplicaciones espectroscópicas de alta sensibilidad.^{23,24}

1.3.1.2. Aplicaciones

La convergencia de estabilidad química, biocompatibilidad y propiedades plasmónicas sintonizables han consolidado a las AuNPs en un espectro diverso de aplicaciones tecnológicas. En el ámbito de la nanomedicina, su escala nanométrica, comparable a la de diversas biomoléculas, habilita el diseño de plataformas versátiles para el transporte dirigido de agentes terapéuticos y el desarrollo de sistemas de diagnóstico de alta precisión. En este contexto, la elevada relación superficie-volumen favorece una funcionalización superficial densa con ligandos biológicos, optimizando su interacción con entornos biológicos complejos para la entrega de fármacos y la implementación de terapias fototérmicas.²⁵

De manera complementaria, en el campo de la catálisis heterogénea, la presencia de sitios superficiales de baja coordinación en estas nanoestructuras metálicas confiere una reactividad significativamente superior a la observada en los materiales masivos. Este efecto permite que metales tradicionalmente considerados inertes exhiban una actividad catalítica notable, particularmente en reacciones de oxidación de moléculas pequeñas. En estos procesos, tanto la morfología de la nanopartícula como su interacción con el soporte sólido resultan determinantes para la selectividad y eficiencia observadas.^{26,27}

Finalmente, una de las aplicaciones de mayor relevancia para la temática abordada en esta tesis se fundamenta en las propiedades ópticas de los nanomateriales metálicos. Por un lado, la fuerte amplificación del campo electromagnético en la superficie de las nanopartículas permite su uso en la espectroscopía SERS, técnica que destaca por alcanzar límites de detección extremadamente bajos, llegando incluso al régimen de molécula única.^{23,24} Por otro lado, el fenómeno LSPR permite el desarrollo de sensores basados en cambios del índice de refracción del entorno dieléctrico local.²⁸ Esta sensibilidad ha impulsado el uso de estos sistemas en dispositivos de diagnóstico comerciales de tipo "*Point-of-Care*" fuera del entorno controlado del laboratorio, validando su robustez y versatilidad en aplicaciones de campo.^{29,30}

1.3.1.3 Estrategias de síntesis de nanopartículas de oro

La obtención de NMs se articula en torno a dos estrategias fundamentales: la aproximación descendente o *top-down* y la aproximación ascendente o *bottom-up*. La elección de una u otra condiciona no solo las propiedades fisicoquímicas del producto final, sino también la naturaleza de los residuos generados durante el proceso.¹⁹

1.3.1.3.1. Aproximación *Top-down*

La estrategia *top-down* consiste en la generación de nanoestructuras a partir de la división o desintegración física de un precursor masivo (*bulk*) hasta alcanzar la escala nanométrica. Este enfoque emplea métodos que involucran altas energías, tales como la molienda mecánica, la ablación láser o técnicas de litografía.¹⁹ En particular, la litografía (ya sea fotolitografía, litografía de haz de electrones o de nanoimpresión) permite la transferencia de patrones predefinidos a una superficie con una precisión nanométrica excepcional, siendo una técnica pilar en la industria de producción de dispositivos.³¹

Una de las principales ventajas de esta aproximación es su capacidad para producir, a escala comercial, patrones repetitivos con gran control en la forma y tamaño de las partículas o películas de oro. Sin embargo, presenta limitaciones críticas relacionadas con el costo del equipamiento y el elevado gasto energético necesario para vencer las fuerzas de cohesión del sólido.

1.3.1.3.2 Aproximación *Bottom-up*

La estrategia *bottom-up*, eje central de este trabajo, se basa en la construcción de nanoestructuras átomo por átomo o molécula por molécula mediante procesos de reacción química. Este enfoque se enmarca frecuentemente en lo que se conoce como "química coloidal suave", la cual permite operar en condiciones moderadas de presión y temperatura.³² La principal ventaja de esta vía es el control preciso sobre las etapas de nucleación y crecimiento, lo que permite obtener nanopartículas con alta monodispersidad y morfologías sintonizables.^{33,34}

En el caso específico de las AuNPs, el proceso se basa generalmente en la reducción química de un precursor metálico (típicamente sales de oro como el HAuCl_4) en un medio líquido. La reacción requiere la presencia de un agente reductor que transfiera electrones a los iones metálicos para formar átomos neutros (Au^0), los cuales nuclean en clústeres y crecen hasta formar las nanopartículas. Para evitar la agregación y controlar el tamaño final, se utilizan agentes estabilizantes o surfactantes que se adsorben en la superficie de las partículas, proporcionando estabilidad coloidal mediante repulsión electrostática y/o estérica.³⁵

No obstante, esta precisión estructural conlleva la generación de efluentes líquidos complejos denominados *nanowaste*. Estos residuos albergan no solo nanopartículas que no cumplen con las especificaciones de diseño, sino también un excedente de los reactivos mencionados (precursores, reductores y surfactantes). Un ejemplo crítico es el bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB), cuya elevada persistencia y toxicidad intrínseca —capaz de inducir daños en las membranas celulares y estrés oxidativo— representan un desafío para la disposición final de los efluentes.³⁶ La gestión de estas suspensiones

constituye un riesgo emergente en la seguridad química, dado que la reactividad superficial exacerbada de los nanomateriales puede dar lugar a interacciones impredecibles con sistemas biológicos.^{2,4}

1.4. Recuperación de oro a partir de residuos de nanomateriales

Si bien la recuperación de oro a partir de RAEE constituye un campo de la ingeniería ampliamente consolidado, la gestión de líquidos generados en la síntesis y manipulación de nanomateriales o *nanowaste* coloidal plantea desafíos técnicos de una naturaleza sustancialmente diferente. En estos sistemas, el metal de interés no se encuentra localizado en una fase sólida macroscópica, sino que se halla disperso en suspensiones metaestables, lo que dificulta su separación y recuperación mediante metodologías convencionales de la metalurgia tradicional.³⁷

La recuperación de oro a partir de estas suspensiones coloidales presenta obstáculos críticos que impiden un tratamiento análogo al de los materiales masivos:

Dependencia de la estructura cristalográfica y agentes de recubrimiento: A diferencia del oro masivo, cuya reactividad superficial es homogénea, las nanopartículas presentan energías superficiales que dependen de la exposición de facetas cristalográficas específicas.³⁸ En las nanoestructuras, las regiones de alta curvatura (como puntas o bordes) poseen una reactividad exacerbada; sin embargo, en la síntesis controlada, estas regiones suelen estar protegidas por capas de agentes de recubrimiento (*capping agents*) mediante una adsorción selectiva, lo que resulta en una densidad local que modula su estabilidad química y accesibilidad reactiva.³⁹ Esta heterogeneidad exige métodos de digestión con la potencia suficiente para disolver geometrías con diferentes grados de estabilidad termodinámica sin comprometer la integridad del precursor resultante.

Efectos de tamaño y estabilidad cinética: El tamaño nanométrico confiere a las partículas una estabilidad coloidal que impide su sedimentación espontánea. A su vez, los residuos suelen estar recubiertos por estabilizantes que actúan mediante interacciones electrostáticas o estéricas, formando capas de solvatación robustas y brindando una mayor estabilidad coloidal aun. Romper esta estabilidad para concentrar el metal constituye un desafío mayor, ya que muchas técnicas de floculación convencionales introducen contaminantes que imposibilitan el supraciclado (*upcycling*) del oro como precursor químico de alta pureza.^{16,37}

Recuperación de trazas en grandes volúmenes: Mientras que en la minería urbana el metal está confinado en componentes específicos, en el *nanowaste* el oro se encuentra diluido en grandes volúmenes de solvente, a menudo en concentraciones del orden de partes por millón (ppm). Esto impone la necesidad de protocolos con eficiencias

cercanas al 100%, donde la selectividad debe ser total para garantizar que el proceso sea técnica y ambientalmente viable frente a efluentes altamente complejos y heterogéneos.^{4,40}

1.5 Antecedentes en la recuperación de Au a partir de residuos de AuNPs y su reutilización

Como se detalló anteriormente, la gestión del *nanowaste* coloidal presenta desafíos técnicos específicos debido a la baja concentración del metal y la presencia de agentes estabilizantes. La evolución de las estrategias para abordar esta problemática ha seguido un desarrollo cronológico que fundamenta el estado del arte actual.

Los primeros avances en el control de la selectividad se basaron en herramientas de química supramolecular. Se demostró la eficacia del empleo de sistemas basados en ciclodextrinas, donde las mismas actúan como “anfitrionas” capturando selectivamente al oro en matrices complejas.⁴¹ En esta línea de búsqueda de métodos más sustentables, se desarrollaron protocolos de extracción ambientalmente benignos que permiten la recuperación rápida y selectiva de oro sin recurrir a lixiviantes tóxicos tradicionales.¹⁵

La necesidad de estos procesos fue respaldada mediante estudios de Análisis de Ciclo de Vida (LCA), que estimaron que la producción primaria de oro conlleva una huella de carbono de aproximadamente 16 toneladas de CO₂ por kilogramo de metal obtenido.³⁷ Este dato resalta la importancia de recuperar el valor de los residuos nanotecnológicos para reducir el impacto ambiental global.

Bajo este marco, el punto de partida fundamental para la presente línea de investigación es el desarrollo de un protocolo de reciclaje basado en una digestión oxidativa suave con una mezcla de HCl y H₂O₂. Este estudio demostró la viabilidad de recuperar selectivamente más del 99% del Au contenido en diversos efluentes de laboratorio, obteniendo soluciones de HAuCl₄ con una pureza química comparable a la de los reactivos comerciales. La importancia de este antecedente radica en la validación del concepto de *upcycling*, al reutilizar el oro recuperado para la síntesis de nuevas nanoesferas con propiedades ópticas indistinguibles de las producidas a partir de sales comerciales.¹⁶

Tras estos cimientos, la literatura reciente ha expandido el uso de materiales adsorbentes de alta porosidad. El desarrollo de estos adsorbentes ha posibilitado una captura más eficiente de trazas de oro en efluentes extremadamente diluidos, facilitando la etapa crítica de preconcentración.^{17, 43} En sintonía con estos avances, se ha validado la aplicación de estos protocolos para recuperar oro a partir de dispositivos de uso real, como los sistemas de diagnóstico de flujo lateral (LFIA), demostrando que las nanopartículas pueden ser recuperadas y reinsertadas en la cadena de valor tras

procesos de purificación adecuados.⁴³ Finalmente, se ha confirmado que los nanomateriales sintetizados a partir de estos precursores reciclados presentan desempeños analíticos equivalentes a los obtenidos a partir de reactivos comerciales, validando la robustez del enfoque de supraciclado.⁴⁰

Sobre esta base conceptual y cronológica, la presente tesis se orienta no solo a extender la recuperación de oro hacia morfologías anisotrópicas de mayor complejidad, sino también a demostrar que la denominada “memoria” del residuo —asociada al tipo de síntesis y a los agentes estabilizantes empleados— puede ser gestionada de manera sistemática para cerrar el ciclo de sostenibilidad en la nanociencia.

1.6 Objetivos de este trabajo de tesis

A partir del marco general presentado en esta Introducción, el objetivo principal de este trabajo es establecer la viabilidad técnica y funcional de la recuperación de oro a partir de residuos coloidales y su reutilización como precursor químico para la síntesis de nanopartículas complejas de alto valor agregado.

Para ello, se plantean los siguientes objetivos específicos:

- Producir soluciones de Au (III) con pureza química comparable a los reactivos comerciales, a partir de residuos de nanopartículas de oro generados por el grupo de trabajo, mediante protocolos de digestión oxidativa. Asimismo, estudiar el efecto de la composición inicial de los residuos sobre el proceso de recuperación.
- Sintetizar nanoesferas de oro a partir de las soluciones de oro recuperado, evaluando la capacidad de este precursor para generar sistemas coloidales estables con control sobre el tamaño de las partículas.
- Sintetizar nanopartículas anisotrópicas a partir de las soluciones de oro recuperado, explorando la obtención de morfologías complejas como nanovarillas y nanoestrellas, donde el control del crecimiento cristalino es crítico y sensible a la pureza del precursor.
- Comparar las propiedades de los materiales obtenidos a partir de soluciones de oro provenientes de reciclado con las de aquellos materiales obtenidos a partir de soluciones comerciales, analizando parámetros morfológicos, estructurales y ópticos para validar la equivalencia entre ambos sistemas.
- Analizar las posibles aplicaciones en sensado de los materiales obtenidos, evaluando su respuesta plasmónica para demostrar que el origen reciclado no limita su utilidad en aplicaciones tecnológicas avanzadas.

1.7 Referencias

- (1) Behera, A.; Chatterjee, S. Industrial Scale up Applications of Nanomaterials Recycling. In *Nanomaterials Recycling*; Elsevier, 2022; pp 341–361. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-90982-2.00015-9>.
- (2) Sharma, P.; Guleria, P.; Kumar, V. Nanomaterial Recycling: An Overview. In *Nanomaterials Recycling*; Elsevier, 2022; pp 3–19. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-90982-2.00001-9>.
- (3) Singh, N. B.; Desimone, M. F.; Chaudhary, R. G.; Gurnule, W. B. Management of Nanomaterial Wastes. In *Nanomaterials Recycling*; Elsevier, 2022; pp 125–144. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-90982-2.00007-X>.
- (4) Suman, T. Y.; Pei, D.-S. Nanomaterial Waste Management. In *Nanomaterials Recycling*; Elsevier, 2022; pp 21–36. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-90982-2.00002-0>.
- (5) Corti, C. W.; Holliday, R. J. Commercial Aspects of Gold Applications: From Materials Science to Chemical Science. *Gold Bull.* **2004**, *37* (1–2), 20–26. <https://doi.org/10.1007/BF03215513>.
- (6) Norgate, T.; Haque, N. Using Life Cycle Assessment to Evaluate Some Environmental Impacts of Gold Production. *J. Clean. Prod.* **2012**, *29–30*, 53–63. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2012.01.042>.
- (7) Oestreicher, V.; García, C. S.; Pontiggia, R.; Rossi, M. B.; Angelomé, P. C.; Soler-Illia, G. J. A. A. E-Waste Upcycling for the Synthesis of Plasmonic Responsive Gold Nanoparticles. *Waste Manag.* **2020**, *117*, 9–17. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2020.07.037>.
- (8) Cucchiella, F.; D’Adamo, I.; Lenny Koh, S. C.; Rosa, P. Recycling of WEEEs: An Economic Assessment of Present and Future e-Waste Streams. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2015**, *51*, 263–272. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.06.010>.
- (9) Cui, J.; Forsberg, E. Mechanical Recycling of Waste Electric and Electronic Equipment: A Review. *J. Hazard. Mater.* **2003**, *99* (3), 243–263. [https://doi.org/10.1016/S0304-3894\(03\)00061-X](https://doi.org/10.1016/S0304-3894(03)00061-X).
- (10) Zhang, L.; Xu, Z. A Review of Current Progress of Recycling Technologies for Metals from Waste Electrical and Electronic Equipment. *J. Clean. Prod.* **2016**, *127*, 19–36. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.04.004>.
- (11) Rao, M. D.; Singh, K. K.; Morrison, C. A.; Love, J. B. Challenges and Opportunities in the Recovery of Gold from Electronic Waste. *RSC Adv.* **2020**, *10* (8), 4300–4309. <https://doi.org/10.1039/C9RA07607G>.
- (12) Khaliq, A.; Rhamdhani, M.; Brooks, G.; Masood, S. Metal Extraction Processes for Electronic Waste and Existing Industrial Routes: A Review and Australian Perspective. *Resources* **2014**, *3* (1), 152–179. <https://doi.org/10.3390/resources3010152>.
- (13) Tuncuk, A.; Stazi, V.; Akcil, A.; Yazici, E. Y.; Deveci, H. Aqueous Metal Recovery Techniques from E-Scrap: Hydrometallurgy in Recycling. *Miner. Eng.* **2012**, *25* (1), 28–37. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2011.09.019>.

- (14) Aylmore, M. G. Alternative Lixivants to Cyanide for Leaching Gold Ores. In *Gold Ore Processing*; Elsevier, 2016; pp 447–484. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63658-4.00027-X>.
- (15) Yue, C.; Sun, H.; Liu, W.; Guan, B.; Deng, X.; Zhang, X.; Yang, P. Environmentally Benign, Rapid, and Selective Extraction of Gold from Ores and Waste Electronic Materials. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56* (32), 9331–9335. <https://doi.org/10.1002/anie.201703412>.
- (16) Oestreicher, V.; García, C. S.; Soler-Illia, G. J. A. A.; Angelomé, P. C. Gold Recycling at Laboratory Scale: From Nanowaste to Nanospheres. *ChemSusChem* **2019**, *12* (21), 4882–4888. <https://doi.org/10.1002/cssc.201901488>.
- (17) Kumar, S.; Bashri, M.; Gaber, S.; Martínez, J. I.; O'Connor, M. J.; Varghese, S.; Belec, B.; Luckachan, G. E.; Shetty, D. Enhanced Selective Gold Recovery from E-Waste via Synergistic Hetero-Atom Controlled Quasi-Planar Benzoxazine-Based Covalent Organic Frameworks. *Mater. Horiz.* **2025**, *12* (20), 8472–8480. <https://doi.org/10.1039/D5MH00698H>.
- (18) Hasegawa, H.; Barua, S.; Wakabayashi, T.; Mashio, A.; Maki, T.; Furusho, Y.; Rahman, I. M. M. Selective Recovery of Gold, Palladium, or Platinum from Acidic Waste Solution. *Microchem. J.* **2018**, *139*, 174–180. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2018.02.025>.
- (19) Cao, G. *Nanostructures & Nanomaterials: Synthesis, Properties & Applications*, Reprinted.; Imperial College Press: London, 2006.
- (20) Daniel, M.-C.; Astruc, D. Gold Nanoparticles: Assembly, Supramolecular Chemistry, Quantum-Size-Related Properties, and Applications toward Biology, Catalysis, and Nanotechnology. *Chem. Rev.* **2004**, *104* (1), 293–346. <https://doi.org/10.1021/cr030698+>.
- (21) Kelly, K. L.; Coronado, E.; Zhao, L. L.; Schatz, G. C. The Optical Properties of Metal Nanoparticles: The Influence of Size, Shape, and Dielectric Environment. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107* (3), 668–677. <https://doi.org/10.1021/jp026731y>.
- (22) Liz-Marzán, L. M. Tailoring Surface Plasmons through the Morphology and Assembly of Metal Nanoparticles. *Langmuir* **2006**, *22* (1), 32–41. <https://doi.org/10.1021/la0513353>.
- (23) Qian, X.-M.; Nie, S. M. Single-Molecule and Single-Nanoparticle SERS: From Fundamental Mechanisms to Biomedical Applications. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37* (5), 912. <https://doi.org/10.1039/b708839f>.
- (24) Langer, J.; Jimenez De Aberasturi, D.; Aizpurua, J.; Alvarez-Puebla, R. A.; Auguié, B.; Baumberg, J. J.; Bazan, G. C.; Bell, S. E. J.; Boisen, A.; Brolo, A. G.; Choo, J.; Cialla-May, D.; Deckert, V.; Fabris, L.; Faulds, K.; García De Abajo, F. J.; Goodacre, R.; Graham, D.; Haes, A. J.; Haynes, C. L.; Huck, C.; Itoh, T.; Käll, M.; Kneipp, J.; Kotov, N. A.; Kuang, H.; Le Ru, E. C.; Lee, H. K.; Li, J.-F.; Ling, X. Y.; Maier, S. A.; Mayerhöfer, T.; Moskovits, M.; Murakoshi, K.; Nam, J.-M.; Nie, S.; Ozaki, Y.; Pastoriza-Santos, I.; Perez-Juste, J.; Popp, J.; Pucci, A.; Reich, S.; Ren, B.; Schatz, G. C.; Shegai, T.; Schlücker, S.; Tay, L.-L.; Thomas, K. G.; Tian, Z.-Q.; Van Duyne, R. P.; Vo-Dinh, T.; Wang, Y.; Willets, K. A.; Xu, C.; Xu, H.; Xu, Y.; Yamamoto, Y. S.; Zhao, B.; Liz-Marzán, L. M. Present and Future of Surface-Enhanced

- Raman Scattering. *ACS Nano* **2020**, *14* (1), 28–117. <https://doi.org/10.1021/acsnano.9b04224>.
- (25) Dreaden, E. C.; Alkilany, A. M.; Huang, X.; Murphy, C. J.; El-Sayed, M. A. The Golden Age: Gold Nanoparticles for Biomedicine. *Chem Soc Rev* **2012**, *41* (7), 2740–2779. <https://doi.org/10.1039/C1CS15237H>.
- (26) Thompson, D. T. Using Gold Nanoparticles for Catalysis. *Nano Today* **2007**, *2* (4), 40–43. [https://doi.org/10.1016/S1748-0132\(07\)70116-0](https://doi.org/10.1016/S1748-0132(07)70116-0).
- (27) Liu, L.; Corma, A. Metal Catalysts for Heterogeneous Catalysis: From Single Atoms to Nanoclusters and Nanoparticles. *Chem. Rev.* **2018**, *118* (10), 4981–5079. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00776>.
- (28) Sepúlveda, B.; Angelomé, P. C.; Lechuga, L. M.; Liz-Marzán, L. M. LSPR-Based Nanobiosensors. *Nano Today* **2009**, *4* (3), 244–251. <https://doi.org/10.1016/j.nantod.2009.04.001>.
- (29) Nath, P.; Ray, A. Nanotechnology-Based Strategies for Advancing Point-of-Care Lateral Flow Immunoassays. *Curr. Opin. Biomed. Eng.* **2023**, *28*, 100504. <https://doi.org/10.1016/j.cobme.2023.100504>.
- (30) Di Nardo, F.; Chiarello, M.; Cavalera, S.; Baggiani, C.; Anfossi, L. Ten Years of Lateral Flow Immunoassay Technique Applications: Trends, Challenges and Future Perspectives. *Sensors* **2021**, *21* (15), 5185. <https://doi.org/10.3390/s21155185>.
- (31) Xia, Y.; Rogers, J. A.; Paul, K. E.; Whitesides, G. M. Unconventional Methods for Fabricating and Patterning Nanostructures. *Chem. Rev.* **1999**, *99* (7), 1823–1848. <https://doi.org/10.1021/cr980002q>.
- (32) Cushing, B. L.; Kolesnichenko, V. L.; O'Connor, C. J. Recent Advances in the Liquid-Phase Syntheses of Inorganic Nanoparticles. *Chem. Rev.* **2004**, *104* (9), 3893–3946. <https://doi.org/10.1021/cr030027b>.
- (33) Zhao, P.; Li, N.; Astruc, D. State of the Art in Gold Nanoparticle Synthesis. *Coord. Chem. Rev.* **2013**, *257* (3–4), 638–665. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2012.09.002>.
- (34) Xia, Y.; Gilroy, K. D.; Peng, H.; Xia, X. Seed-Mediated Growth of Colloidal Metal Nanocrystals. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56* (1), 60–95. <https://doi.org/10.1002/anie.201604731>.
- (35) Grzelczak, M.; Pérez-Juste, J.; Mulvaney, P.; Liz-Marzán, L. M. Shape Control in Gold Nanoparticle Synthesis. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37* (9), 1783. <https://doi.org/10.1039/b711490g>.
- (36) Alkilany, A. M.; Murphy, C. J. Toxicity and Cellular Uptake of Gold Nanoparticles: What We Have Learned so Far? *J. Nanoparticle Res.* **2010**, *12* (7), 2313–2333. <https://doi.org/10.1007/s11051-010-9911-8>.
- (37) Pati, P.; McGinnis, S.; Vikesland, P. J. Waste Not Want Not: Life Cycle Implications of Gold Recovery and Recycling from Nanowaste. *Environ. Sci. Nano* **2016**, *3* (5), 1133–1143. <https://doi.org/10.1039/C6EN00181E>.
- (38) Xia, Y.; Xiong, Y.; Lim, B.; Skrabalak, S. E. Shape-Controlled Synthesis of Metal Nanocrystals: Simple Chemistry Meets Complex Physics? *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48* (1), 60–103. <https://doi.org/10.1002/anie.200802248>.

- (39) Yang, T.; Shi, Y.; Janssen, A.; Xia, Y. Surface Capping Agents and Their Roles in Shape-Controlled Synthesis of Colloidal Metal Nanocrystals. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59* (36), 15378–15401. <https://doi.org/10.1002/anie.201911135>.
- (40) Kang, S.; Rahman, A.; McGinnis, S.; Vikesland, P. Toward Environmentally Favorable Nano-Sensing by Production of Reusable Gold Nanoparticles from Gold Nano-Waste: Life Cycle and Nanocircular Economy Implications. *Environ. Sci. Nano* **2024**, *11* (4), 1499–1507. <https://doi.org/10.1039/D3EN00505D>.
- (41) Liu, Z.; Frascioni, M.; Lei, J.; Brown, Z. J.; Zhu, Z.; Cao, D.; Iehl, J.; Liu, G.; Fahrenbach, A. C.; Botros, Y. Y.; Farha, O. K.; Hupp, J. T.; Mirkin, C. A.; Fraser Stoddart, J. Selective Isolation of Gold Facilitated by Second-Sphere Coordination with α -Cyclodextrin. *Nat. Commun.* **2013**, *4* (1), 1855. <https://doi.org/10.1038/ncomms2891>.
- (42) Wahed, S. A.; Hassan, A.; Das, N. Gold Recovery from Acidic Wastewater Using Ionic Viologen Organic and Metal–Organic Framework Composites. *Mater. Adv.* **2025**, *6* (13), 4513–4521. <https://doi.org/10.1039/D5MA00306G>.
- (43) Švarc, T.; Majerič, P.; Feizpour, D.; Jelen, Ž.; Zadravec, M.; Gomboc, T.; Rudolf, R. Recovery Study of Gold Nanoparticle Markers from Lateral Flow Immunoassays. *Materials* **2023**, *16* (17), 5770. <https://doi.org/10.3390/ma16175770>.

Capítulo 2: Recuperación de oro a partir de residuos de nanopartículas

La recuperación de oro a partir de residuos de laboratorio adquiere relevancia no solo desde una perspectiva económica, al permitir la reutilización de un recurso valioso y no renovable, sino también en el marco de estrategias orientadas a la química verde y la economía circular. Diversos estudios destacan que la valorización de metales preciosos contenidos en *nanowaste* contribuye simultáneamente a la mitigación de riesgos ambientales y a la re inserción de recursos escasos en la cadena productiva.¹⁻³

En este capítulo se detalla la recuperación de oro a partir de residuos simulados, empleando nanopartículas de diversas morfologías. El residuo se aborda como una variable experimental, agrupando los mismos según el estabilizante utilizado. Esta clasificación permite analizar la influencia de los componentes de la mezcla sobre la cinética de oxidación y la pureza del metal obtenido, destacando las estrategias empleadas ante cada dificultad técnica.

Este enfoque evalúa la capacidad de la digestión oxidativa suave para universalizar la recuperación del metal, transformando suspensiones heterogéneas en soluciones de Au (III) estandarizadas. Así, se busca generar precursores aptos para su reutilización en la síntesis de nuevos nanomateriales, cerrando efectivamente el ciclo de aprovechamiento del recurso.

2.1 Principios del método de recuperación

La recuperación de oro a partir de residuos líquidos de síntesis de nanopartículas se realizó siguiendo un protocolo adaptado de Oestreicher *et al.*, desarrollado previamente en el grupo de trabajo.³ En dicho trabajo se evaluó la recuperación de oro a partir de dos situaciones contrastantes: un residuo simulado constituido exclusivamente por nanoesferas estabilizadas con citrato y una mezcla compleja de residuos provenientes de distintas síntesis, con múltiples morfologías y estabilizantes. Si bien estos resultados demostraron la viabilidad general del método, aún no se había explorado de manera sistemática el comportamiento de residuos coloidales considerados de forma individual. Estos residuos corresponden a suspensiones obtenidas a partir de una única síntesis, caracterizadas por una morfología definida de las nanopartículas y una concentración conocida de agentes estabilizantes.

Sobre esta base, se propuso analizar la recuperación de oro a partir de residuos provenientes de distintas síntesis coloidales realizadas en el laboratorio de manera individual, sin realizar mezclas. Los residuos se dividieron, entonces, según la morfología

y el estabilizante de las AuNPs. Se estudiaron esferas estabilizadas con citrato de sodio (NaCit), polivinilpirrolidona (PVP) y CTAB así como nanovarillas estabilizadas con CTAB.

En todos los casos, se consideraron como residuos las suspensiones coloidales frescas obtenidas directamente de cada síntesis, las cuales contienen nanopartículas metálicas, y fueron separadas y tratadas sin realizar diluciones previas, con el objetivo de conservar la concentración original de Au presente en cada sistema. En este capítulo se discutirán los procesos de recuperación de cada residuo con el foco puesto en la morfología y el recubrimiento de las AuNPs. Los detalles de los protocolos de síntesis se describirán en el capítulo siguiente.

El protocolo general de recuperación consistió en cuatro etapas principales: precipitación, lavado del precipitado, disolución oxidativa y eliminación del exceso de oxidante. A continuación, se discutirá en detalle cada una de ellas:

2.1.1 Precipitación de las nanopartículas.

De cada suspensión de residuos de AuNPs se tomaron 200 mL, a los cuales se les adicionó NaCl sólido hasta alcanzar una concentración final de 1–2 M. El incremento de la fuerza iónica provoca la compresión de la doble capa eléctrica, lo que desestabiliza la suspensión coloidal y favorece la agregación de las nanopartículas y su posterior coalescencia.

Este proceso pudo seguirse visualmente: las soluciones inicialmente coloreadas (rojas, violetas o azules, dependiendo del sistema) (ver un ejemplo en la Figura 1-A) experimentaron un cambio progresivo en su coloración y pérdida de homogeneidad óptica a medida que las AuNPs se agregaban (Figura 1-B) y, tras un tiempo de reposo, dieron lugar a la formación de un precipitado marrón oscuro en el fondo del recipiente (Figura 1-C).

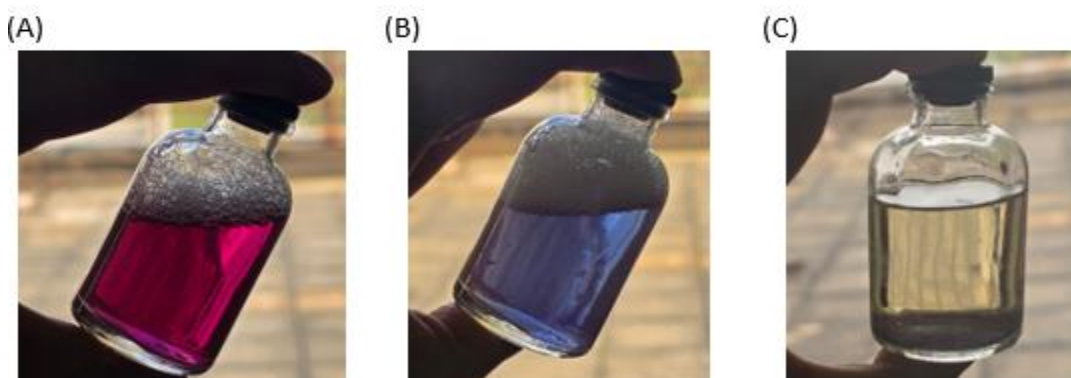


Figura 1: Proceso de precipitación de nanopartículas de oro tras la adición de NaCl: (A) suspensión inicial coloreada, (B) transición hacia una fase coloidal inestable, (C) formación de precipitado marrón oscuro correspondiente a agregados de AuNPs.

2.1.2 Lavado del precipitado.

Tras la desestabilización de cada suspensión coloidal de AuNPs, el sobrenadante obtenido fue cuidadosamente descartado. A continuación, el precipitado formado se transfirió cuantitativamente a un tubo de centrifugación, arrastrándolo junto con el volumen mínimo de líquido remanente. A fin de realizar una transferencia cuantitativa, se agregó agua Milli-Q para arrastrar el precipitado remanente.

La suspensión así obtenida se sometió a centrifugación a 6000 rpm durante 10 min, lo que permitió la formación de un precipitado oscuro (*pellet*) en el fondo del tubo. Tras cada centrifugación, el sobrenadante fue retirado cuidadosamente, evitando perturbar el *pellet*, y el sólido recuperado se resuspendió nuevamente en agua Milli-Q.

Este ciclo de lavado del *pellet* se realizó dos veces más, con el objetivo de eliminar el exceso de sales y los restos de agentes estabilizantes presentes en cada sistema. En la última etapa de lavado, el sólido recuperado se resuspendió finalmente en 2 mL de agua Milli-Q. En la Figura 2 se muestra el *pellet* correspondiente a las AuNPs luego del último lavado.

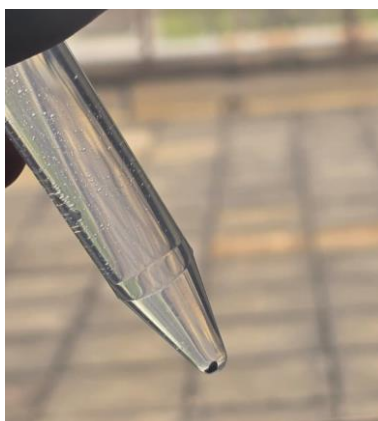


Figura 2: Imagen del pellet de partículas agregadas tras tres lavados mediante centrifugación.

2.1.3 Disolución oxidativa.

Posteriormente, se transfirió cuantitativamente el *pellet* lavado a un balón equipado con agitación magnética, agregando pequeñas porciones de agua Milli-Q en sucesivas etapas para arrastrar al remanente de sólido. La suspensión resultante se mantuvo bajo calentamiento suave en una manta calefactora (60–70 °C).

A continuación, se añadieron alícuotas sucesivas de 10 μL de HCl concentrado hasta alcanzar una concentración final de 1 M de HCl en el volumen total del sistema. Una vez ajustada la concentración del ácido, se procedió a la adición de alícuotas de 10 μL de una solución de H_2O_2 6 M. Las adiciones de H_2O_2 se repitieron de manera sucesiva hasta

observar la disolución completa del material sólido, indicativa de la oxidación total del Au metálico y la formación de una solución homogénea de Au (III).

Durante este proceso, el peróxido de hidrógeno actúa como agente oxidante, transformando el oro metálico (Au^0) en Au (III), mientras que el ácido clorhídrico aporta los iones cloruro necesarios para estabilizar al catión en forma del complejo tetracloroaurato $[\text{AuCl}_4]^-$. Visualmente, se observó un burbujeo leve, la desaparición gradual del precipitado marrón oscuro (Figura 3-A) y la posterior formación de una solución amarilla límpida (Figura 3-B), color característico del HAuCl_4 en agua. La reacción global puede representarse como:

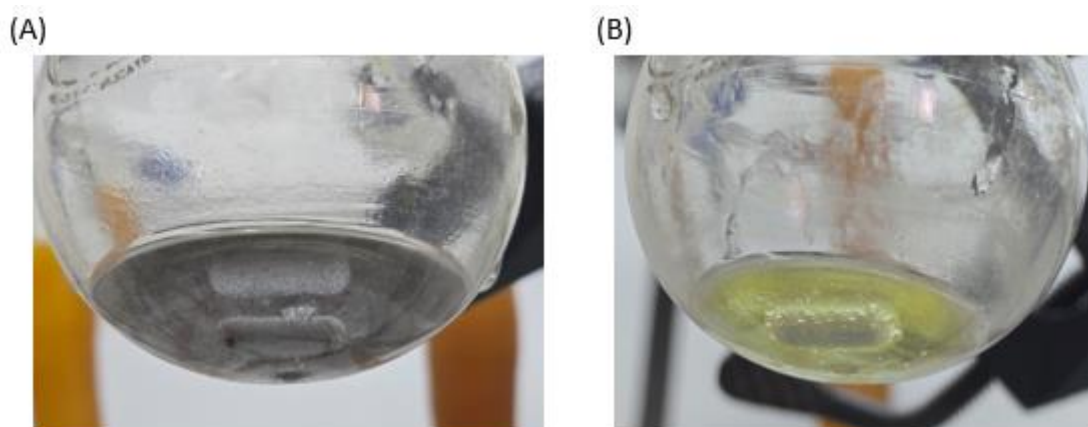
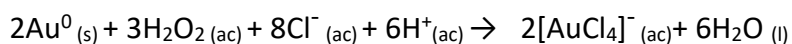


Figura 3: Imágenes de (A) *pellet* marrón oscuro correspondiente a las AuNPs antes de la disolución; (B) solución amarilla límpida de HAuCl_4 obtenida tras la disolución completa del sólido.

2.1.4 Eliminación de exceso de oxidante.

Para remover el H_2O_2 remanente, la solución resultante se mantuvo en reflujo suave durante 10 min. Este paso permitió eliminar el oxidante residual y evitar posibles interferencias en etapas posteriores de síntesis coloidal. Finalmente, como se observa en la Figura 4, se obtuvo una solución amarilla clara de HAuCl_4 , adecuada para su reutilización como precursor en la síntesis de nuevas nanopartículas.

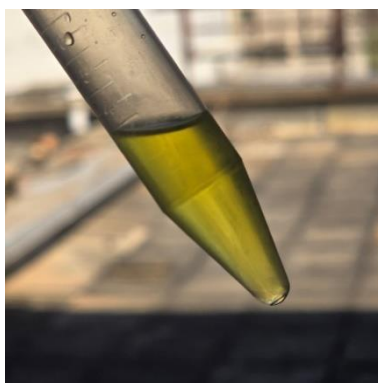


Figura 4: Imagen de la solución de HAuCl_4 obtenida tras la eliminación del H_2O_2 remanente.

2.1.5 Caracterización de soluciones de oro recuperado

La cuantificación de las especies de oro se llevó a cabo mediante espectroscopía de absorción UV–Vis, empleando un espectrofotómetro de arreglo de diodos Agilent 8453 o un equipo modular Ocean Optics. Las muestras se colocaron en celdas de cuarzo y los espectros se registraron utilizando el solvente de la suspensión como blanco; en la mayoría de los casos se empleó agua Milli-Q, aunque se utilizaron otros solventes según el protocolo de síntesis correspondiente. Este procedimiento de medición se mantuvo como estándar para todos los experimentos presentados en esta tesis.

Para la determinación de la concentración de Au (III) en las soluciones obtenidas tras los procesos de digestión oxidativa, se monitoreó la banda de absorción centrada en 313 nm, correspondiente al complejo $[AuCl_4]^-$. La concentración molar de oro disuelto se calculó a partir de la relación lineal entre la absorbancia en dicho máximo y el contenido de Au(III), de acuerdo con la metodología desarrollada previamente por el grupo.³ Este enfoque permitió evaluar de manera cuantitativa la eficiencia de recuperación en los distintos sistemas estudiados.

De forma complementaria, la cuantificación de Au⁰ en suspensiones coloidales se realizó a partir de la medida de la absorbancia a 400 nm. Este criterio, basado en las transiciones interbanda del oro metálico, permite estimar el contenido total de Au independientemente de la morfología de las nanopartículas presentes en la suspensión.^{4,5} Esta metodología se empleó para la determinación de concentraciones y el análisis de rendimientos de las síntesis abordadas.

2.2 Resultados de recuperación de oro según el tipo de residuo

La metodología general descrita en la sección anterior se aplicó sistemáticamente a residuos líquidos provenientes de diferentes protocolos de síntesis de AuNPs. Dado que los residuos analizados provienen de síntesis coloidales que emplean distintos agentes estabilizantes y generan nanopartículas de diferente morfología, el protocolo de recuperación se aplicó y evaluó de manera individual para cada sistema.

A continuación, se describirá la aplicación del protocolo a cada tipo de residuo, organizado según el estabilizante y el tipo de nanopartícula.

2.2.1 Esferas de Au estabilizadas con citrato de sodio

Tras la adición de NaCl en exceso, la suspensión coloidal desarrolló un precipitado compacto de color marrón intenso, que luego fue separado por centrifugación. Los lavados sucesivos permitieron eliminar el exceso de estabilizante, obteniéndose un pellet limpio que posteriormente se disolvió de forma rápida bajo condiciones oxidativas

con HCl/H₂O₂, dando lugar a una solución amarilla clara correspondiente al precursor ácido tetracloroáurico.

La conversión del oro metálico a especies de Au(III) se corroboró mediante espectroscopía de absorción UV-Vis. Como se observa en la Figura 5, el espectro de la suspensión inicial presenta la banda de LSPR característica con máximo en 520 nm, correspondiente a las nanopartículas de oro iniciales. Tras el proceso de digestión, el espectro del precursor regenerado exhibe exclusivamente la banda de absorción centrada en 313 nm, propia de las transiciones electrónicas del complejo [AuCl₄]⁻.

Para evaluar el rendimiento del proceso de recuperación, se realizó un balance de masa comparando la cantidad de sustancia inicial y final. La suspensión de partida (200 mL) presentó una concentración de oro metálico de 0,46 mM, determinada a partir de una absorbancia de 1,1 a 400 nm. Por otro lado, la cuantificación del precursor iónico regenerado [AuCl₄]⁻ se realizó mediante la banda a 313 nm; debido a la alta concentración del sistema, se efectuó una dilución 1:100 que resultó en un valor de absorbancia de 1,7. Este valor equivale a una concentración de 29 mM en el volumen final de 3 mL.

La comparación entre estas magnitudes permite determinar una eficiencia de recuperación del 95%, lo que demuestra la capacidad del método para transformar y concentrar el metal de manera cuantitativa. Este esquema de cálculo, fundamentado en la determinación de concentraciones de oro en forma coloidal e iónica, se empleó de manera sistemática para analizar el rendimiento de recuperación en los demás sistemas de síntesis descritos en este capítulo.

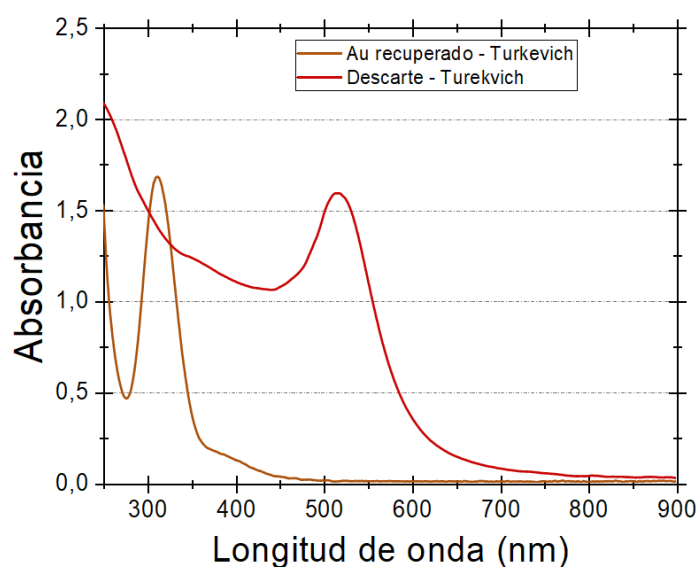


Figura 5: Espectros UV-Vis correspondientes al sistema citrato antes y después del proceso de recuperación de oro. La solución de Au recuperado fue diluida 1:100 para realizar la medida (curva marrón).

En conjunto, el sistema de nanopartículas esféricas obtenidas por el método del citrato (método de Turkevich) permitió reproducir sin dificultades el protocolo de recuperación previamente reportado, confirmando la conversión del oro metálico presente en el residuo en una solución de HAuCl_4 . Este sistema, caracterizado por la presencia de un único estabilizante aniónico, se adoptará como caso de referencia para la comparación con residuos de mayor complejidad que se analizarán en las secciones siguientes.

2.2.2 Esferas de Au estabilizadas con CTAB

Las suspensiones de nanopartículas de oro esféricas sintetizadas en presencia de CTAB presentaron inicialmente un color violeta translúcido, característico de este tipo de sistemas coloidales. La estabilidad coloidal de estas suspensiones se atribuye a la adsorción del surfactante catiónico sobre la superficie de las nanopartículas, que actúa como agente estabilizante.⁶

Tras la adición de NaCl , se observó un cambio progresivo en el color, que pasó de violeta translúcido a un tono más azulado y opaco, acompañado de la formación de agregados visibles y la posterior formación de un precipitado. El precipitado obtenido fue compacto, lo que facilitó su separación por centrifugación. Se aplicó el protocolo de tres lavados consecutivos descrito previamente, con el objetivo de eliminar restos solubles de CTAB y sales inorgánicas remanentes de la síntesis. Al finalizar esta etapa se obtuvo un *pellet* de color marrón oscuro.

Tras la digestión oxidativa con $\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}_2$, el sólido se disolvió completamente, dando lugar a una solución amarilla límpida, indicativa de la formación de HAuCl_4 como precursor recuperado. Esta conversión se corroboró mediante espectroscopía UV-Vis (Figura 6): el espectro de la suspensión inicial mostró una banda plasmónica centrada en 539 nm, correspondiente a nanopartículas esféricas estabilizadas con CTAB, mientras que la solución del precursor regenerado presentó la banda a 313 nm asociada al complejo $[\text{AuCl}_4]^-$. Siguiendo la metodología de balance de masa descrita anteriormente, se contrastó el residuo inicial (200 mL, 0,333 mM de Au^0) con el producto final obtenido (2,5 mL, 24 mM de $[\text{AuCl}_4]^-$). Este análisis arroja una eficiencia de recuperación del 90%.

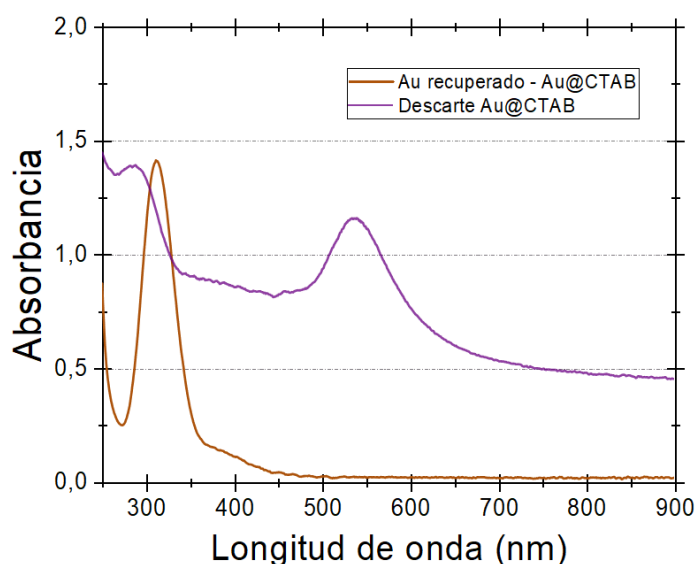


Figura 6: Comparación espectral del sistema estabilizado con CTAB antes y después del proceso de recuperación. La solución de Au recuperado fue diluida 1:100 para realizar la medida (curva marrón).

En conjunto, se pudo comprobar que el método de recuperación también fue compatible y efectivo para nanoesferas recubiertas con CTAB permitiendo la obtención de un precursor de oro adecuado para su reutilización.

2.2.3 Esferas de Au estabilizadas con citrato de sodio, ácido ascórbico y PVP

Las nanopartículas esféricas sintetizadas en presencia de polivinilpirrolidona (PVP), citrato de sodio y ácido ascórbico constituyen un sistema coloidal estabilizado por mecanismos distintos a los observados en suspensiones basadas exclusivamente en agentes iónicos. En este tipo de síntesis, el citrato y el ácido ascórbico actúan principalmente como agentes reductores, mientras que la estabilidad coloidal está dominada por el recubrimiento polimérico de PVP. Este polímero neutro e hidrofílico se adsorbe sobre la superficie de las nanopartículas y confiere estabilidad mediante repulsiones estéricas, un mecanismo ampliamente reconocido por su elevada eficacia frente a perturbaciones en la fuerza iónica.⁷

Sobre este sistema se evaluaron suspensiones frescas (recientemente sintetizadas) y envejecidas (almacenadas durante varias semanas), con el objetivo de analizar la influencia del estado del estabilizante en el proceso de recuperación. La suspensión fresca presentó una coloración rojo-violácea intensa, característica de AuNPs esféricas, mientras que la suspensión envejecida exhibió un tono marrón-rojizo. Este cambio cromático sugiere modificaciones en el entorno químico de la suspensión, compatibles con procesos de oxidación del ácido ascórbico residual y una posible degradación parcial del recubrimiento polimérico.

Tras la adición de NaCl en exceso, se observaron comportamientos contrastantes. En el caso de la suspensión fresca no se evidenció precipitación visible, incluso tras varios días de reposo, manteniéndose la coloración intensa y la estabilidad coloidal del sistema (Figura 7-A). En cambio, la suspensión envejecida mostró la formación progresiva de un precipitado marrón luego de un periodo de reposo de aproximadamente 48 h (Figura 7-B). No obstante, el sobrenadante conservó una coloración apreciable, indicando que una fracción de las nanopartículas permaneció en suspensión y, por lo tanto, que la coalescencia de las AuNPs fue limitada en comparación con los sistemas estabilizados con citrato o CTAB previamente presentados.

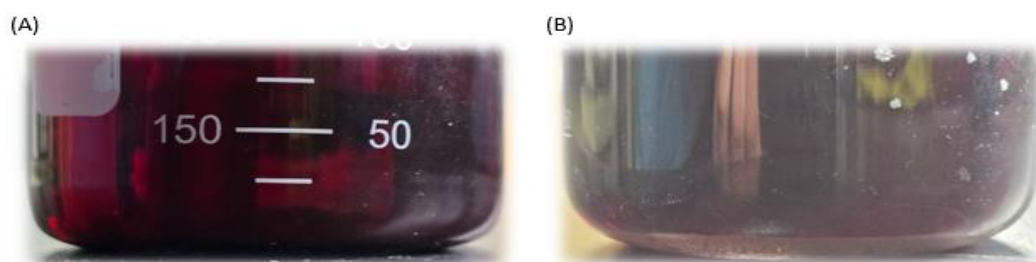


Figura 7: Comparación visual del comportamiento frente a NaCl en suspensiones estabilizadas con PVP: (A) suspensión fresca sin formación de precipitado tras varios días; (B) precipitación parcial observada en la suspensión envejecida.

El material recuperado a partir de la suspensión envejecida fue sometido a disolución oxidativa mediante HCl/H₂O₂. En este caso, el proceso fue más lento que en los sistemas estabilizados con citrato o CTAB, atribuible a la presencia de residuos poliméricos de PVP fuertemente asociados al pellet, que dificultan el acceso del oxidante a la superficie metálica. Tras sucesivas adiciones de H₂O₂ y calentamiento suave, el sólido se disolvió completamente, obteniéndose una solución amarilla límpida de HAuCl₄.

La conversión de las nanopartículas estabilizadas con PVP a especies iónicas presentó particularidades críticas que las distinguen de los sistemas anteriores. En la Figura 8 el espectro UV-Vis de la suspensión inicial mostró una señal ruidosa por debajo de 500 nm, con un hombro remanente alrededor de 520 nm. Tras el proceso de digestión, el precursor recuperado exhibió la banda característica a 313 nm correspondiente al complejo [AuCl₄]⁻. No obstante, se observó un incremento notable de la señal hacia el ultravioleta cercano; dicha señal se asocia a la presencia de PVP residual en la solución final, lo que sugiere que el polímero no se degrada completamente y es recuperado junto con el metal.

Debido a que la interferencia del polímero impide utilizar la absorbancia a 400 nm como descriptor fiable de la concentración de oro metálico, la eficiencia del proceso se evaluó contrastando el resultado con la concentración teórica inicial de 0,5 mM (equivalente a 0,1 mmol en el volumen de partida de 200 mL). En este sistema, se obtuvo un volumen final de 1 mL con una concentración de 0,35 mM. Este resultado es drásticamente

inferior a lo esperado, representando una eficiencia de recuperación de apenas el 0,35%.

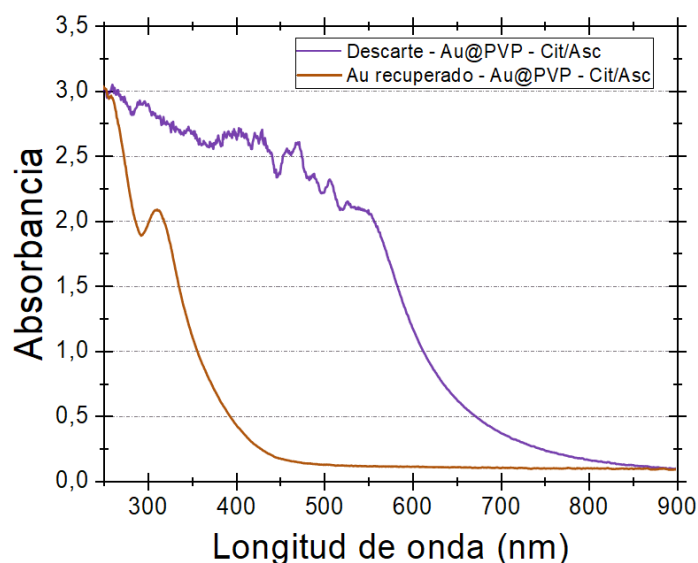


Figura 8: Espectros UV–Vis correspondientes a la suspensión coloidal inicial de AuNPs estabilizadas con PVP (curva violeta) y a la solución de HAuCl_4 recuperada tras la disolución oxidativa de la suspensión envejecida (curva marrón).

En conjunto, estos resultados evidencian que la fuerte estabilización estérica impartida por el PVP no solo limita la agregación inducida por sal, sino que reduce drásticamente la eficiencia global del proceso de recuperación bajo las condiciones ensayadas. Este comportamiento contrasta con la alta eficiencia observada en los sistemas estabilizados electrostáticamente (citrato y CTAB) y es consistente con lo reportado en la literatura, donde se destaca la elevada robustez coloidal de los recubrimientos poliméricos neutros frente a perturbaciones en la fuerza iónica.⁷

2.2.4 Nanovarillas estabilizadas con CTAB

Las suspensiones de nanovarillas de oro (AuNRs) estabilizadas con CTAB presentaron inicialmente la coloración violeta-azulada característica de este tipo de estructuras anisotrópicas. Tras la adición de NaCl en exceso, no se observaron cambios inmediatos en la coloración ni una precipitación evidente, en contraste con lo observado para las nanoesferas estabilizadas con CTAB. Para promover la agregación fue necesario aplicar un calentamiento moderado (35 °C), tras lo cual se observó la formación progresiva de un precipitado marrón oscuro. Durante los lavados sucesivos por centrifugación se generó abundante espuma, atribuible a la presencia de surfactante remanente; sin embargo, luego de tres ciclos de lavado se obtuvo un pellet compacto y fácilmente manipulable.

El sólido recuperado fue sometido a disolución oxidativa mediante HCl/ H_2O_2 , el proceso avanzó de manera eficiente, observándose la transformación del pellet marrón en una

solución amarilla límpida, indicativa de la oxidación de Au^0 a $\text{Au}(\text{III})$. La solución resultante fue sometida a reflujo suave para eliminar el exceso de oxidante.

El seguimiento del proceso se realizó mediante espectroscopía UV-Vis (Figura 9). La suspensión inicial exhibió dos bandas plasmónicas bien definidas, correspondientes a los modos transversal (520 nm) y longitudinal (745 nm), característicos de las nanovarillas de oro. En contraste, la solución final presentó una única banda intensa centrada en 313 nm, atribuible al complejo $[\text{AuCl}_4]^-$, confirmando la oxidación completa. Siguiendo la metodología de balance de masa, se comparó el residuo inicial (200 mL, 0,5 mM de Au^0), con el producto final obtenido (2,5 mL, 35 mM de $[\text{AuCl}_4]^-$). Este análisis determina una eficiencia de recuperación del 87%, demostrando que la complejidad estructural de las nanovarillas no impide su reconversión.

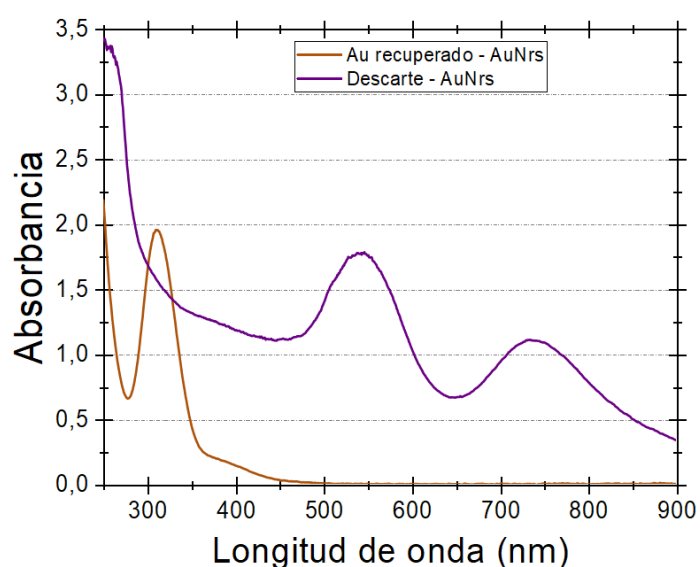


Figura 9: Comparación espectral del sistema de AuNRs estabilizadas con CTAB antes y después del proceso de recuperación. La solución de Au recuperado fue diluida 1:100 para realizar la medida (curva marrón).

En conjunto, estos resultados muestran que la recuperación de oro a partir de suspensiones de AuNRs estabilizadas con CTAB requiere etapas adicionales para inducir la agregación y remover el exceso de surfactante, pero permite finalmente obtener soluciones precursoras adecuadas para su reutilización.

2.3 Solución de desechos general

Finalmente, se evaluó la recuperación de oro a partir de una solución de desechos generales, a diferencia de los ensayos previos con estabilizantes definidos. Esta muestra, conformada por la mezcla de suspensiones residuales y aguas de lavado acumuladas, representa un escenario real de gestión de residuos de laboratorio, donde coexisten diversos agentes estabilizantes y componentes químicos.

La suspensión inicial presentaba un color oscuro y aspecto turbio, con una respuesta óptica compleja debido a la coexistencia de nanopartículas esféricas, anisotrópicas y restos orgánicos derivados de los distintos protocolos (Figura 10). Tras la adición de NaCl en exceso, se observó la formación de un precipitado marrón de forma menos marcada que en los sistemas individuales. Este comportamiento es coherente con una menor concentración de oro inicial, atribuible a la naturaleza del residuo que, al incluir restos de lavados, se encuentra más diluido que las suspensiones de síntesis directa.

Durante la disolución oxidativa con HCl/H₂O₂, el sistema demandó un mayor volumen de oxidante y tiempos prolongados de calentamiento y agitación. El sistema requirió mayor volumen de oxidante y tiempos prolongados de reacción. Esta resistencia, similar a la observada con PVP, sugiere que la complejidad de la matriz orgánica impone una barrera estérica al proceso. La abundante espuma detectada confirmó la presencia de múltiples tensoactivos. Finalmente, se obtuvo una solución amarilla límpida, confirmando la conversión exitosa de Au⁰ a [AuCl₄]⁻ incluso en este sistema multicomponente.

Como se muestra en la Figura 10, el espectro UV-Vis de la suspensión inicial exhibió una superposición de contribuciones plasmónicas sin bandas bien definidas, consistente con un sistema coloidal heterogéneo. En contraste, el espectro del producto recuperado mostró exclusivamente la banda característica a 313 nm, indicando que el proceso de oxidación fue exitoso. La concentración final del precursor fue de 5,5 mM, en un volumen de 2 mL, un valor inferior al de los procesos individuales que resulta consistente con la baja concentración de oro por unidad de volumen presente en este tipo de residuo mixto.

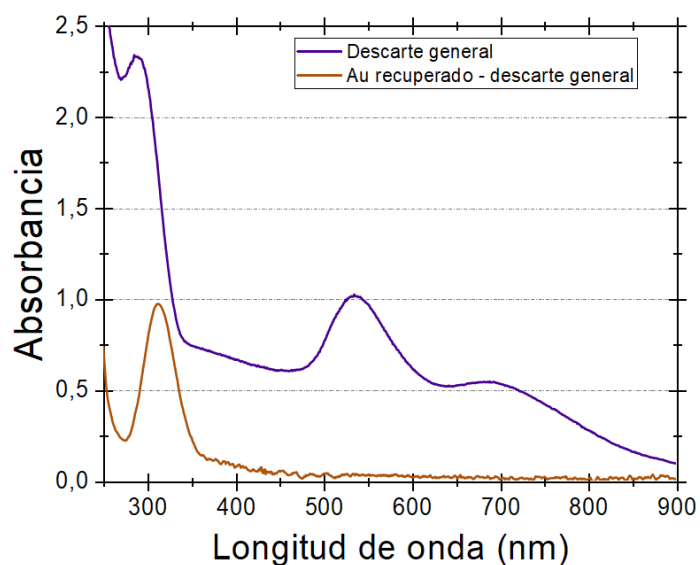


Figura 10 : Comparación espectral de la solución de desechos general antes y después del proceso de recuperación. La solución de Au recuperado fue diluida 1:30 para realizar la medida (curva marrón)

Los resultados obtenidos demuestran que el protocolo de recuperación desarrollado permite obtener soluciones de Au (III) a partir de residuos líquidos provenientes de distintas síntesis coloidales, con concentraciones adecuadas para su reutilización como precursor.

2.3 Conclusiones

En este capítulo se analizó de manera sistemática la recuperación de oro a partir de residuos líquidos generados en distintas síntesis coloidales de nanopartículas de oro, aplicando el protocolo desarrollado en el grupo y evaluando su desempeño en función del estabilizante presente en cada sistema. El estudio individualizado de los residuos permitió establecer de forma directa la influencia del entorno químico superficial sobre la eficiencia global del proceso.

Los sistemas estabilizados electrostáticamente mostraron recuperaciones elevadas. En el caso de las AuNPs estabilizadas con citrato se alcanzó una eficiencia del 95%, mientras que en los sistemas con CTAB se obtuvieron rendimientos del 90% para nanoesferas y del 87% para nanovarillas. Estos valores confirman que el protocolo permite regenerar soluciones de Au (III) con eficiencias comparables a las reportadas para sistemas modelo, siendo las desviaciones atribuibles principalmente a pérdidas físicas durante las etapas de transferencia, lavado y manipulación.

En contraste, las suspensiones estabilizadas con PVP presentaron una recuperación marcadamente inferior (0,35%), en concordancia con la fuerte estabilización estérica impartida por el polímero. En estos sistemas, la precipitación del metal resultó limitada y la disolución oxidativa significativamente más lenta, evidenciando que la química superficial condiciona tanto la desestabilización coloidal como la cinética de recuperación.

La aplicación del protocolo a una solución de desechos generales, compuesta por mezclas de residuos de síntesis y aguas de lavado, permitió además validar el procedimiento en un escenario representativo de la práctica experimental real. A pesar de la heterogeneidad de la matriz, fue posible regenerar el precursor Au (III), confirmando la robustez operativa del método frente a composiciones complejas.

Desde el punto de vista económico, el análisis realizado para soluciones de Au (III) 29 mM, proveniente del sistema Turkevich, indicó un costo efectivo aproximado de 12 USD·mL⁻¹ para el precursor recuperado, considerando reactivos y costo operativo experimental, frente a un valor de referencia de 6,4 USD·mL⁻¹ estimado para una solución de igual concentración preparada a partir de oro comercial. Si bien, en la escala de laboratorio empleada, el costo del precursor recuperado resulta superior, esta relación refleja condiciones de procesamiento con volúmenes reducidos y elevada carga

operativa relativa. La ampliación del volumen de tratamiento constituye una vía directa para disminuir el costo unitario sin modificar el esquema químico del protocolo. Esta comparación adquiere relevancia adicional al considerar que el oro es un recurso no renovable cuyo precio presenta una tendencia sostenida al alza, impactando de manera directa en el costo de los precursores comerciales.

En conjunto, los resultados obtenidos demuestran que el protocolo de recuperación es técnicamente viable, siendo su eficiencia fuertemente dependiente del agente estabilizante. Asimismo, establecen una base experimental sólida para evaluar la reutilización del Au (III) regenerado.

2.4 Referencias

- (1) Sharma, P.; Guleria, P.; Kumar, V. Nanomaterial Recycling: An Overview. In *Nanomaterials Recycling*; Elsevier, 2022; pp 3–19. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-90982-2.00001-9>.
- (2) Norgate, T.; Haque, N. Using Life Cycle Assessment to Evaluate Some Environmental Impacts of Gold Production. *Journal of Cleaner Production* **2012**, *29–30*, 53–63. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2012.01.042>.
- (3) Oestreicher, V.; García, C. S.; Soler-Illia, G. J. A. A.; Angelomé, P. C. Gold Recycling at Laboratory Scale: From Nanowaste to Nanospheres. *ChemSusChem* **2019**, *12* (21), 4882–4888. <https://doi.org/10.1002/cssc.201901488>.
- (4) Haiss, W.; Thanh, N. T. K.; Aveyard, J.; Fernig, D. G. Determination of Size and Concentration of Gold Nanoparticles from UV–Vis Spectra. *Anal. Chem.* **2007**, *79* (11), 4215–4221. <https://doi.org/10.1021/ac0702084>.
- (5) Hendel, T.; Wuithschick, M.; Kettemann, F.; Birnbaum, A.; Rademann, K.; Polte, J. In Situ Determination of Colloidal Gold Concentrations with UV–Vis Spectroscopy: Limitations and Perspectives. *Anal. Chem.* **2014**, *86* (22), 11115–11124. <https://doi.org/10.1021/ac502053s>.
- (6) Nikoobakht, B.; El-Sayed, M. A. Preparation and Growth Mechanism of Gold Nanorods (NRs) Using Seed-Mediated Growth Method. *Chem. Mater.* **2003**, *15* (10), 1957–1962. <https://doi.org/10.1021/cm020732l>.
- (7) Napper D. H. *Polymeric Stabilization of Colloidal Dispersions*, 4th ed.; Vol. 18.

Capítulo 3: Síntesis de nanopartículas de oro a partir de soluciones de oro provenientes de recuperación de residuos.

Como se introdujo anteriormente, las nanopartículas de oro (AuNPs) constituyen sistemas de alto interés científico y tecnológico debido a sus propiedades ópticas, electrónicas y catalíticas, las cuales dependen fuertemente de su tamaño, forma y entorno superficial.¹ Esta sensibilidad estructural las convierte en materiales versátiles para aplicaciones en sensado,^{2,3} catálisis,⁴⁻⁶ biomedicina,^{7,8} entre otras.

La obtención controlada de AuNPs por métodos de química coloidal requiere comprender y modular los procesos coloidales que gobiernan su formación. En términos generales, la síntesis se basa en la reducción de un precursor metálico en solución, dando lugar a núcleos de oro que posteriormente crecen y se estabilizan mediante la acción de agentes químicos adecuados. Para llevar a cabo estos procesos se requiere:

- Un precursor metálico, usualmente ácido tetracloroáurico (HAuCl_4), que aporta los iones Au (III).
- Un agente reductor, responsable de promover la reducción de los iones Au (III) a oro metálico (Au^0), aunque esta transformación no necesariamente ocurre de manera completa en todos los sistemas.
- Un agente estabilizante que previene la agregación de las partículas finales y puede direccionar el crecimiento de los núcleos.

El control preciso de variables experimentales como el pH, la temperatura, la concentración de reactivos, el orden de adición y el medio de reacción (acuoso u orgánico) permite ajustar la cinética de nucleación y crecimiento, obteniendo así partículas con geometrías específicas —esféricas o anisotrópicas— y propiedades ópticas diferenciadas. Estos aspectos han sido ampliamente discutidos en la literatura sobre la síntesis coloidal de nanopartículas de oro y su control morfológico.^{9,10,11}

En este capítulo se propuso como objetivo evaluar la viabilidad de utilizar una solución de HAuCl_4 obtenida mediante el reciclaje de residuos líquidos descrito en el Capítulo 2 (en adelante, oro recuperado) como sustituto sostenible del precursor comercial en la síntesis de nanopartículas de oro, analizando su influencia sobre la morfología, el tamaño y la respuesta óptica de los coloides obtenidos. Asimismo, se buscó identificar posibles diferencias en el comportamiento químico entre ambos precursores y su impacto en la reproducibilidad de los procesos de síntesis.

Para ello, se seleccionaron y adaptaron diversos protocolos de síntesis coloidal reconocidos por su capacidad para generar morfologías reproducibles y bien definidas. Cada procedimiento se ejecutó en paralelo empleando dos tipos de precursores: HAuCl_4

comercial (en adelante, oro comercial), de alta pureza, y oro recuperado, obtenido a partir del reciclaje de residuos.

Con el fin de facilitar la presentación y el análisis comparativo de los resultados, las síntesis se agruparon en dos categorías principales, diferenciadas según la naturaleza del proceso de crecimiento:

- *Síntesis sin semilla*, en las que la nucleación y el crecimiento de las partículas ocurren a partir de una solución homogénea, y
- *Síntesis con semilla*, en las que se emplean nanopartículas preformadas como núcleos.

En las siguientes secciones se describen las rutas de síntesis coloidal empleadas para la obtención de nanopartículas de oro utilizando como precursor oro recuperado. Se presentan en primer lugar las síntesis sin semilla y, posteriormente, los métodos con semilla, detallando las condiciones experimentales, las observaciones relevantes y los resultados obtenidos en cada caso, con el objetivo de evaluar la viabilidad del precursor recuperado en distintas estrategias de crecimiento coloidal.

3.1 AuNPs sin semilla

Las rutas de síntesis sin semilla constituyen los métodos más directos para obtener AuNPs a partir de una solución homogénea, en la cual la nucleación inicial y el posterior crecimiento ocurren de manera secuencial dentro de un mismo medio, sin requerir núcleos preformados. En esta sección, se seleccionaron exclusivamente protocolos ya establecidos y ampliamente utilizados dentro del grupo, cuya reproducibilidad con oro comercial había sido previamente verificada. Estos métodos emplean uno o dos agentes reductores que, según el sistema, pueden actuar también como estabilizantes superficiales. La elección de estas síntesis permitió evaluar con precisión la influencia del precursor —comercial versus recuperado— sobre la estabilidad, morfología y reproducibilidad de las suspensiones coloidales generadas, sin introducir variaciones adicionales asociadas al diseño del método.

3.1.1 Método del citrato

La síntesis mediante el método desarrollado por Turkevich *et al.* constituye una de las estrategias más empleadas para obtener AuNPs esféricas estables en suspensión coloidal. En este procedimiento, el citrato de sodio dihidratado ($\text{Na}_3\text{Cit}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$) actúa como agente reductor y estabilizante, promoviendo la reducción de los iones Au (III) provenientes de HAuCl_4 a Au^0 y otorgando una carga superficial negativa que, por repulsión electrostática, limita la agregación de las partículas formadas.¹² El proceso se

lleva a cabo en medio acuoso, utilizando agua Milli-Q, bajo agitación constante y condiciones de ebullición suave.

En este trabajo se sintetizaron AuNPs empleando un protocolo adaptado del método de Turkevich, ajustado a las condiciones experimentales del sistema bajo estudio. Para ello, se preparó una solución acuosa de HAuCl_4 (0,5 mM) con un volumen final de 250 mL, que se llevó a ebullición bajo agitación. Al alcanzarse la ebullición, se adicionaron rápidamente 12,5 mL de una solución de $\text{Na}_3\text{Cit}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ al 1 % m/v. La mezcla se mantuvo en ebullición durante 15 min y posteriormente se dejó enfriar a temperatura ambiente. Con el objetivo de comparar el desempeño de distintas soluciones precursoras, se realizaron dos síntesis paralelas: una empleando oro comercial y otra utilizando oro recuperado. En ambos casos se mantuvieron constantes las proporciones de reactivos y las condiciones experimentales, de modo que la única diferencia entre los sistemas fue la procedencia de la solución precursora.

En la síntesis realizada con oro comercial, tras la adición de $\text{Na}_3\text{Cit}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ a la solución de HAuCl_4 en ebullición, se observó una rápida reducción del precursor, evidenciada por los cambios de color característicos: de incolora a negra y finalmente a un tono rojo rubí. Este comportamiento es indicativo de la formación de una suspensión coloidal estable de AuNPs esféricas.

En contraste, al emplear el precursor recuperado bajo las mismas condiciones de síntesis, no se obtuvo la coloración roja característica de un coloide estable. La suspensión adquirió inicialmente un tono violeta oscuro, que con el tiempo evolucionó hacia una dispersión opaca e inestable, acompañada por la formación de agregados visibles. Este comportamiento sugiere una reducción incompleta del Au (III) y/o un proceso de nucleación no controlado, posiblemente influenciado por la composición química residual del precursor recuperado y por fenómenos de agregación de las partículas formadas.

La Figura 1 muestra el espectro UV-Vis correspondiente a la suspensión coloidal sintetizada a partir de oro comercial. El espectro presenta una banda plasmónica estrecha y simétrica centrada en 513 nm (Figura 1-A), coherente con la formación de AuNPs esféricas de tamaño relativamente uniforme y sin evidencias de agregación. Un indicador adicional del correcto desarrollo de la síntesis por el método de Turkevich es la absorbancia registrada a 400 nm, que alcanzó un valor cercano a 1,1, consistente con lo reportado para suspensiones de nanopartículas obtenidas bajo condiciones similares. Todas las nanopartículas sintetizadas en el presente capítulo fueron caracterizadas morfológicamente mediante microscopía electrónica de barrido (SEM). Las medidas se realizaron utilizando un microscopio Carl Zeiss SUPRA 40 equipado con un cañón de emisión de campo (CMA, FCEyN, UBA). Las imágenes se adquirieron en modo de electrones secundarios, empleando un detector *in-lens* para mejorar la resolución y el contraste superficial. Para la preparación de las muestras, se fijó una oblea de silicio

sobre un soporte de aluminio mediante cinta conductora de carbón, y se dejó secar una gota de la suspensión coloidal correspondiente sobre el sustrato. Este mismo procedimiento se empleó de manera sistemática para todas las muestras analizadas en este capítulo.

Las imágenes obtenidas por SEM, incluidas en la Figura 1-B, confirmaron una morfología predominantemente esférica, con un diámetro promedio de 12 ± 2 nm.

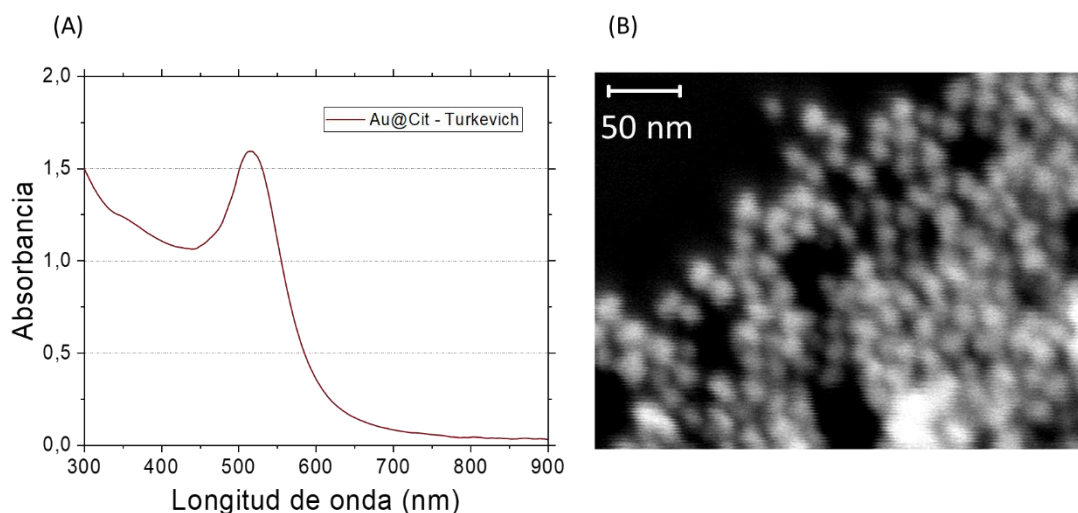


Figura 1: (A) Espectro UV-Vis de la suspensión de AuNPs sintetizadas con Au comercial (B) Imagen de SEM de nanoestructuras sintetizadas con oro comercial.

Tal como se había observado previamente en el grupo,¹³ las soluciones de HAuCl_4 recuperado contienen concentraciones elevadas de iones cloruro y presentan un pH más ácido que las provenientes de reactivos comerciales, debido al uso de exceso de HCl durante el proceso de recuperación. Estas condiciones modifican la especiación del oro en solución, favoreciendo la formación de complejos clorados, cuya reducción por citrato es menos eficiente.¹⁴ Adicionalmente, la mayor acidez del medio y la mayor fuerza iónica también afecta la especiación del citrato, disminuyendo su capacidad para actuar simultáneamente como reductor y estabilizante.

En conclusión, la síntesis basada en el método del citrato permitió obtener nanopartículas de oro esféricas, bien definidas y coloidalmente estables únicamente cuando se empleó oro comercial como precursor. La estrechez de la banda plasmónica, los valores de absorbancia característicos y la uniformidad morfológica observada por SEM reflejan un proceso de nucleación y crecimiento homogéneo. En cambio, el uso de oro recuperado condujo a suspensiones inestables y a respuestas ópticas no características, evidenciando interferencias químicas asociadas principalmente al exceso de cloruros y a la acidez residual del precursor.

3.1.2 Método combinado con citrato de sodio y ácido ascórbico

La combinación de citrato de sodio ($\text{Na}_3\text{Cit}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$) y ácido ascórbico (H_2Asc) permite aprovechar la acción conjunta de un reductor suave y uno más fuerte. Este sistema ha sido desarrollado y estudiado en detalle dentro del grupo de trabajo,¹⁵ evidenciando que las características finales de las nanopartículas dependen fuertemente del pH del medio de síntesis, debido a la especiación ácido–base de los tres reactivos involucrados: ácido cítrico (H_3Cit), H_2Asc y HAuCl_4 . Dado que el pH determina qué especies iónicas están presentes y, por lo tanto, su reactividad en la reducción del oro, para esta síntesis se seleccionó trabajar en torno al pK_{a3} del H_3Cit (6,4), una región de máximo poder regulador. En estas condiciones, y tal como se ha demostrado en estudios del grupo, la variación en la concentración de H_2Asc permite modular el diámetro de las nanopartículas obtenidas e incluso obtener partículas anisotrópicas.

Para este método, las síntesis se realizaron en medio acuoso empleando un volumen final de 6 mL por ensayo, bajo agitación constante. El procedimiento experimental se realizó siguiendo un orden de adición estricto: primero se incorporó el agua Milli-Q, luego una solución buffer de citrato preparado a partir de H_3Cit y $\text{Na}_3\text{Cit}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (17,2 % y 82,8 % v/v, respectivamente) hasta una concentración final de 250 mM, seguida de PVP-10K (concentración final de 50 μM), y el H_2Asc en concentraciones finales de 1, 25 y 250 mM, según el ensayo. Finalmente, se añadió la solución de HAuCl_4 (concentración final 0,5 mM), iniciándose así la reducción del Au (III) y la formación del oro coloidal. Todas las reacciones se realizaron en paralelo utilizando tanto el precursor de oro comercial como el oro recuperado, manteniendo idénticas condiciones de concentración, volumen y orden de adición.

En la Figura 2 se comparan los espectros UV–Vis correspondientes a las suspensiones obtenidas con 1 mM, 25 mM y 250 mM de H_2Asc , utilizando tanto oro comercial como oro recuperado.

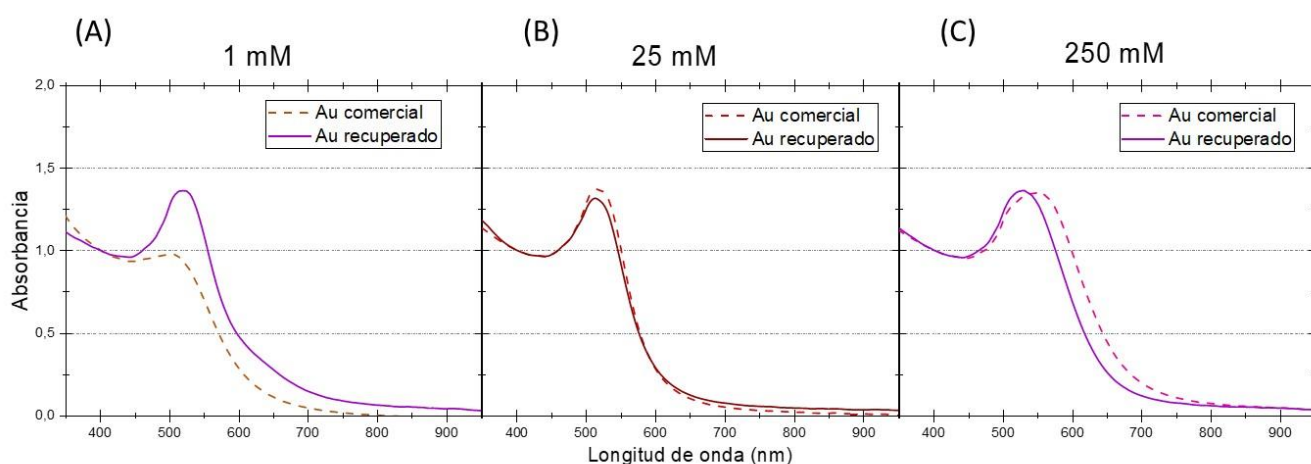


Figura 2: Espectros UV-Vis de las suspensiones de AuNPs sintetizadas por el método combinado con H_3Cit , H_2Asc en H_2O utilizando Au comercial y Au recuperado en una concentración de H_2Asc de (A) 1 mM, (B) 25 mM y (C) 250 mM.

Para 1 mM de H₂Asc, la reacción con oro comercial produjo una suspensión de color anaranjado y una banda plasmónica con forma de hombro entre 500–550 nm. Este comportamiento es consistente con la formación de nanopartículas esféricas de diámetros menores a 10 nm. En cambio, la suspensión obtenida con oro recuperado presentó un color violeta más oscuro y una banda LSPR más ancha y desplazada hacia longitudes de onda mayores, lo que sugiere un aumento en el diámetro promedio, mayor polidispersidad y posible agregación.^{1,16}

Estas observaciones se corroboran en las imágenes SEM de la Figura 3, donde se aprecian partículas esféricas muy pequeñas cuando se utilizó oro comercial y partículas con mayor diámetro y polidispersión cuando se empleó el precursor recuperado. Lamentablemente, la calidad de las imágenes no permite hacer un análisis detallado de los tamaños obtenidos.

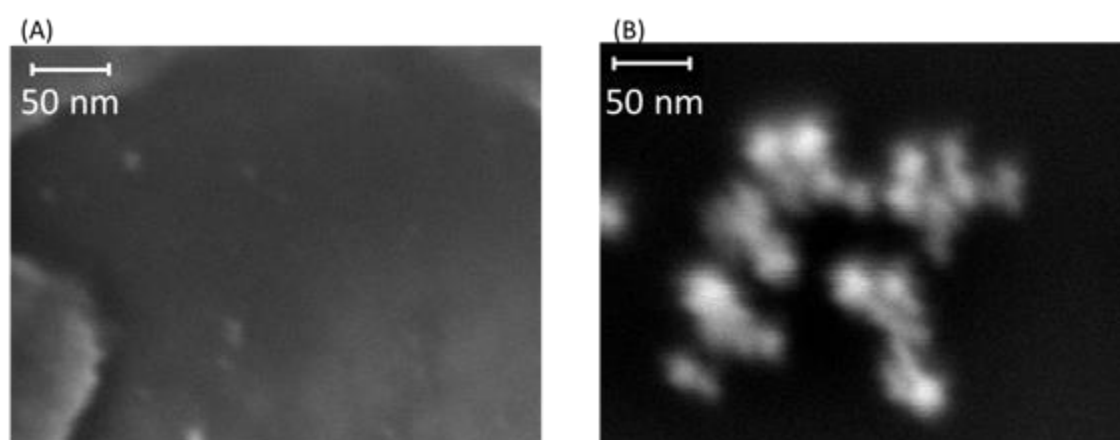


Figura 3: Imágenes de SEM de las nanoestructuras sintetizadas con [H₂Asc] = 1 mM (A) oro comercial y (B) oro recuperado.

Cuando se utilizó una concentración de 25 mM de H₂Asc, ambas reacciones generaron suspensiones de color rojo rubí intenso. Los espectros UV–Vis correspondientes mostraron bandas LSPR centradas entre 520 y 530 nm, prácticamente superpuestas, lo que es característico de AuNPs esféricas y relativamente monodispersas. En este régimen de concentración no se observaron diferencias significativas entre los sistemas preparados con oro comercial y con oro recuperado desde el punto de vista óptico.

Las micrografías SEM de la Figura 4-A y B confirmaron en ambos casos una morfología predominantemente esférica, con diámetros promedio de 11 ± 2 nm para el oro comercial y 10 ± 2 nm para el oro recuperado.

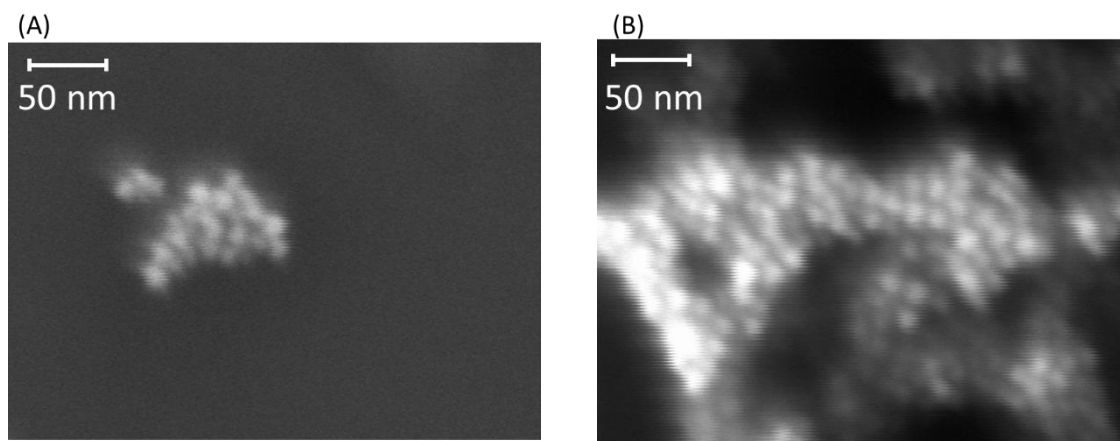


Figura 4: Imágenes de SEM de las nanoestructuras sintetizadas con $[H_2Asc] = 25 \text{ mM}$: (A) oro comercial y (B) oro recuperado.

En el caso de las muestras preparadas con 250 mM de H_2Asc , ambas suspensiones adquirieron una coloración violeta intensa. Los espectros UV-Vis exhibieron un marcado ensanchamiento de la banda plasmónica y un corrimiento hacia mayores longitudes de onda, indicativos de partículas de mayor tamaño y mayor heterogeneidad.

Las micrografías SEM presentadas en la Figura 5-A y B confirmaron este comportamiento, mostrando partículas esféricas con diámetros promedio de $12 \pm 1 \text{ nm}$ para el oro comercial y $13 \pm 3 \text{ nm}$ para el oro recuperado, evidenciándose en este último caso una mayor polidispersidad.

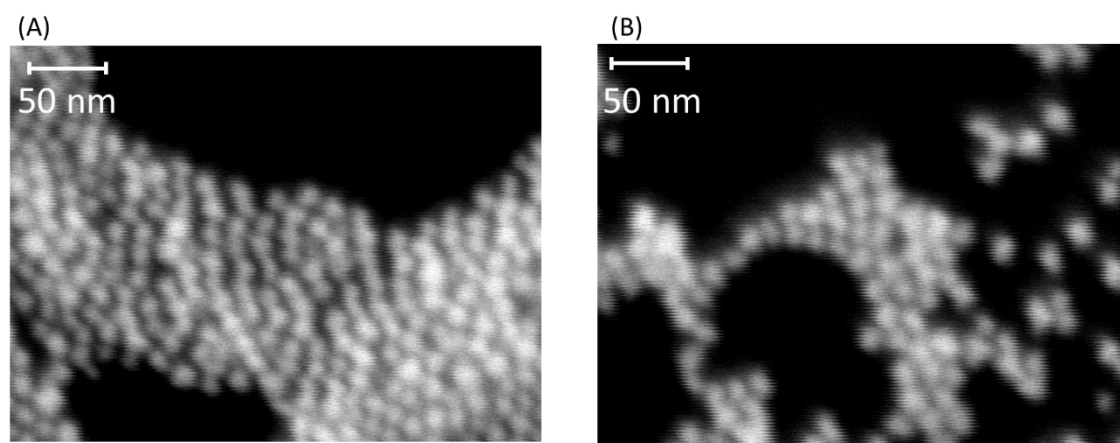


Figura 5: Imágenes de SEM de las nanoestructuras sintetizadas con $[H_2Asc] = 250 \text{ mM}$: (A) oro comercial y (B) oro recuperado.

En conjunto, los resultados muestran que el oro recuperado puede emplearse como precursor para la obtención de nanopartículas de oro esféricas mediante reducción con ácido ascórbico y citrato de sodio, aunque el resultado final varía en función de la concentración de reductor utilizada, así como de las condiciones generales de la síntesis. A bajas concentraciones de H_2Asc (1 mM), el uso del precursor recuperado conduce a suspensiones con mayor heterogeneidad en tamaño y una respuesta plasmónica más ancha y desplazada respecto a las obtenidas con oro comercial. En el rango intermedio

de 25 mM de H₂Asc, ambos precursores permiten obtener nanopartículas con morfología esférica, tamaños promedio comparables y respuestas ópticas prácticamente indistinguibles.

A concentraciones elevadas de H₂Asc (250 mM), si bien se forman AuNPs en ambos sistemas, se observan diferencias en la distribución de tamaños y en la polidispersidad, particularmente en las muestras sintetizadas a partir de oro recuperado. En su conjunto, estos resultados evidencian que la síntesis de AuNPs esféricas mediante este enfoque experimental constituye un sistema sensible a múltiples variables, incluso cuando se emplean precursores comerciales, y que dicha complejidad se ve acentuada al utilizar soluciones de oro recuperado con composición química residual no completamente controlada.

3.2 AuNPs con semilla

Las rutas de síntesis con semilla permiten un control más preciso sobre el tamaño y la morfología de las nanopartículas de oro, al desacoplar las etapas de nucleación y crecimiento. En estos métodos, se emplean semillas preformadas —generalmente AuNPs esféricas pequeñas y estabilizadas— que actúan como sitios preferenciales para la deposición posterior de oro a partir de una solución de crecimiento. De esta manera, la formación de nuevos núcleos en la etapa de crecimiento se minimiza, y el aumento de tamaño ocurre principalmente sobre superficies preexistentes.¹⁷

El proceso de crecimiento requiere tres componentes fundamentales: (i) un precursor metálico (HAuCl₄), (ii) un agente reductor suave, como el ácido ascórbico, que permite la reducción controlada del Au (III) sin promover la formación significativa de nuevas partículas, y (iii) un estabilizante, que en muchos casos actúa como director de crecimiento anisotrópico mediante la formación de micelas o por adsorción selectiva sobre determinadas facetas cristalinas del oro. Dependiendo de las condiciones experimentales (relación de concentración semilla/precursor, naturaleza y concentración del surfactante, temperatura, etc.), pueden obtenerse nanopartículas con diversas morfologías.

En este trabajo, las síntesis con semilla se realizaron en paralelo utilizando oro comercial y oro recuperado como precursores, con el objetivo de evaluar la capacidad de este último para reproducir la morfología, la respuesta óptica y la estabilidad coloidal de los sistemas convencionales.

3.2.1 Nanopartículas esféricas obtenidas en presencia de CTAB

En este sistema, se utiliza ácido ascórbico como un reductor suave capaz de transformar Au (III) en Au (I) y posteriormente en Au⁰, mientras que el CTAB actúa como agente estabilizante, adsorbiéndose sobre la superficie de las partículas en crecimiento y favoreciendo la obtención de morfologías esféricas uniformes. El radio final de las nanopartículas (r_f) puede regularse ajustando la relación entre el oro aportado por el precursor ($[Au]_{sal}$) y el contenido metálico de las semillas (r_o), de acuerdo a la

Ecuación 1.¹⁸

$$[Au]_{semillas} = \frac{[Au]_{sal}}{\left(\frac{r_o}{r_f}\right)^3 - 1} \quad \text{Ecuación 1}$$

Las síntesis se realizaron en frascos de vidrio con un volumen final de 25 mL, manteniendo la temperatura constante a 35 °C. En cada ensayo se preparó una solución de crecimiento conteniendo HAuCl₄ (0,25 mM), utilizando tanto oro comercial como oro recuperado, y CTAB (0,015 M) en agua Milli-Q. La solución se dejó estabilizar hasta obtener un medio homogéneo y traslúcido.

En forma paralela, las suspensiones de semillas (concentración inicial de 0,5 mM) se mezclaron en proporción 1:1 en volumen con una solución de CTAB (concentración inicial 0,03 M) y se mantuvieron bajo agitación durante 15 min, a fin de favorecer su estabilización en el medio surfactante.

Posteriormente, se añadió solución de ácido ascórbico recién preparada (concentración final de 0,5 mM) a la solución de crecimiento, observándose la decoloración característica asociada a la reducción parcial del precursor. A continuación, se incorporó la suspensión de semillas en una concentración y volumen calculados a partir de la relación geométrica propuesta en la

Ecuación 1. La mezcla se agitó manualmente durante algunos segundos y luego se dejó en reposo a 35 °C durante 30 min para completar el crecimiento de las nanopartículas. Las suspensiones resultantes se purificaron por centrifugación (4500 rpm, 30 min) y se resuspendieron en agua Milli-Q para su posterior caracterización.

Para esta síntesis se consideraron inicialmente dos tipos de nanopartículas esféricas como semillas: obtenidas por el método del citrato (ver sección 3.1.1) y semillas sintetizadas mediante el sistema combinado citrato/ácido ascórbico con $[H_2Asc] = 25$ mM (ver sección 3.1.2). Como se discutió en la sección anterior, el método de citrato no permitió obtener suspensiones estables ni reproducibles utilizando oro recuperado, lo que imposibilitó su uso como semillas. En consecuencia, se utilizó oro comercial para su preparación. Para el caso del sistema combinado, se seleccionaron nanopartículas esféricas sintetizadas por método de citrato/ácido ascórbico, con diámetros en el rango de 10–15 nm, un tamaño que resulta adecuado para las rutas de crecimiento evaluadas.

En este caso, las partículas se prepararon exclusivamente a partir de Au recuperado. Esta estrategia de selección de semillas será aplicada también en las síntesis con semilla de nanopartículas anisotrópicas desarrolladas en las secciones siguientes.

3.2.1.1 Semillas Turkevich

En ambas síntesis, tanto con solución de crecimiento de oro comercial como con oro recuperado se produjeron suspensiones de color violeta con dispersión visible, característica de nanopartículas con diámetros superiores a 50 nm. En la Figura 6 se muestran los espectros UV-vis, en los que observan bandas plasmónicas ubicadas en la misma región espectral y con un máximo en 550 nm; no obstante, la muestra sintetizada con oro recuperado presentó un leve ensanchamiento de la banda, indicativo de una mayor polidispersidad en comparación con el sistema preparado con oro comercial.

Las imágenes de SEM confirmaron estas observaciones. Para el oro comercial (Figura 6-B), se obtuvieron nanopartículas predominantemente esféricas con un diámetro promedio de 70 ± 10 nm, superiores al tamaño de las semillas originales y con un crecimiento radial uniforme. En el caso del oro recuperado (Figura 6-C), las partículas mostraron un diámetro levemente menor (69 ± 9 nm) y una polidispersidad comparable. En ambos sistemas se observaron morfologías anisotrópicas —como varillas cortas, triángulos o hexágonos—, lo cual se esperaba de acuerdo a lo reportado en la literatura;¹⁸ sin embargo, su presencia fue más frecuente en las muestras provenientes del precursor recuperado. Esta mayor tendencia a generar formas no esféricas puede asociarse a la acidez residual y al contenido de cloruros de la solución de oro recuperado.

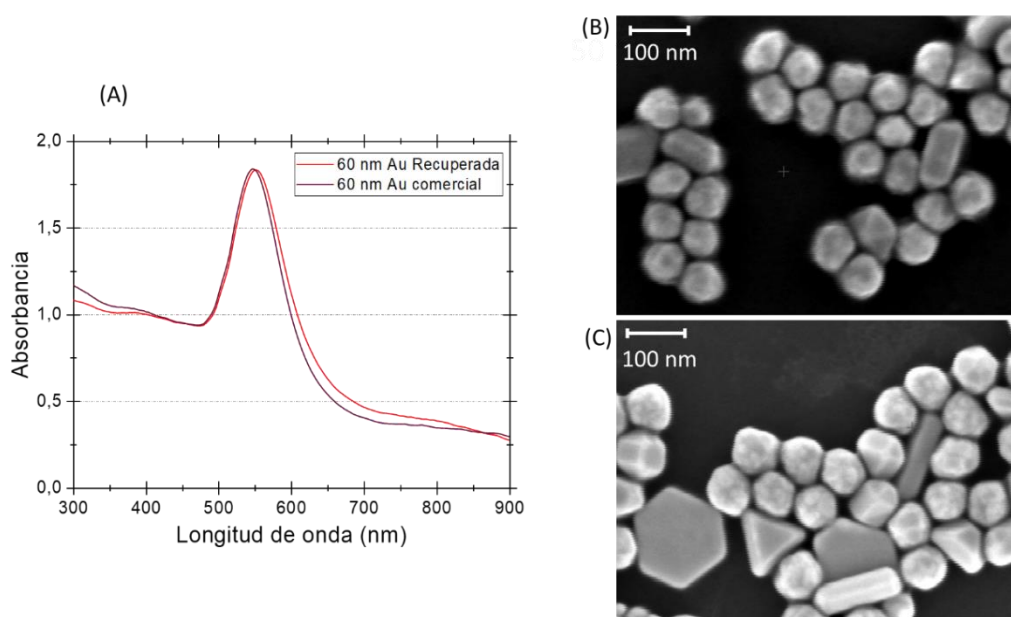


Figura 6: AuNPs obtenidas en presencia de CTAB con semillas Turkevich: (A) Espectros UV-Vis de las suspensiones sintetizadas con Au comercial vs Au recuperado, (B) Imagen de SEM de AuNPs sintetizadas con oro comercial, (C) Imagen de SEM de AuNPs sintetizadas con oro recuperado.

3.2.1.2 Semillas Cit /H₂Asc.

En ambas síntesis, con solución de crecimiento de oro comercial y oro recuperado se obtuvieron suspensiones de color violeta. En la Figura 7 se muestran los espectros UV-Vis donde se observan bandas plasmónicas localizadas en la misma región espectral, con un máximo centrado en torno a 530 nm y un menor ancho en comparación con las suspensiones obtenidas a partir de semillas Turkevich. Asimismo, estas suspensiones no presentaron efecto Tyndall apreciable, lo que es consistente con la formación de nanopartículas de menor tamaño.

Las imágenes de SEM revelaron nanopartículas predominantemente esféricas, comparables con un crecimiento radial uniforme. En el caso del oro comercial (Figura 7-B), las partículas presentaron un diámetro promedio de 43 ± 2 nm, mientras que con oro recuperado los diámetros fueron ligeramente mayores, de 47 ± 4 nm (Figura 7-C). En ambos sistemas se registró una baja dispersión de tamaños y una morfología mayoritariamente esférica.

Cabe destacar que, a diferencia de las síntesis realizadas con semillas Turkevich, en este caso tanto las semillas como la solución de crecimiento posterior se realizaron empleando exclusivamente oro recuperado, de modo que las nanopartículas obtenidas están compuestas íntegramente por oro recuperado.

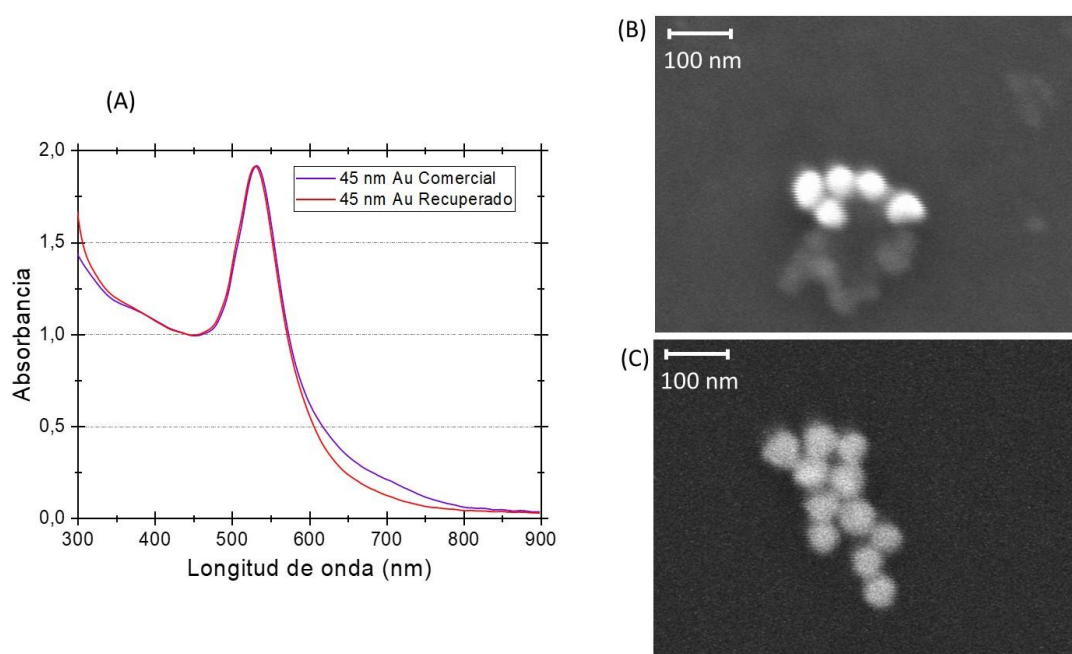


Figura 7: AuNPs obtenidas en presencia de CTAB con semillas (Cit/H₂Asc.): (A) Espectros UV-Vis de las suspensiones sintetizadas con Au comercial vs Au recuperado, (B) Imagen de SEM de AuNPs sintetizadas con oro comercial, (C) Imagen de SEM de AuNPs sintetizadas con oro recuperado.

De manera global, en los distintos ensayos se obtuvieron nanopartículas con diámetros finales acordes con los valores teóricos esperados a partir de las condiciones de crecimiento empleadas. En particular, los sistemas diseñados para alcanzar tamaños cercanos a 60 nm con semillas Turkevich y 45 nm con semillas (Cit/H₂Asc.) condujeron, en ambos casos, a partículas finales ligeramente mayores que los diámetros previstos, aunque dentro de rangos comparables.

Las diferencias entre las nanopartículas obtenidas a partir de oro comercial y oro recuperado fueron sutiles y no afectaron de manera significativa ni la morfología ni el tamaño final de las partículas. En conjunto, estos resultados confirman que el oro recuperado puede emplearse de manera efectiva como precursor en síntesis con semilla basadas en CTAB, permitiendo acceder a nanopartículas esféricas con características comparables a las obtenidas a partir de oro comercial.

3.2.3 Nanoestrellas en medio orgánico (DMF/PVP)

La síntesis de nanoestrellas (NS) de oro se realizó mediante un proceso de crecimiento asistido por semillas en medio orgánico, empleando N,N'-dimetilformamida (DMF) como solvente y agente reductor, y polivinilpirrolidona (PVP) como estabilizante coloidal, reductor y director morfológico, siguiendo el protocolo reportado por Barbosa *et al.*¹⁹ Para esta síntesis, las semillas de oro obtenidas por el método de Turkevich fueron sometidas previamente a un intercambio de recubrimiento, obteniéndose semillas Au estabilizadas con PVP (Au@PVP), compatibles con el medio DMF/PVP. Con este fin, se tomaron 30 mL de una suspensión coloidal de partículas preparadas por el método de Turkevich, con una concentración de Au⁰ de 0,5 mM y se añadieron 2 mL de una solución acuosa de PVP que contenía una cantidad suficiente de polímero como para proporcionar aproximadamente 60 moléculas por nanómetro cuadrado de superficie de oro. La mezcla se mantuvo bajo agitación a temperatura ambiente durante 16 h, tras lo cual se centrifugó a 5000 rpm durante 90 min. El sobrenadante fue descartado y el sólido se resuspendió en etanol absoluto (EtOH).

En una etapa posterior, se prepararon 20 mL de una solución de PVP-10k 10 mM en DMF, a la cual se añadieron 109 µL de una solución de H₂AuCl₄ 50 mM. En este sistema, tanto el DMF como el PVP actúan como agentes reductores, promoviendo la reducción de Au (III) a Au (I). Este proceso se monitoreó por espectroscopía UV-Vis mediante el seguimiento de la disminución de la absorbancia de la banda centrada en 325 nm, correspondiente a la transición de transferencia de carga ligando-metal del complejo [AuCl₄]⁻. Para estas mediciones, se utilizó como blanco el mismo medio de reacción, compuesto por la solución de PVP en DMF en las concentraciones empleadas en la síntesis.

Una vez alcanzado un valor bajo y constante de absorbancia a 325 nm, se procedió a la adición de las semillas de oro recubiertas con PVP. Las semillas Au@PVP se incorporaron

en la cantidad necesaria para alcanzar una relación molar R, definida como el cociente entre la concentración de oro presente en la solución de crecimiento, expresado como [Au (III)], y la cantidad de oro metálico contenido en las semillas añadidas, expresado como [Au⁰], de acuerdo con la Ecuación 2:

$$R = \frac{[Au (III)]}{[Au^0]} \quad \text{Ecuación 2}$$

En esta síntesis se utilizó una relación R = 20. Tras la adición de las semillas, la mezcla se dejó reposar en agitación, a temperatura ambiente, durante 3 h, permitiendo el crecimiento sobre las semillas.

Se realizaron dos series paralelas de síntesis, diferenciadas únicamente por el precursor metálico empleado: Au (III) comercial y Au (III) recuperado. En ambos casos se monitoreó la etapa inicial de reducción de Au (III) (amarillo) a Au (I) (incoloro) mediante espectroscopía UV-Vis. Con oro comercial, la banda a 325 nm disminuyó rápidamente (en menos de 10 minutos), mientras que con oro recuperado dicha banda no mostró una disminución significativa al cabo de 1 h, evidenciando una cinética notablemente más lenta, tal como se muestra en la Figura 8. A pesar de no alcanzarse un valor muy bajo de absorbancia a 325 nm para el caso de la solución de crecimiento con oro recuperado, se decidió realizar la adición de semillas a ambas soluciones de crecimiento. Tras la adición de las mismas, solo el sistema con oro comercial evolucionó hacia el crecimiento anisotrópico esperado.

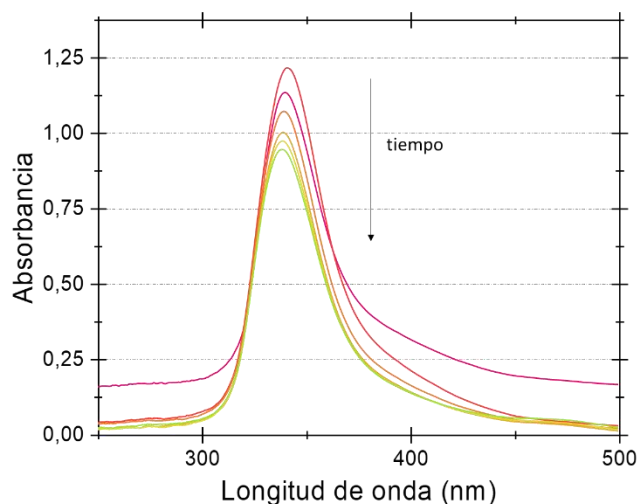


Figura 8: Espectro UV-Vis de la caída de banda de reducción de la solución de crecimiento de NSs sintetizadas con Au recuperado.

Las muestras sintetizadas a partir de oro comercial fueron purificadas por centrifugación a 5000 rpm durante 60 min y resuspendidas en etanol. Se realizaron dos lavados adicionales con etanol para eliminar el exceso de PVP y trazas de DMF, y las suspensiones finales se almacenaron a 4 °C hasta su caracterización.

La caracterización de las nanoestrellas obtenidas con oro comercial se realizó mediante espectroscopía UV-Vis y SEM. En la Figura 9-A se muestra el espectro UV-Vis correspondiente, donde se observa una banda ancha y desplazada hacia el visible-NIR, característica de nanopartículas anisotrópicas con múltiples puntas. En la Figura 9-B se presentan las imágenes SEM, en las que se distinguen partículas con morfología estrellada bien definida, compuestas por un núcleo central del cual emergen múltiples brazos.

Con fines comparativos, el tamaño de las partículas se estimó midiendo el diámetro total de cada nanoestrella como si fuera una esfera, considerando conjuntamente el núcleo y las puntas. Bajo este criterio, se obtuvo un diámetro aparente promedio de 43 ± 6 nm. En contraste, las muestras obtenidas a partir de oro recuperado no fueron sometidas a purificación ni a caracterización morfológica adicional, dado que el aspecto visual de las suspensiones y su respuesta espectroscópica indicaron la ausencia de crecimiento anisotrópico. Como se muestra en la Figura 9-A, el espectro UV-Vis correspondiente presenta una banda centrada alrededor de 520 nm, compatible con la respuesta plasmónica de las semillas esféricas iniciales, lo que sugiere que, bajo estas condiciones, no ocurrió el crecimiento hacia nanoestructuras tipo estrella.

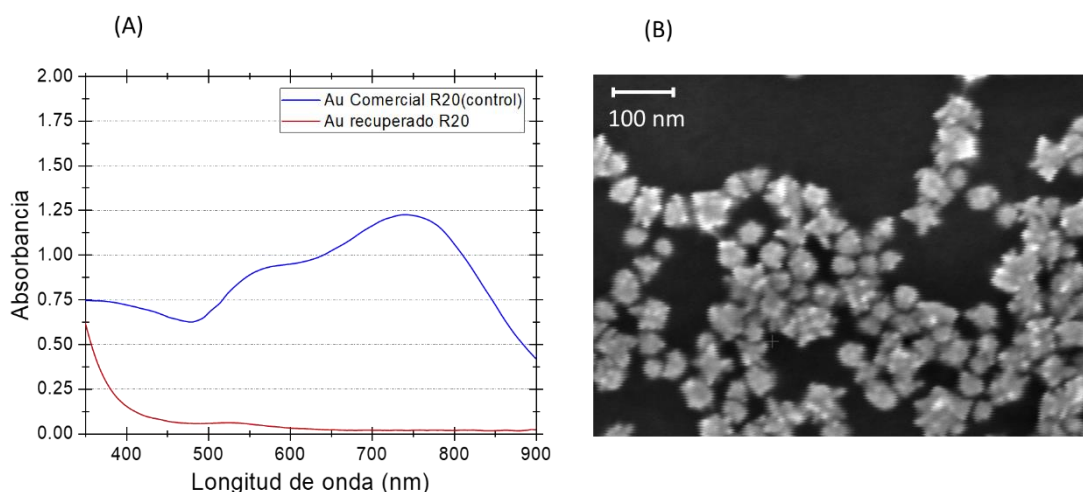


Figura 9: (A) Espectro UV-Vis de la suspensión de NS de sintetizadas con Au comercial vs Au recuperado, (B) Imagen de SEM de NS sintetizadas con oro comercial.

Estos resultados evidencian que, bajo condiciones experimentales idénticas, el oro recuperado no reproduce el comportamiento del precursor comercial en este protocolo, lo que pone de manifiesto la necesidad de identificar las variables químicas responsables de dicha inhibición. Con este objetivo, se diseñaron dos grupos de síntesis control realizados en paralelo: uno orientado a evaluar la influencia del tiempo de reducción del precursor y otro destinado a discriminar el efecto de la acidez residual y de los iones cloruro presentes en la solución de oro recuperado.

3.2.3.1 Efecto del tiempo de reducción.

Con el objetivo de evaluar si un mayor tiempo de evolución del precursor en el medio DMF/PVP, previo a la adición de las semillas, podía favorecer la formación de Au (I) a partir del oro recuperado, se diseñó un primer grupo de síntesis control. En estos ensayos, la solución de crecimiento se mantuvo en el sistema DMF/PVP durante 1, 6 y 24 h antes de la incorporación de las semillas, manteniéndose constantes el resto de las variables experimentales.

Los espectros UV-Vis de las suspensiones obtenidas mostraron que, incluso tras 24 h de evolución, no se desarrollaron características ópticas asociadas a nanoestructuras tipo estrella. Como se muestra en la Figura 10-A, los espectros presentan una banda centrada en la región de ~ 520 nm, compatible con la respuesta plasmónica de las semillas esféricas. De manera consistente, en la Figura 10-B se observa que el aspecto visual de las suspensiones permaneció rosado y/o amarillento, indicando que bajo estas condiciones el aumento del tiempo de evolución del precursor no fue suficiente para promover el crecimiento anisotrópico a partir del oro recuperado.

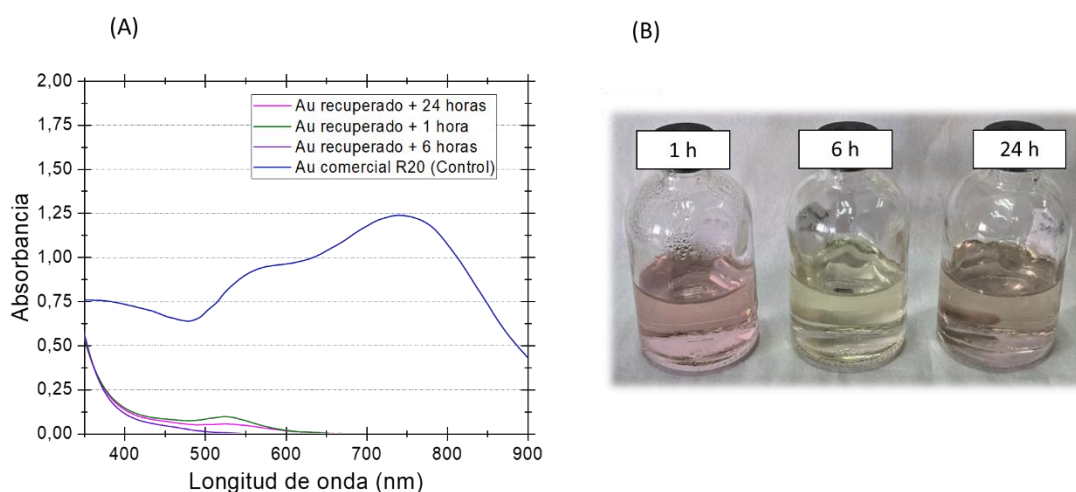


Figura 10: (A) Espectros UV-Vis de la suspensión de NS de sintetizadas con Au comercial vs Au recuperado, tras 1 h, 6 h, y 24 h de reacción de la solución de crecimiento. (B) Suspensiones de NPs obtenidas con distintos tiempos de espera (indicados en la imagen) para la reducción.

Estos resultados indican que el aumento del tiempo de reducción previo a la adición de las semillas no es suficiente para activar el crecimiento anisotrópico de las nanoestrellas cuando se emplea oro recuperado. Esto sugiere que el poder reductor efectivo del sistema DMF/PVP es insuficiente para iniciar y sostener la reducción de Au (III) a Au (I) bajo estas condiciones, lo que pone de manifiesto una limitación asociada a la composición química del precursor.

3.2.3.2 Efecto del pH ácido y de los iones cloruro

En un segundo grupo de síntesis control se buscó discriminar si la inhibición del crecimiento anisotrópico observada al emplear oro recuperado estaba asociada al pH ácido residual, a la elevada concentración de iones cloruro, o a la combinación de ambos factores. Para ello, se realizaron reacciones utilizando HAuCl_4 comercial al que se le añadieron cantidades controladas de HNO_3 o NaCl , equivalentes a las presentes en la solución de oro recuperado, con el objetivo de emular de manera independiente las condiciones de acidez o de concentración de cloruros del precursor recuperado. En todos los casos, los aditivos se incorporaron al inicio del proceso y la solución de crecimiento se dejó evolucionar en el medio DMF/PVP durante 24 h antes de la adición de las semillas, manteniéndose constantes el resto de las variables experimentales.

El monitoreo por espectroscopía UV-Vis mostró comportamientos diferenciados según el tipo de aditivo incorporado. En el sistema modificado con ácido, tras las 24 h de evolución se observó aún la presencia de la banda centrada en 325 nm, asociada al complejo $[\text{AuCl}_4]^-$, indicando que la reducción previa del Au (III) fue incompleta bajo estas condiciones. En contraste, en los sistemas modificados con cloruros dicha banda disminuyó en mayor medida, aunque sin conducir posteriormente al crecimiento anisotrópico. Tras la adición de las semillas, en ninguno de los casos se evidenció la aparición de bandas plasmónicas características de nanoestrellas, observándose espectros dominados por una contribución compatible con partículas esféricas. Como se muestra en la Figura 11-A, los espectros obtenidos resultaron comparables a los observados en la síntesis convencional con oro recuperado, y claramente distintos al correspondiente a la síntesis con oro comercial.

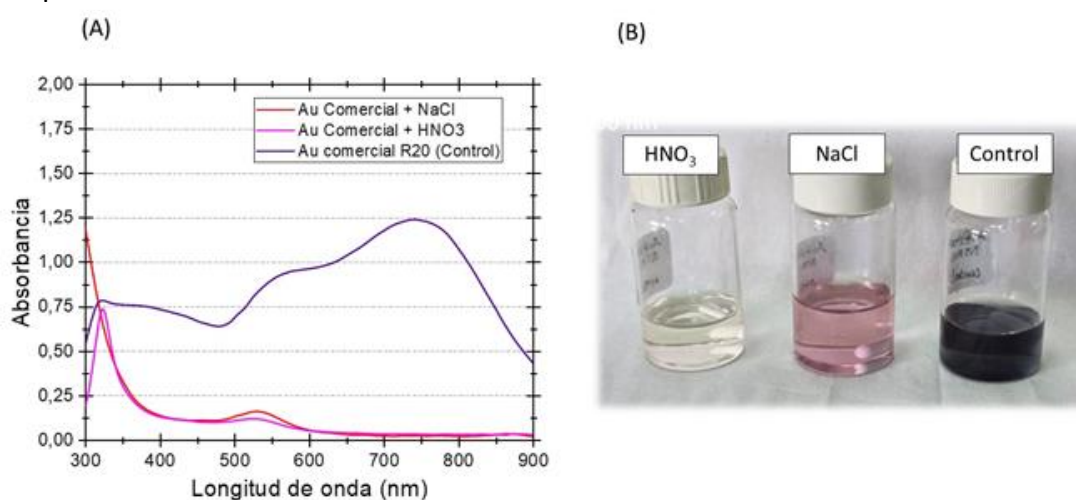


Figura 11: (A) Espectros UV-Visible de la suspensión de NS de sintetizadas con Au comercial vs HNO_3 y NaCl añadidos a oro comercial, (B) Foto de las suspensiones de NPs en presencia de medio ácido (HNO_3), cloruros (NaCl) y control (oro comercial).

En conjunto, estos ensayos indican que la acidez residual y/o la alta concentración de iones cloruro presentes en el oro recuperado afectan de manera crítica la reducción

inicial del precursor de Au (III) en DMF/PVP y bloquean el crecimiento anisotrópico en este protocolo. Estos resultados permiten concluir que el empleo de oro recuperado en esta síntesis de nanoestrellas requiere un pretratamiento o ajuste adicional del precursor para eliminar o compensar estos efectos inhibitorios.

3.2.4 Nanoestrellas en presencia de Ag⁺ y MSA

En el afán de sortear las problemáticas descritas en la sección anterior, se decidió utilizar otro método de síntesis de nanoestrellas que no incluya una reducción previa de la solución precursora. El método seleccionado emplea semillas esféricas, nitrato de plata (AgNO₃) como modulador morfológico, ácido ascórbico como agente reductor suave, y ácido mercaptosuccínico (MSA) y poliestirensulfonato de sodio (PSS) como pasivantes y estabilizantes superficiales. Esta metodología, reportada por Martínez *et al.*²⁰ y basada en un trabajo previo de Yuan y colaboradores,²¹ permite generar nanoestructuras con ramificaciones bien definidas y una respuesta plasmónica extendida hacia el visible y el infrarrojo cercano (NIR), adecuada para aplicaciones ópticas y de sensado.

El procedimiento experimental se llevó a cabo en frascos de vidrio a temperatura ambiente. En primer lugar, se preparó la solución de crecimiento mezclando 19,6 mL de agua Milli-Q, 0,4 mL de una solución de HAuCl₄ 12,6 mM, y 20 µL de HCl 1 M. Bajo agitación vigorosa, se añadieron 200 µL de una suspensión de semillas, continuando la agitación durante 3 min para asegurar su dispersión homogénea. Las semillas utilizadas fueron sintetizadas por el método de citrato (ver sección 3.1.1), con una concentración de oro de 0,5 mM, y Au@Cit/H₂Asc (ver sección 3.1.2), con una concentración de oro de 0,4 mM.

Posteriormente, se incorporaron de forma simultánea 200 µL de una solución de AgNO₃ 3,3 mM y 100 µL de una solución de ácido ascórbico 100 mM, observándose un cambio rápido de color del medio, asociado a la reducción de Au (III) a Au⁰ y al inicio del crecimiento anisotrópico. Transcurrido un minuto, se añadieron 50 µL de una solución de MSA 0,89 mM y 200 µL de una solución de PSS (PM ≈ 70 000 g·mol⁻¹) 5 % p/p.

Se realizaron dos series paralelas de síntesis empleando como precursor HAuCl₄ comercial y HAuCl₄ recuperado. Las suspensiones obtenidas se purificaron por centrifugación (3000 rpm, 10 min), descartando el sobrenadante y re-suspendiendo el pellet en el mismo volumen de agua Milli-Q. Las suspensiones finales se almacenaron a 4 °C hasta su caracterización.

3.2.4.1 Semillas Turkevich

Tal como se muestra en la Figura 12-A, los espectros UV-Vis obtenidos no resultaron equivalentes, presentando variaciones en la posición y el ancho de las bandas plasmónicas. Si bien en ambos casos se observó la banda asociada al crecimiento anisotrópico, las señales del oro recuperado mostraron diferencias respecto a las del precursor comercial.

Las imágenes de SEM correspondientes a estas muestras (Figura 12-B y C) confirmaron la presencia de nanoestrellas en ambos sistemas. Siguiendo el criterio de medición definido previamente, las nanoestrellas obtenidas a partir de oro comercial presentaron un diámetro promedio de 62 ± 11 nm, mientras que aquellas sintetizadas a partir de oro recuperado exhibieron diámetros mayores, de 81 ± 13 nm, junto con ramificaciones más cortas y menos definidas.

Estos resultados indican que, si bien la morfología de nanoestrellas pudo alcanzarse utilizando ambos precursores, la respuesta óptica y el desarrollo anisotrópico no resultaron equivalentes.

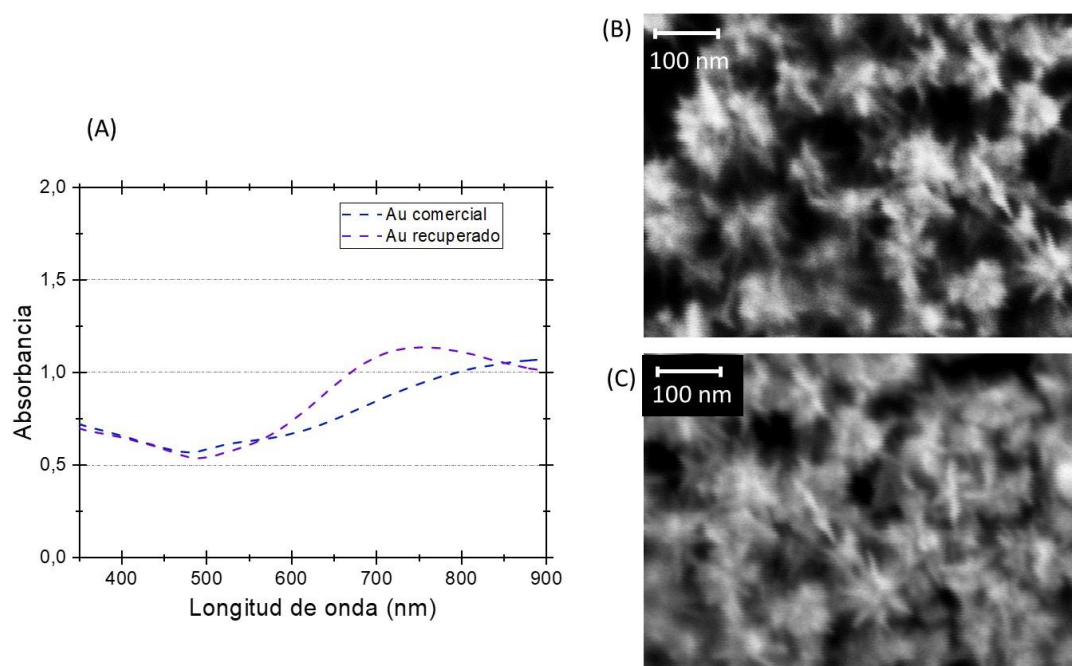


Figura 12: Caracterización de NS de Au sintetizadas con semillas Turkevich y AgNO_3 : (A) Espectros UV-Vis de las suspensiones sintetizadas con Au comercial y Au recuperado. (B) Imagen de SEM de NS sintetizadas con Au comercial. (C) Imagen de SEM de NS sintetizadas con Au recuperado.

Con el objetivo de mejorar la reproducibilidad del sistema, se realizaron ensayos adicionales empleando nitrato de plata de mayor pureza como modulador de crecimiento. En estas condiciones, los espectros UV-Vis obtenidos fueron altamente comparables entre sí, independientemente de la procedencia del precursor de oro,

como se muestra en la Figura 12-A, evidenciando bandas plasmónicas anchas en la zona NIR del espectro, características de nanoestrellas bien desarrolladas.

Las imágenes de SEM correspondientes a esta segunda serie de síntesis (Figura 13-B y C) revelaron la formación de nanoestrellas con morfologías y grados de ramificación muy similares tanto para el oro comercial como para el oro recuperado. Nuevamente, de acuerdo con el criterio de medición punta a punta previamente establecido, se determinaron diámetros aparentes promedio de 128 ± 21 nm para las nanoestrellas obtenidas con oro comercial y de 132 ± 10 nm para aquellas sintetizadas a partir de oro recuperado.

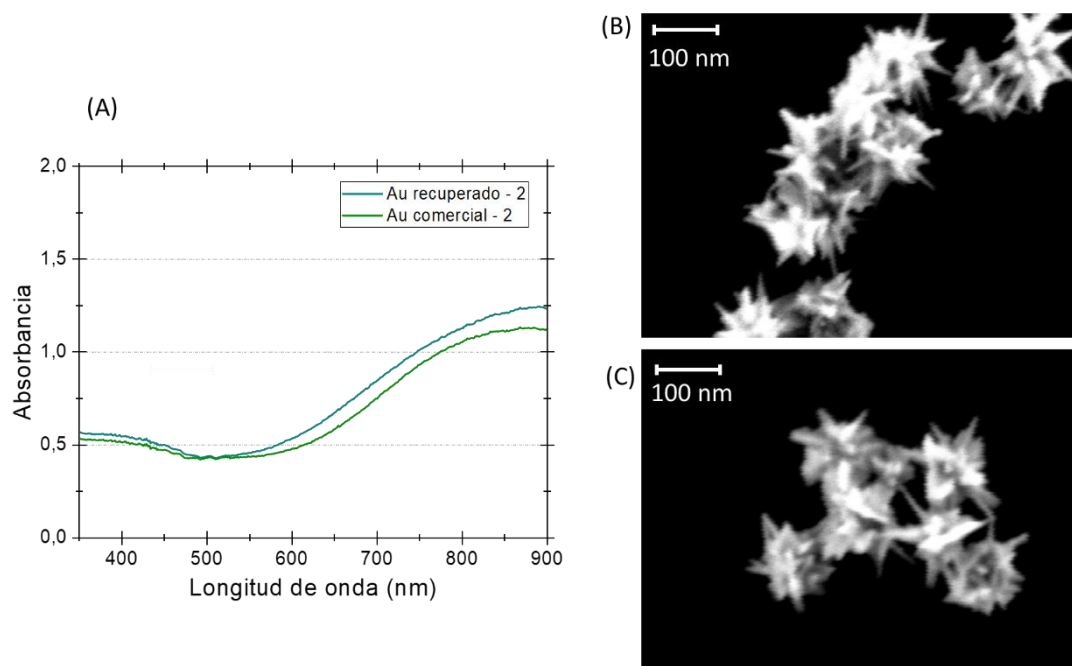


Figura 13. Caracterización de NS de Au sintetizadas con semillas Turkevich y AgNO_3 de mayor calidad: (A) Espectros UV-Vis de las suspensiones sintetizadas con Au comercial y Au recuperado. (B) Imagen de SEM de NS sintetizadas con Au comercial. (C) Imagen de SEM de NS sintetizadas con Au recuperado.

En conjunto, los resultados obtenidos indican que el oro recuperado permitió reproducir la síntesis de nanoestrellas únicamente cuando se empleó nitrato de plata de alta pureza como modulador del crecimiento anisotrópico. El uso de un nitrato de plata de menor calidad condujo a una menor reproducibilidad del sistema y a diferencias tanto entre síntesis realizadas con oro comercial y oro recuperado como entre réplicas experimentales, aun cuando se evidenció la formación de morfologías tipo estrella. En cambio, al utilizar nitrato de plata de mayor pureza se obtuvieron respuestas ópticas y morfológicas comparables para ambos precursores de oro, confirmando que, bajo un control adecuado del modulador de crecimiento, el oro recuperado constituye un precursor viable para la síntesis anisotrópica de nanoestrellas.

3.2.4.2 Nanoestrellas con semillas Cit/H₂Asc.

Como alternativa al uso de las semillas Turkevich se planteó el uso de semillas Cit/H₂Asc ([H₂Asc] = 25 mM) sintetizadas anteriormente (ver sección 3.1.2) utilizando el mismo protocolo descrito en la sección anterior. Se realizaron cuatro series paralelas con distintas combinaciones de semillas y soluciones de crecimiento, clasificadas en función del precursor de Au utilizado de acuerdo a lo que se detalla en la Tabla 1.

Tabla 1. Combinaciones de soluciones de crecimiento y semillas utilizadas para la síntesis de NSs con semillas esféricas Au@Cit/H₂Asc.

Suspensión	Semillas Au@Cit/H ₂ Asc		Solución de crecimiento	
	Au comercial	Au recuperado	Au comercial	Au recuperado
(i)	X		X	
(ii)		X		X
(iii)	X			X
(iv)		X	X	

En la Figura 14 se presentan los espectros UV-Vis de las muestras obtenidos después del proceso de lavado. Las suspensiones sintetizadas utilizando oro comercial como solución de crecimiento (curvas punteadas) exhibieron bandas plasmónicas estrechas, centradas en 520 nm al emplear semillas de oro comercial y en 532 nm al utilizar semillas de oro recuperado. Estos perfiles son característicos de nanopartículas con un crecimiento predominantemente isotrópico. Por el contrario, las muestras obtenidas a partir de soluciones de crecimiento con oro recuperado presentaron bandas más anchas y contribuciones a mayores longitudes de onda en comparación con los sistemas de oro comercial. Estas diferencias en la respuesta óptica sugieren el desarrollo de estructuras anisotrópicas cuando se utiliza el precursor recuperado en la solución de crecimiento, independientemente del tipo de semilla empleada.

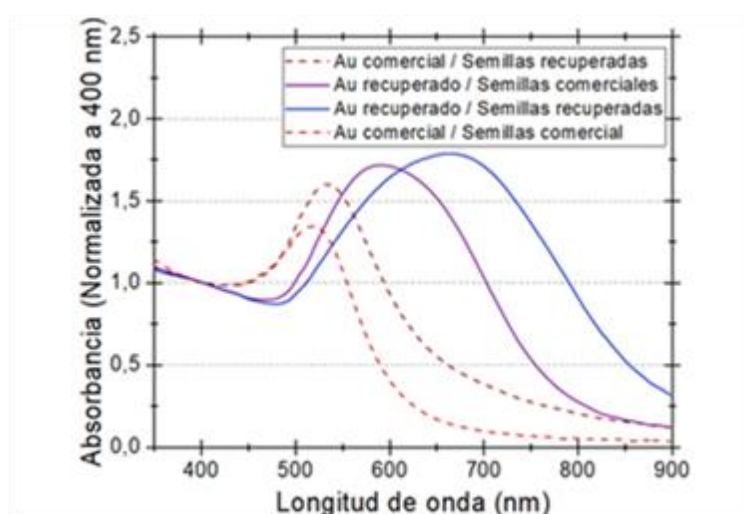


Figura 14: Espectros UV-Vis correspondientes a cada condición de síntesis de nanoestrellas utilizando semillas Cit/H₂Asc.

Las imágenes de SEM confirmaron las diferencias morfológicas deducidas a partir de las medidas de espectroscopía. Los sistemas formados a partir de semillas y soluciones de crecimiento comerciales presentaron partículas predominantemente esféricas y de tamaño heterogéneo (Figura A-B), reflejando un crecimiento limitado y sin orientación direccional definida. Un comportamiento análogo se observó en las combinaciones que utilizaron semillas de oro recuperado y solución de crecimiento comercial, lo que indica que este medio de crecimiento no favorece el desarrollo de anisotropía, independientemente del origen de las semillas.

En cambio, las síntesis realizadas con solución de crecimiento preparada a partir de oro recuperado mostraron una clara tendencia hacia el crecimiento anisotrópico. Las imágenes (Figura 15 C-D) revelaron la formación de nanoestrellas en ambos casos: al emplear semillas comerciales se obtuvieron partículas con un diámetro aparente de 32 ± 4 nm, con puntas cortas y bordes redondeados, mientras que, al utilizar semillas de oro recuperado, se formaron nanoestrellas de mayor tamaño (44 ± 8 nm), con una morfología similar, pero con puntas parcialmente más desarrolladas.

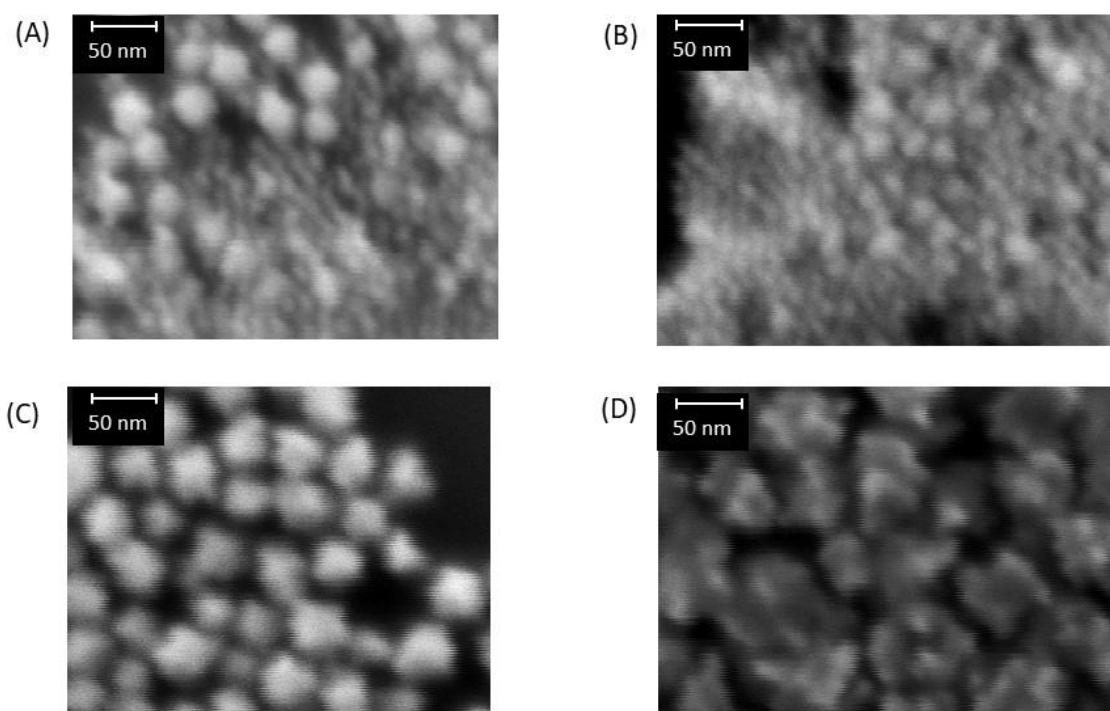


Figura 15: Imágenes SEM de las suspensiones de AuNPs obtenidas utilizando: (A) semillas de Au comercial y solución de crecimiento con Au comercial, (B) semillas de Au recuperado y solución de crecimiento con Au comercial, (C) semillas de Au comercial y solución de crecimiento con Au recuperado y (D) semillas de Au recuperado y solución de crecimiento con Au recuperado.

La formación de nanoestrellas mostró una dependencia crítica de la solución de crecimiento específicamente en el sistema de semillas Cit/H₂Asc. En este caso, el uso de oro comercial condujo exclusivamente a nanopartículas esféricas, mientras que el oro

recuperado permitió la obtención de estructuras anisotrópicas, logrando un sistema de NSs íntegramente compuesto por material reciclado.

Este comportamiento contrasta con lo observado en las semillas Turkevich, donde ambos precursores permitieron el crecimiento de ramificaciones. Estas diferencias sugieren que la formación de nanoestrellas está influenciada por la interacción entre el precursor y los agentes estabilizantes presentes en la superficie de las semillas. El recubrimiento de las semillas Cit/H₂Asc parece requerir de las condiciones químicas específicas de la solución de oro recuperado (como su acidez residual y cloruros) para inducir la anisotropía, algo que no ocurre con el precursor comercial. En conjunto, estos resultados confirman que el oro recuperado es un precursor adecuado para la síntesis de nanoestructuras complejas, incluso en sistemas donde el estabilizante de la semilla limita el crecimiento al utilizar reactivos comerciales.

3.2.5 Nanovarillas de oro en medio ácido

Las nanovarillas de oro (AuNRs) se sintetizaron mediante un proceso de crecimiento anisotrópico en medio micelar ácido, siguiendo el protocolo reportado por Scarabelli *et al.*²² Este método se basa en el empleo de CTAB como surfactante estructurante, AgNO₃ como modulador morfológico y ácido ascórbico como agente reductor suave, permitiendo un crecimiento dirigido a partir de semillas esféricas preformadas.

Con el fin de evaluar la viabilidad del oro recuperado como precursor, se prepararon suspensiones de semillas y soluciones de crecimiento tanto a partir de oro comercial como de oro recuperado, explorándose combinaciones cruzadas entre el origen de las semillas y el de la solución de crecimiento, de manera análoga a lo realizado en la síntesis de nanoestrellas (Sección 3.2.4.2): (I) semillas y solución de crecimiento de oro comercial, (II) semillas y solución de crecimiento de oro recuperado, (III) semillas comerciales con solución de crecimiento de oro recuperado y (IV) semillas de oro recuperado con solución de crecimiento comercial.

Para la preparación de las semillas, se mezclaron 4,7 mL de una solución de CTAB 0,1 M con el volumen de precursor necesario para alcanzar una concentración final de Au (III) de 0,25 mM. En el sistema comercial se añadieron 25 µL de HAuCl₄ 50 mM, mientras que para el Au recuperado se emplearon 37,8 µL de una solución 33 mM. La mezcla se mantuvo bajo agitación suave a 30 °C durante 5 min. Posteriormente, se incorporó rápidamente una solución de NaBH₄ 26 mM recién preparada bajo agitación vigorosa. Para las semillas comerciales se utilizaron 300 µL de reductor; en el caso del Au recuperado fue necesario adicionar un volumen total de 700 µL, mediante adiciones sucesivas de 100 µL, hasta observar el cambio de color de anaranjado a marrón, indicativo de la formación de núcleos metálicos. Las suspensiones de semillas se dejaron estabilizar a 30 °C durante 30 min.

En la etapa de crecimiento, las soluciones se prepararon en frascos de vidrio con un volumen final de 10 mL, siguiendo el orden de adición: CTAB 0,1 M, precursor de Au (100 μ L de la solución comercial 50 mM o 151 μ L de la solución recuperada 33 mM, para mantener concentraciones equivalentes), HCl (190 μ L, 1 M), ácido ascórbico (160 μ L, 0,1 M) y AgNO_3 (240 μ L, 10 mM), realizando agitación manual entre cada adición. Finalmente, se incorporaron 36 μ L de semillas comerciales o 40 μ L de semillas obtenidas a partir de Au recuperado, según el sistema correspondiente. La reacción se mantuvo en reposo a 30 °C durante 2 h para completar el crecimiento.

Las suspensiones resultantes se purificaron mediante dos etapas de centrifugación sucesivas (7000 rpm durante 20 min y luego 4000 rpm durante 20 min) con el fin de eliminar el exceso de CTAB, resuspendiendo el pellet en agua Milli-Q. Las suspensiones finales se almacenaron a temperatura ambiente hasta su caracterización. En todas las combinaciones estudiadas se obtuvieron suspensiones con coloración violeta-azulada. Los espectros UV-Vis correspondientes se presentan en la Figura 16.

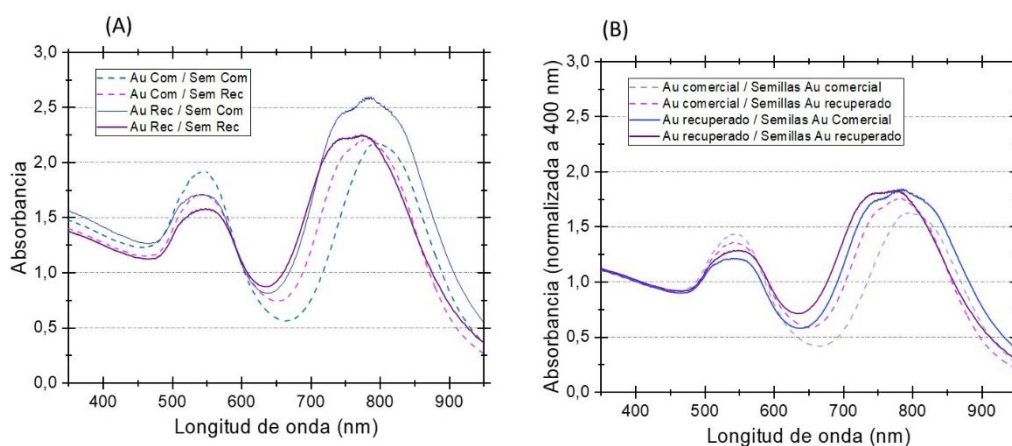


Figura 16: Espectros UV-Vis de las suspensiones de AuNRs, comparando las cuatro combinaciones de semillas y soluciones de crecimiento de Au comercial y Au recuperado ensayadas: (A) Espectros normalizados a la absorbancia en 400 nm y (B) Espectros crudos de la síntesis previo al lavado.

Los espectros UV-Vis mostrados en la Figura 16 presentan, en todos los sistemas, dos bandas plasmónicas bien definidas: una centrada en torno a 520 nm, asociada al modo transversal, y una segunda banda desplazada hacia la región de 700–750 nm, correspondiente al modo longitudinal de las nanovarillas.

Como se observa en los espectros crudos (Figura 16-A), las intensidades de absorbancia son consistentes con la cantidad de oro introducida en la síntesis, lo que indica que el rendimiento de formación de nanovarillas fue similar en todos los sistemas estudiados. En particular, en las muestras preparadas con soluciones de crecimiento de oro recuperado, se observa una superposición parcial de contribuciones en la región de mayores longitudes de onda, lo que sugiere la coexistencia de distintas poblaciones de nanovarillas.

Por otro lado, los espectros normalizados a 400 nm (Figura 16-B) permiten comparar la contribución relativa de los modos longitudinal y transversal. La presencia de una banda longitudinal intensa confirma el crecimiento anisotrópico en todas las combinaciones analizadas, mientras que su ensanchamiento refleja la polidispersión en las relaciones de aspecto de las estructuras obtenidas. Esta comparación evidencia que se logró una proporción significativa de nanovarillas en todos los casos, independientemente del origen del precursor.

De acuerdo con los criterios propuestos por Scarabelli y colaboradores para la evaluación de la calidad de sistemas de nanovarillas²² —basados en la homogeneidad morfológica del conjunto, la fracción relativa de subproductos isotrópicos y la definición de la respuesta plasmónica—, los resultados espectroscópicos obtenidos son consistentes con un crecimiento anisotrópico efectivo en todos los sistemas, aunque con distintos grados de dispersión asociados a variaciones en las relaciones de aspecto de las varillas.

La evaluación morfológica directa mediante SEM permitió corroborar estas observaciones. Las imágenes presentadas en la Figura 17 muestran, en todos los casos, una población predominante de nanovarillas acompañada por nanopartículas esféricas residuales.

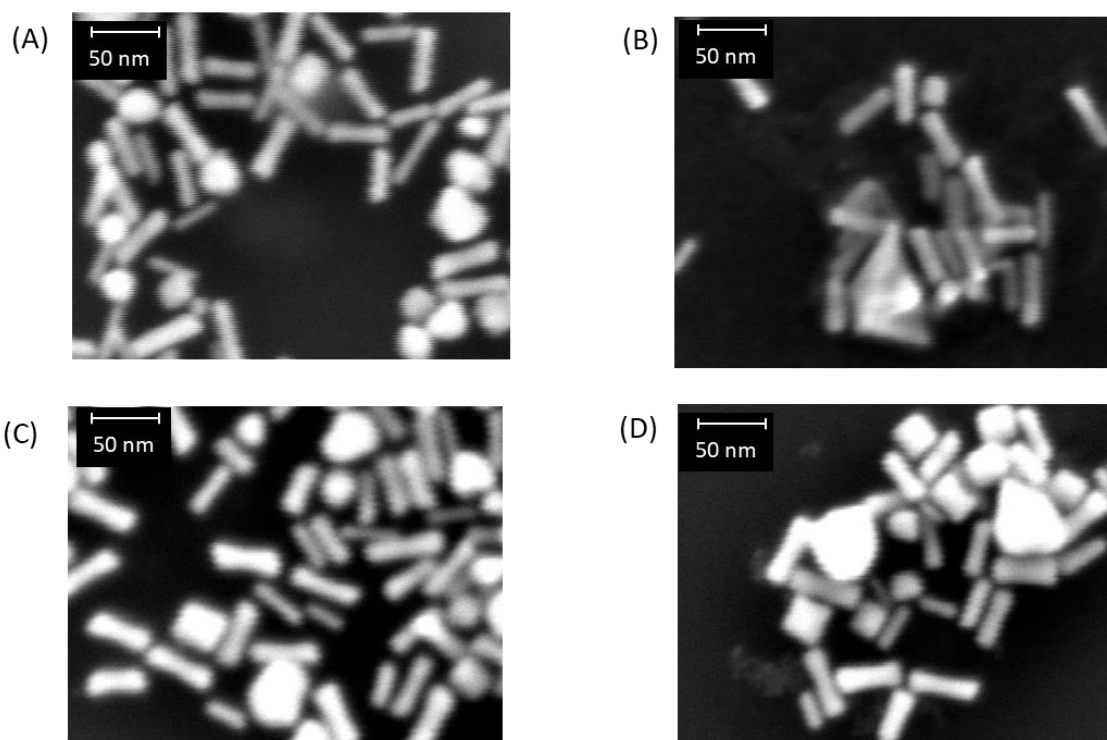


Figura 17: Imágenes SEM de: (A) AuNRs sintetizados con solución de crecimiento y semillas de Au comercial, (B) AuNRs sintetizados con solución de crecimiento de Au recuperado y semillas de Au comercial, (C) AuNRs sintetizados con solución de crecimiento de Au comercial y semillas de Au recuperado, (D) AuNRs sintetizados con solución de crecimiento y semillas de Au recuperado.

El análisis cuantitativo realizado a partir de las micrografías indica que la fracción de nanovarillas alcanza aproximadamente el 73 % en el sistema (I), el 60 % en el sistema (II), el 62 % en el sistema (III) y el 77 % en el sistema (IV). Estos resultados ponen de manifiesto que, si bien todos los sistemas favorecen el crecimiento anisotrópico, la presencia de partículas con distintas morfologías es esperable en este tipo de síntesis, tal como se describe en la literatura. En este contexto, los sistemas que emplean soluciones de crecimiento basadas en oro recuperado presentan una mayor dispersión morfológica.

Las dimensiones características de las nanovarillas se determinaron a partir de micrografías SEM midiendo la longitud total y el diámetro medio del cuerpo de las partículas; la relación de aspecto se calculó como el cociente entre ambos parámetros. Los valores promedio obtenidos se resumen en la Tabla 2.

Tabla 1 Dimensiones morfológicas de los AuNRs sintetizados en medio CTAB

Sistema	Semillas	Solución de crecimiento	Longitud (nm)	Diámetro (nm)	Relación de aspecto
(I)	Comercial	Comercial	41 ± 5	11 ± 2	3,7
(II)	Recuperado	Recuperado	41 ± 8	13 ± 3	3,1
(III)	Comercial	Recuperado	39 ± 9	13 ± 2	3,0
(IV)	Recuperado	Comercial	43 ± 7	14 ± 2	3,0

Los resultados morfométricos muestran que los cuatro sistemas estudiados presentan dimensiones y relaciones de aspecto comparables dentro de las incertidumbres experimentales. El sistema (I), preparado íntegramente con Au comercial, exhibió una relación de aspecto promedio levemente superior. En los sistemas (II) y (III), que incorporan soluciones de crecimiento basadas en Au recuperado, se observó una dispersión morfológica ligeramente mayor. Sin embargo, el sistema (IV), que combina semillas de Au recuperado con solución de crecimiento comercial, produjo nanovarillas con dimensiones similares a las del sistema de referencia (I), lo que sugiere que las semillas recicladas resultan compatibles con procesos de crecimiento anisotrópico controlado.

La consistencia general en la morfología es coherente con la sensibilidad conocida de estos sistemas frente a variaciones moderadas en la acidez y en la composición de haluros del medio. Se ha reportado que el pH puede influir en la estabilidad de las micelas de CTAB, mientras que la relación entre iones Cl^- y Br^- puede afectar el crecimiento anisotrópico mediante la estabilización diferencial de facetas cristalinas. En particular, incrementos relativos de Cl^- se han asociado con reducciones en la anisotropía y aumentos en la dispersión dimensional. En este contexto, la similitud

global entre los sistemas evaluados indica que dichas variaciones no produjeron alteraciones drásticas en las características finales de las partículas.²⁴

En conjunto, el comportamiento observado para el sistema completamente recuperado (II) indica que es posible obtener nanovarillas de Au empleando exclusivamente material reciclado. Estos resultados sugieren que el origen del precursor no representa, bajo las condiciones estudiadas, una limitación determinante para la formación de nanoestructuras anisotrópicas.

3.3 Recuperación de Au a partir de nanopartículas sintetizadas con soluciones provenientes de recuperación.

Con el objetivo de evaluar la circularidad del proceso y la viabilidad del uso reiterado del oro recuperado como precursor, se diseñó un ensayo de síntesis y recuperación cíclica. Este experimento tuvo como finalidad demostrar que el oro obtenido mediante el protocolo de disolución oxidativa, explicado en esta tesis, puede utilizarse en nuevas síntesis coloidales y, posteriormente, ser recuperado nuevamente sin comprometer su aptitud como precursor químico, cerrando así un ciclo de reutilización.

Para ello, se preparó una solución de partida con una concentración de 15 mM a partir de la mezcla de diversas soluciones de oro recuperado obtenidas de los distintos sistemas descritos en el **Capítulo 2**. Esta mezcla integra el metal proveniente de diferentes condiciones experimentales, lo que permite evaluar el comportamiento del precursor reciclado de manera global. A partir de este material, se sintetizaron nanopartículas esféricas recubiertas con CTAB siguiendo el protocolo estándar reportado por Rodríguez-Fernández et al.¹⁸ Una vez finalizada la síntesis, la suspensión coloidal resultante fue sometida íntegramente de nuevo al protocolo completo de recuperación para regenerar el precursor.

La primera síntesis realizada con el oro recuperado produjo una suspensión coloidal de color violeta traslúcido, indicativa de la formación de nanopartículas esféricas de mayor tamaño. El espectro UV-Vis correspondiente, mostrado en la Figura 18-A, presentó una banda plasmónica principal centrada en 543 nm, desplazada hacia mayores longitudes de onda en comparación con la banda típica observada para nanopartículas sintetizadas a partir de oro comercial bajo condiciones equivalentes. Asimismo, se observó un ensanchamiento de la banda plasmónica, lo que sugiere una distribución de tamaños más amplia y/o ligeras variaciones morfológicas asociadas al uso del precursor recuperado.

Durante la etapa de disolución oxidativa se observó una reacción más lenta y una formación más abundante de espuma respecto a ciclos previos, requiriendo un mayor

tiempo de calentamiento y agitación para completar la disolución del sólido. Tras un reflujo de 10 minutos, la solución final adquirió nuevamente un color amarillo limpio muy tenue, indicativo de la conversión del oro metálico a la especie $[\text{AuCl}_4]^-$. El espectro UV-Vis del precursor regenerado, mostrado en la Figura 18-B, exhibió la banda característica en torno a 313 nm, correspondiente a la transición de transferencia de carga del complejo clorado de Au (III).

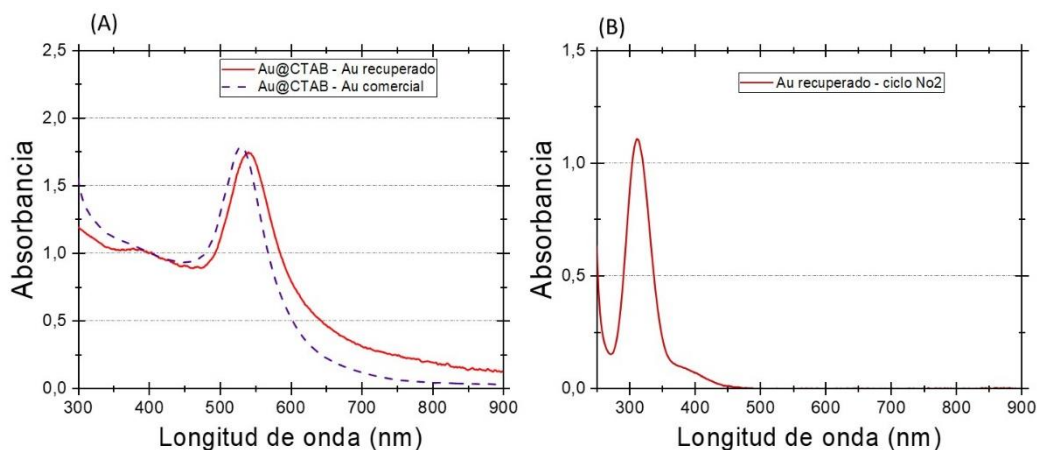


Figura 18: Comparación espectral del sistema AuNPs estabilizadas con CTAB sintetizado con oro recuperado en ciclos sucesivos: (A) Espectro UV-Vis de la suspensión de NPs obtenida utilizando oro recuperado (primer ciclo) y de la suspensión de NPs sintetizadas con Au comercial (B) Espectro UV-Vis de la suspensión correspondiente al segundo ciclo de recuperación (dilución 1:100).

A partir de la intensidad de dicha banda y considerando el volumen final recuperado, se estimó una concentración de aproximadamente 0,19 mM, lo que corresponde a una cantidad total de oro recuperado de $\sim 4,75 \mu\text{mol}$. Al comparar este valor con la cantidad total de oro inicialmente incorporada al sistema —proveniente tanto del precursor recuperado utilizado en la síntesis como del oro aportado por las semillas— se obtuvo un rendimiento global de recuperación cercano al 75 %, consistente con las pérdidas esperables asociadas a las distintas etapas de manipulación y purificación.

La comparación entre los espectros UV-Vis de la suspensión obtenida en la primera síntesis y del nuevo precursor generado tras la segunda recuperación mostró una alta similitud en posición y forma de banda, indicando que el proceso de recuperación puede repetirse sin degradar de manera significativa la calidad química del oro ni su capacidad para generar nuevas nanopartículas. Si bien en el segundo ciclo se observó una mayor formación de espuma y una disolución más lenta, posiblemente asociadas a trazas residuales de surfactantes o subproductos orgánicos, estos efectos no comprometieron la regeneración del precursor ni su comportamiento espectroscópico.

En conjunto, estos resultados confirman que el oro recuperado puede emplearse como precursor en síntesis coloidales y volver a recuperarse manteniendo propiedades

comparables, reforzando la viabilidad del protocolo desarrollado y su potencial aplicación en esquemas de reutilización de metales nobles a escala de laboratorio.

3.4 Conclusiones

En este capítulo se presentó la evaluación sistemática de la viabilidad del uso de oro recuperado como precursor para la síntesis de nanopartículas de oro mediante distintas estrategias sintéticas, incluyendo rutas sin semillas y rutas asistidas por semillas, orientadas tanto al crecimiento isotrópico como anisotrópico. El análisis comparativo permitió identificar el rol del origen del precursor y, principalmente, de las condiciones químicas del medio de reacción en los procesos de nucleación y crecimiento.

Las síntesis realizadas en ausencia de semillas mostraron que la naturaleza de la solución precursora influye de manera significativa en la morfología y el tamaño final de las nanopartículas. En particular, la acidez residual y la presencia de especies cloruro asociadas al oro recuperado introducen diferencias respecto de los sistemas basados en oro comercial. No obstante, fue posible obtener nanoesferas de oro a partir de precursor reciclado, las cuales pudieron emplearse posteriormente como semillas, demostrando la compatibilidad del oro recuperado con este tipo de estrategias cuando se ajustan adecuadamente las condiciones del sistema.

Las rutas asistidas por semillas resultaron más robustas frente al uso de oro recuperado. Tanto en crecimientos isotrópicos como anisotrópicos se obtuvieron nanopartículas con morfologías definidas, observándose que las diferencias entre sistemas se manifestaron principalmente en la dispersión de tamaños y en el grado de heterogeneidad morfológica, sin impedir la formación de las estructuras objetivo.

En la síntesis de nanovarillas, todas las combinaciones evaluadas condujeron a la formación de partículas anisotrópicas. Si bien los sistemas basados en oro recuperado mostraron una mayor dispersión en las dimensiones y relaciones de aspecto, estas variaciones no comprometieron la obtención efectiva de nanovarillas.

En el caso de las nanoestrellas, el uso de oro recuperado no resultó compatible con la síntesis en medio orgánico, lo que llevó a descartar esta ruta. En contraste, en medio acuoso fue posible obtener nanoestrellas tanto a partir de oro comercial como de oro recuperado, observándose que la morfología final dependió de manera sensible del sistema de crecimiento y de la calidad de los reactivos empleados —en particular del nitrato de plata— más que del origen del oro.

Finalmente, se demostró que el oro recuperado puede emplearse de manera reiterada como precursor en síntesis coloidales y posteriormente volver a recuperarse mediante el protocolo desarrollado, sin perder su capacidad para generar nuevas nanopartículas.

Este resultado confirma la posibilidad de integrar las etapas de síntesis y recuperación dentro de un mismo esquema experimental.

En conjunto, los resultados de este capítulo demuestran que el oro recuperado constituye un precursor viable para la síntesis de nanopartículas de oro mediante diversas estrategias, siempre que se consideren sus particularidades químicas y se ajusten adecuadamente las condiciones de reacción. El origen reciclado del precursor no representa una limitación intrínseca para la obtención de nanoesferas ni de nanoestructuras anisotrópicas, y permite avanzar hacia rutas de síntesis más sostenibles sin comprometer el control morfológico ni las propiedades ópticas de los sistemas obtenidos.

3.5 Referencias

- (1) Kelly, K. L.; Coronado, E.; Zhao, L. L.; Schatz, G. C. The Optical Properties of Metal Nanoparticles: The Influence of Size, Shape, and Dielectric Environment. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107* (3), 668–677. <https://doi.org/10.1021/jp026731y>.
- (2) Falahati, M.; Attar, F.; Sharifi, M.; Saboury, A. A.; Salihi, A.; Aziz, F. M.; Kostova, I.; Burda, C.; Prielcel, P.; Lopez-Sanchez, J. A.; Laurent, S.; Hooshmand, N.; El-Sayed, M. A. Gold Nanomaterials as Key Suppliers in Biological and Chemical Sensing, Catalysis, and Medicine. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - General Subjects* **2020**, *1864* (1), 129435. <https://doi.org/10.1016/j.bbagen.2019.129435>.
- (3) Sepúlveda, B.; Angelomé, P. C.; Lechuga, L. M.; Liz-Marzán, L. M. LSPR-Based Nanobiosensors. *Nano Today* **2009**, *4* (3), 244–251. <https://doi.org/10.1016/j.nantod.2009.04.001>.
- (4) Losch, P.; Huang, W.; Goodman, E. D.; Wrasman, C. J.; Holm, A.; Riscoe, A. R.; Schwalbe, J. A.; Cargnello, M. Colloidal Nanocrystals for Heterogeneous Catalysis. *Nano Today* **2019**, *24*, 15–47. <https://doi.org/10.1016/j.nantod.2018.12.002>.
- (5) Thompson, D. T. Using Gold Nanoparticles for Catalysis. *Nano Today* **2007**, *2* (4), 40–43. [https://doi.org/10.1016/S1748-0132\(07\)70116-0](https://doi.org/10.1016/S1748-0132(07)70116-0).
- (6) Liu, L.; Corma, A. Metal Catalysts for Heterogeneous Catalysis: From Single Atoms to Nanoclusters and Nanoparticles. *Chem. Rev.* **2018**, *118* (10), 4981–5079. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00776>.
- (7) Elahi, N.; Kamali, M.; Baghersad, M. H. Recent Biomedical Applications of Gold Nanoparticles: A Review. *Talanta* **2018**, *184*, 537–556. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2018.02.088>.
- (8) Dreaden, E. C.; Alkilany, A. M.; Huang, X.; Murphy, C. J.; El-Sayed, M. A. The Golden Age: Gold Nanoparticles for Biomedicine. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41* (7), 2740–2779. <https://doi.org/10.1039/C1CS15237H>.
- (9) Daniel, M.-C.; Astruc, D. Gold Nanoparticles: Assembly, Supramolecular Chemistry, Quantum-Size-Related Properties, and Applications toward Biology, Catalysis, and Nanotechnology. *Chem. Rev.* **2004**, *104* (1), 293–346. <https://doi.org/10.1021/cr030698+>.
- (10) Daruich De Souza, C.; Ribeiro Nogueira, B.; Rostelato, M. E. C. M. Review of the Methodologies Used in the Synthesis Gold Nanoparticles by Chemical Reduction. *Journal of Alloys and Compounds* **2019**, *798*, 714–740. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.05.153>.
- (11) Rodrigues, T. S.; Zhao, M.; Yang, T.; Gilroy, K. D.; da Silva, A. G. M.; Camargo, P. H. C.; Xia, Y. Synthesis of Colloidal Metal Nanocrystals: A Comprehensive Review on the Reductants. *Chemistry A European J* **2018**, *24* (64), 16944–16963. <https://doi.org/10.1002/chem.201802194>.
- (12) Turkevich, J.; Stevenson, P. C.; Hillier, J. A Study of the Nucleation and Growth Processes in the Synthesis of Colloidal Gold. *Discuss. Faraday Soc.* **1951**, *11*, 55. <https://doi.org/10.1039/df9511100055>.

- (13) Oestreicher, V.; García, C. S.; Soler-Illia, G. J. A. A.; Angelomé, P. C. Gold Recycling at Laboratory Scale: From Nanowaste to Nanospheres. *ChemSusChem* **2019**, *12* (21), 4882–4888. <https://doi.org/10.1002/cssc.201901488>.
- (14) Wuithschick, M.; Birnbaum, A.; Witte, S.; Sztucki, M.; Vainio, U.; Pinna, N.; Rademann, K.; Emmerling, F.; Kraehnert, R.; Polte, J. Turkevich in New Robes: Key Questions Answered for the Most Common Gold Nanoparticle Synthesis. *ACS Nano* **2015**, *9* (7), 7052–7071. <https://doi.org/10.1021/acsnano.5b01579>.
- (15) Poklepovich-Caride, S.; Oestreicher, V.; Mercedes Zalduendo, M.; Bordoni, A. V.; Soler-Illia, G. J. A. A.; Angelomé, P. C. A Versatile One-Pot Room Temperature Approach for the Synthesis of Gold Nanoparticles with Multiple Sizes and Shapes. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2022**, *646*, 128890. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2022.128890>.
- (16) Link, S.; El-Sayed, M. A. Size and Temperature Dependence of the Plasmon Absorption of Colloidal Gold Nanoparticles. *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103* (21), 4212–4217. <https://doi.org/10.1021/jp984796o>.
- (17) Xia, Y.; Gilroy, K. D.; Peng, H.; Xia, X. Seed-Mediated Growth of Colloidal Metal Nanocrystals. *Angew Chem Int Ed* **2017**, *56* (1), 60–95. <https://doi.org/10.1002/anie.201604731>.
- (18) Rodríguez-Fernández, J.; Pérez-Juste, J.; García De Abajo, F. J.; Liz-Marzán, L. M. Seeded Growth of Submicron Au Colloids with Quadrupole Plasmon Resonance Modes. *Langmuir* **2006**, *22* (16), 7007–7010. <https://doi.org/10.1021/la060990n>.
- (19) Barbosa, S.; Agrawal, A.; Rodríguez-Lorenzo, L.; Pastoriza-Santos, I.; Alvarez-Puebla, R. A.; Kornowski, A.; Weller, H.; Liz-Marzán, L. M. Tuning Size and Sensing Properties in Colloidal Gold Nanostars. *Langmuir* **2010**, *26* (18), 14943–14950. <https://doi.org/10.1021/la102559e>.
- (20) Martínez, E. D.; Urbano, R. R.; Rettori, C. Thermoplasmonic Maskless Lithography on Upconverting Nanocomposites Assisted by Gold Nanostars. *ACS Appl. Nano Mater.* **2019**, *2* (11), 6889–6897. <https://doi.org/10.1021/acsanm.9b01355>.
- (21) Yuan, H.; Houry, C. G.; Hwang, H.; Wilson, C. M.; Grant, G. A.; Vo-Dinh, T. Gold Nanostars: Surfactant-Free Synthesis, 3D Modelling, and Two-Photon Photoluminescence Imaging. *Nanotechnology* **2012**, *23* (7), 075102. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/23/7/075102>.
- (22) Scarabelli, L.; Sánchez-Iglesias, A.; Pérez-Juste, J.; Liz-Marzán, L. M. A “Tips and Tricks” Practical Guide to the Synthesis of Gold Nanorods. *J. Phys. Chem. Lett.* **2015**, *6* (21), 4270–4279. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.5b02123>.
- (23) Cheng, J.; Ge, L.; Xiong, B.; He, Y. Investigation of pH Effect on Gold Nanorod Synthesis. *J. Chinese Chemical Soc* **2011**, *58* (6), 822–827. <https://doi.org/10.1002/jccs.201190128>.
- (24) Meena, S. K.; Celiksoy, S.; Schäfer, P.; Henkel, A.; Sönnichsen, C.; Sulpizi, M. The Role of Halide Ions in the Anisotropic Growth of Gold Nanoparticles: A Microscopic, Atomistic Perspective. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18* (19), 13246–13254. <https://doi.org/10.1039/C6CP01076H>.

Capítulo 4: Aplicaciones: nanopartículas sintetizadas a partir de oro recuperado como sensores

Tal como se mencionó en el Capítulo 1, el sensado óptico basado en resonancia plasmónica superficial localizada (LSPR) se fundamenta en la capacidad de las nanopartículas metálicas de modificar su respuesta óptica frente a cambios en las propiedades dieléctricas del entorno. Por lo tanto, variaciones en el índice de refracción del medio circundante inducen desplazamientos medibles en la posición de las bandas plasmónicas, lo que permite emplear estas nanoestructuras como transductores ópticos altamente sensibles. Este principio ha sido ampliamente estudiado y constituye la base de numerosas plataformas de sensado basadas en nanopartículas de oro y plata.^{1,2}

La magnitud del desplazamiento de la banda plasmónica, y por lo tanto la sensibilidad del sistema, depende de la morfología y el tamaño de las nanopartículas, a composición constante. En particular, las nanoestructuras anisotrópicas presentan una respuesta más sensible que las nanopartículas esféricas, debido a la ruptura de simetría y a la aparición de modos plasmónicos asociados a dimensiones características de la estructura. Esta anisotropía geométrica favorece una mayor extensión espacial de los campos electromagnéticos localizados y una dependencia más marcada de la resonancia con el entorno dieléctrico.^{3,4}

En el caso de las nanovarillas de oro, la anisotropía da lugar a la aparición de un modo plasmónico longitudinal, cuya posición espectral es especialmente sensible a cambios en el índice de refracción del medio. Este comportamiento puede describirse desde el modelo clásico de Gans y ha sido confirmado experimentalmente en numerosos trabajos, donde se reportan sensibilidades superiores a las observadas en nanopartículas esféricas de tamaño comparable.^{5,6,7}

Por su parte, las nanoestrellas de oro constituyen un sistema altamente anisotrópico, caracterizado por la presencia de puntas y ramificaciones que concentran localmente en el campo electromagnético.⁸ Estas regiones generan una respuesta plasmónica desplazada hacia mayores longitudes de onda y una elevada sensibilidad frente a variaciones del entorno dieléctrico, lo que las convierte en plataformas particularmente atractivas para aplicaciones de sensado óptico. Estudios teóricos y experimentales han demostrado que la anisotropía y la complejidad morfológica de las nanoestrellas se traducen en una respuesta altamente dependiente del índice de refracción del medio circundante.^{9,10}

En este contexto, la utilización de nanovarillas y nanoestrellas de oro en este trabajo permitió evaluar sistemas plasmónicos anisotrópicos de alta sensibilidad LSPR, tanto en suspensión como inmovilizados sobre sustratos sólidos. El estudio comparativo del

comportamiento óptico de las nanopartículas, sintetizadas tanto a partir de oro comercial como de oro recuperado, tuvo como objetivo principal estudiar la influencia del origen del precursor metálico sobre la capacidad de sensado de las nanopartículas. Para ello, se evaluó la sensibilidad LSPR mediante la medición de espectros UV-Vis en medios con diferentes índices de refracción, lo que permitió analizar el efecto del entorno dieléctrico sobre la respuesta plasmónica intrínseca de las nanoestructuras.

4.2 Nanovarillas de oro

En esta sección se presentan los resultados correspondientes a la evaluación de las nanovarillas de oro obtenidas a partir de precursor recuperado como plataformas de sensado LSPR. El objetivo central fue validar la capacidad del oro reciclado para conformar sensores ópticos eficientes, utilizando nanovarillas sintetizadas con oro comercial únicamente como sistema de referencia.

La implementación de estas plataformas se basó en la inmovilización de las nanovarillas sobre sustratos sólidos de vidrio. Este enfoque en superficie ofrece ventajas operativas críticas frente al uso de suspensiones coloidales, tales como una mayor estabilidad mecánica, la facilidad de manipulación y la posibilidad de reutilización del sensor en múltiples mediciones. Asimismo, el empleo de un soporte sólido constituye una alternativa eficaz para evitar la pérdida de estabilidad coloidal inherente al uso repetido de las suspensiones en diferentes medios de análisis.

Para la evaluación del desempeño, se analizaron comparativamente la distribución de las partículas inmovilizadas y su respuesta espectral frente a cambios en el índice de refracción del medio circundante, empleando distintos métodos para fijar los AuNRs al sustrato.

4.2.1 Estrategias de inmovilización y preparación de muestras

Para la evaluación de las capacidades de sensado, se procedió a la síntesis de nuevas suspensiones de nanovarillas utilizando tanto oro comercial como oro recuperado, siguiendo el protocolo de crecimiento mediado por semillas detallado en la **Sección 3.2.5**. Este procedimiento se realizó de manera estrictamente paralela para ambos precursores con el fin de garantizar la comparabilidad de las plataformas. Las suspensiones obtenidas fueron caracterizadas mediante espectroscopía UV-Vis y SEM, confirmándose en ambos casos la presencia mayoritaria de AuNRs junto con una fracción de subproductos esféricos, sin observarse diferencias en el comportamiento coloidal o morfológico entre el sistema comercial y el recuperado.

Una vez sintetizadas se procedió a inmovilizar los AuNRs. Con el objetivo de optimizar la densidad de partículas y la estabilidad de las plataformas, se evaluaron

comparativamente dos estrategias de deposición: autoensamblado capa por capa (*Layer-by-Layer, LbL*) y pulverización (*spray coating*).

En una primera instancia, para preparar los sustratos, se empleó la técnica de *LbL*, la cual se basa en la adsorción alternada de polielectrolitos de carga opuesta para invertir la carga neta superficial del sustrato y favorecer la adhesión electrostática de las nanopartículas.^{11,12} Los sustratos de vidrio se sometieron a una limpieza con acetona y agua Milli-Q. La funcionalización consistió en la generación de una bicapa polielectrolítica bajo el siguiente proceso:

- Capa catiónica: Inmersión durante 15 min en una solución acuosa de PDDA (poli-cloruro de dialildimetilamonio, PM = 100–200 kg/mol), 1 mg/mL en NaCl 0,5 M.
- Lavado: Tres ciclos de enjuague con agua Milli-Q mediante flujo continuo para asegurar la remoción del excedente de polímero y de la sal.
- Capa aniónica: Inmersión durante 15 min en una solución de PSS (poli-estirenosulfonato de sodio, PM = 70 kg/mol), 1 mg/mL en NaCl 0,5 M.
- Lavado: Tres ciclos de enjuague con agua Milli-Q mediante flujo continuo para asegurar la remoción del polímero y la sal excedentes.

Al finalizar este proceso, la superficie del vidrio posee carga neta negativa. Tras la inmersión de los vidrios funcionalizados en la suspensión original de AuNRs (estabilizadas con CTAB, carga positiva) durante 15 min, no se observó coloración apreciable. Incluso al extender el tiempo de contacto durante toda la noche (~ 16 h), no se evidenció deposición de partículas. Este fenómeno de inhibición se atribuye a que el exceso de surfactante CTAB libre en la fase acuosa compite eficazmente con las nanovarillas por los sitios de adsorción del PSS, saturando la superficie e impidiendo el anclaje de las nanopartículas.

Ante la imposibilidad de inmovilizar las partículas estabilizadas con CTAB, se decidió modificar el recubrimiento superficial de las nanovarillas mediante un intercambio de ligando por PVP. La hipótesis detrás de este cambio es que el PVP, al ser un polímero neutro con alta afinidad por la superficie de oro, permite eliminar el exceso de surfactante y reduce la repulsión electrostática de corto alcance, facilitando la interacción con una superficie catiónica de PDDA sin la interferencia del CTAB libre.¹³

Para ello, se centrifugaron 10 mL de la suspensión original (7000 rpm, 15 min), se descartó el sobrenadante y el precipitado se resuspendió en 7,5 mL de agua Milli-Q. Posteriormente, se añadieron gota a gota 2,5 mL de una solución de PVP-10k (10 mg/mL), manteniendo una concentración de polímero cuatro veces mayor a la del oro presente en la suspensión para garantizar un recubrimiento efectivo. La mezcla se mantuvo en agitación durante 24 h. Finalizado el tratamiento, las partículas se centrifugaron nuevamente (7000 rpm, 15 min) y se resuspendieron en el mismo volumen de etanol absoluto. A partir de esta suspensión en etanol, se evaluaron los dos

métodos de deposición sobre vidrios funcionalizados únicamente con una capa de PDDA (15 min de inmersión):

Método de Inmersión: Tras 30 min de contacto con la suspensión de AuNRs-PVP, se obtuvo una coloración visible y homogénea, indicativa de una densidad de partículas suficiente para aplicaciones en sensado.

Método de *Spray Coating*: Se empleó un sistema de pulverización neumática, utilizando un equipo desarrollado en el grupo de trabajo.¹⁴ Se realizaron siete pasadas consecutivas (barridos completos de la superficie con el spray, a una distancia de 30 cm), permitiendo la evaporación total del solvente entre cada ciclo. El procedimiento se monitoreó visualmente hasta alcanzar una coloración equivalente a la obtenida por el método de inmersión, demostrando que esta técnica permite obtener densidades ópticas comparables en tiempos de procesamiento significativamente menores.

Es importante destacar que, durante todo el proceso de optimización, el comportamiento del oro recuperado fue indistinguible del comercial, validando su aptitud para la conformación de plataformas nanoestructuradas mediante estos protocolos de funcionalización.

Las micrografías SEM correspondientes a los distintos sistemas estudiados se muestran en la Figura 1. En todos los casos se observó la presencia de nanopartículas sobre la superficie del vidrio, tanto para sistemas preparados con oro comercial como con oro recuperado, lo que evidencia la deposición efectiva de las mismas.

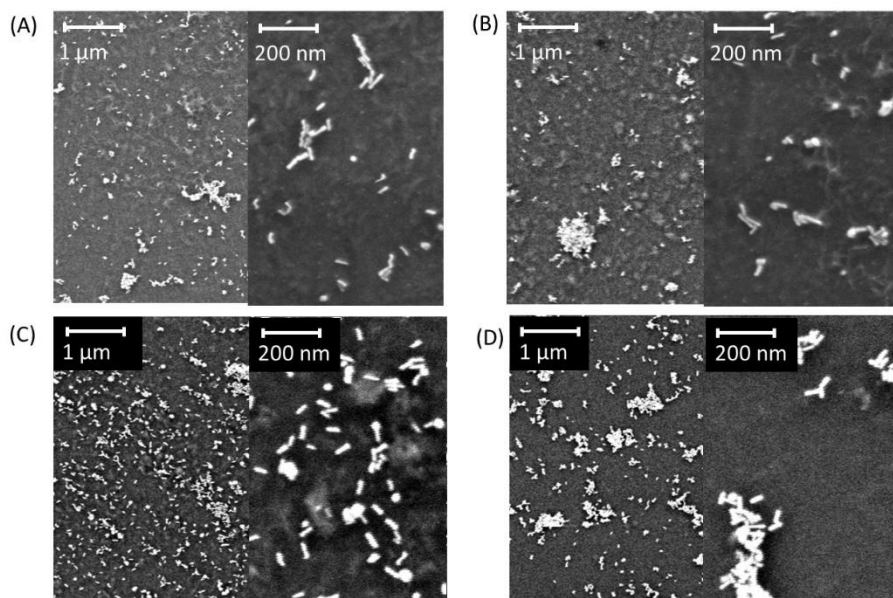


Figura 1: Imágenes SEM de nanovarillas de oro inmovilizadas sobre vidrios funcionalizados con PDDA. Método de inmersión: (A) AuNRs sintetizadas a partir de oro comercial; (B) AuNRs sintetizadas a partir de oro recuperado. Método de spray: (C) AuNRs sintetizadas a partir de oro comercial; (D) AuNRs sintetizadas a partir de oro recuperado.

En el método de inmersión (Figura 1 A y B), el recubrimiento de la superficie estuvo compuesto mayoritariamente por nanovarillas, con una menor proporción de nanopartículas esféricas, sin que se observe una dependencia clara con el origen del oro. Los sistemas basados en oro comercial y oro recuperado mostraron resultados comparables en términos de cobertura superficial y distribución de partículas.

En el caso de la deposición por *spray*, se observó un recubrimiento más denso de la superficie del vidrio (Figura 2 C y D), acompañado de una mayor presencia relativa de nanopartículas esféricas. Este resultado indica que el método de *spray* no presenta selectividad morfológica en la deposición, aunque sí mejora significativamente el rendimiento en términos de cantidad de partículas adheridas en comparación con el método de inmersión.

4.2.2 Ensayos de sensado óptico con AuNRs inmobilizados

La respuesta óptica de los sustratos funcionalizados se evaluó mediante espectroscopía UV-Vis, registrando los espectros en aire y posteriormente con los vidrios sumergidos en una cubeta de cuarzo que contenía tolueno. Los espectros correspondientes se muestran en la Figura 2

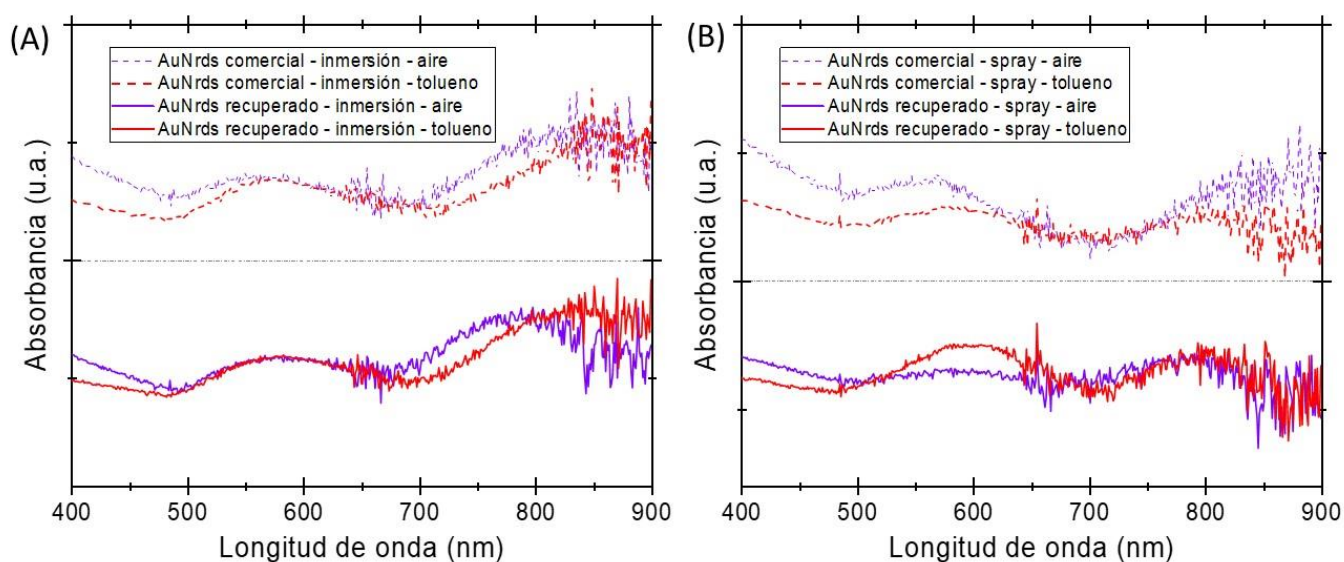


Figura 2: Espectros UV-Vis de nanovarillas de oro inmobilizadas sobre sustratos de vidrio: (A) AuNRs de oro comercial y recuperado depositadas por inmersión; (B) AuNRs de oro comercial y recuperado depositadas por *spray*.

Tanto para sistemas preparados a partir de oro comercial como de oro recuperado, y para los métodos de deposición por inmersión y por *spray* se observó el corrimiento

esperado de las bandas plasmónicas al modificar el entorno dieléctrico de aire ($n = 1$) a tolueno ($n = 1,47$). Este desplazamiento hacia mayores longitudes de onda es consistente con la dependencia de la frecuencia LSPR respecto del índice de refracción del medio circundante.

Los vidrios recubiertos por *spray* presentaron una intensidad global de las bandas plasmónicas ligeramente mayor en comparación con aquellos obtenidos por inmersión, en concordancia con la mayor densidad de partículas depositadas observada en las imágenes SEM. No obstante, en estos sistemas el corrimiento espectral se manifiesta con menor definición, presentando bandas más anchas y menos resueltas en comparación con los sustratos obtenidos por inmersión. Este comportamiento puede atribuirse a la mayor presencia relativa de nanopartículas esféricas co-depositadas durante el proceso de *spray*, cuya respuesta plasmónica es menos sensible a cambios en el índice de refracción que la de las nanovarillas, lo que resulta en una respuesta espectral promedio más atenuada frente al tolueno.

Finalmente, no se detectaron diferencias cualitativas en el comportamiento espectral atribuibles al origen del precursor metálico, lo que indica que las nanovarillas sintetizadas a partir de oro recuperado exhiben una respuesta óptica comparable a la de aquellas obtenidas a partir de oro comercial cuando se encuentran inmovilizadas sobre sustratos sólidos.

4.3 Nanoestrellas de oro

Siguiendo la línea de estudio establecida para las nanovarillas, en esta sección se analiza el comportamiento de las nanoestrellas de oro (AuNSs) como sistemas anisotrópicos de alta sensibilidad. El interés de su estudio radica en evaluar la respuesta plasmónica de estas estructuras frente a variaciones del entorno dieléctrico, manteniendo el enfoque comparativo entre las partículas obtenidas a partir de oro comercial y aquellas sintetizadas con oro recuperado.

4.3.1 Estrategias de inmovilización y preparación de muestras

Las nanoestrellas empleadas en estos ensayos fueron sintetizadas según el protocolo descrito en la Sección 3.2.4.1. Estas partículas se encuentran estabilizadas superficialmente con una combinación de MSA y PSS, lo que les confiere una carga neta negativa. Esta característica química de superficie permite, en principio, su ensamblado electrostático sobre sustratos funcionalizados con polielectrolitos catiónicos como el PDDA.

La inmovilización de las AuNSs se realizó siguiendo el mismo protocolo explicado en la Sección 4.2.1. empleando vidrios previamente lavados con acetona y agua Milli-Q.

Posteriormente, los sustratos se funcionalizaron por inmersión en una solución de PDDA (1 mg/mL en NaCl 0,5 M) durante 15 min.

Para la deposición de las partículas, se evaluaron las siguientes estrategias en paralelo, para partículas obtenidas a partir de oro comercial y recuperado:

Método de inmersión: En una primera aproximación, los sustratos funcionalizados se sumergieron directamente en la suspensión acuosa original de AuNSs durante 15 min. Tras este periodo, no se observó una coloración apreciable en los vidrios, indicativa de una densidad de deposición insuficiente para el análisis espectroscópico.

Método de *Spray Coating*: Ante la baja eficiencia observada en medio acuoso, se decidió modificar el medio de dispersión para emplear la técnica de *spray*. Para ello, las AuNSs se centrifugaron y resuspendieron directamente en el mismo volumen de etanol absoluto. El uso de este solvente como vehículo en el método de *spray coating* favorece una evaporación más rápida durante la pulverización, facilitando el anclaje de las partículas sobre la capa de PDDA. La deposición se realizó de manera equivalente a la descrita para AuNRs. Mediante este procedimiento se obtuvo una coloración tenue en los vidrios, lo que evidenció una incorporación de partículas sobre la superficie.

Las micrografías SEM de los vidrios rociados con nanoestrellas se muestran en la Figura 3. En ellas se confirma la presencia de nanoestrellas depositadas sobre la superficie del vidrio, tanto para sistemas preparados con oro comercial como con oro recuperado.

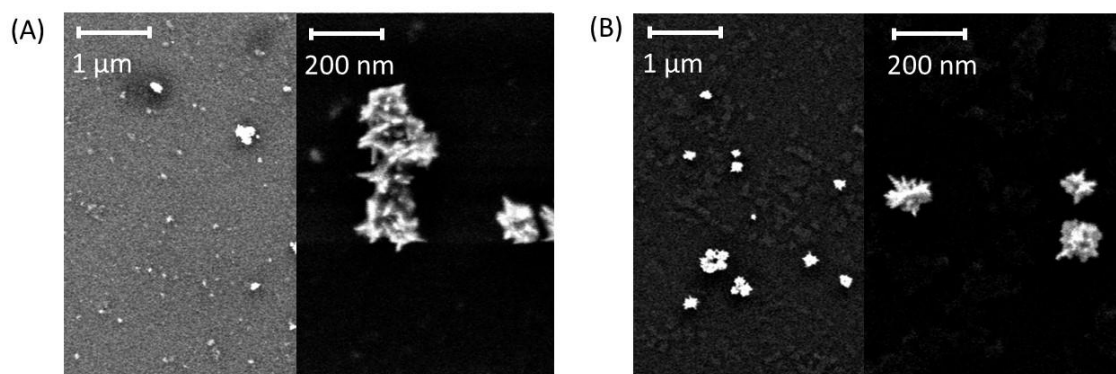


Figura 3: Imágenes SEM de nanoestrellas de oro inmovilizadas mediante spray coating sobre vidrios funcionalizados con PDDA: (A) AuNSs sintetizadas a partir de oro comercial; (B) AuNSs sintetizadas a partir de oro recuperado.

No obstante, la densidad superficial de partículas es baja en todos los casos, en concordancia con la tenue coloración observada macroscópicamente. Las nanoestrellas se encuentran aisladas y distribuidas de manera dispersa, sin formación de recubrimientos continuos. No se observaron diferencias cualitativas significativas entre los sustratos preparados a partir de oro comercial y aquellos obtenidos a partir de oro recuperado, lo que indica un comportamiento comparable en términos de deposición

superficial. Debido a esta baja cobertura, los vidrios obtenidos no resultaron adecuados para la evaluación del sensado óptico mediante espectroscopía UV-Vis en sustrato sólido, ya que las bandas plasmónicas no podían distinguirse claramente del fondo.

4.3.2 Ensayos de sensado óptico con AuNSs en suspensión

Ante la baja densidad de deposición obtenida sobre sustratos sólidos, se procedió a evaluar la capacidad de sensado de las nanoestrellas directamente en suspensión. Este enfoque permite caracterizar la respuesta plasmónica intrínseca de las estructuras evitando las perturbaciones de la interfaz con el vidrio. Para ello, se modificó de manera controlada el índice de refracción del medio circundante y se determinó el corrimiento de la banda LSPR resultante.

El ensayo consistió en el registro inicial de los espectros UV-Vis de las suspensiones en agua ($n_{\text{agua}} \approx 1,33$). Posteriormente, las muestras se centrifugaron dos veces (7000 rpm, 15 min) y el precipitado se resuspendió en el mismo volumen de una mezcla de glicerina 79 %V/V en agua. Esta composición permite alcanzar un índice de refracción de $n_{\text{mezcla}} \approx 1,44$, proporcionando un incremento del índice de refracción del entorno suficiente para inducir un corrimiento espectral apreciable.¹⁵

En ambos sistemas estudiados —nanoestrellas de oro comercial y de oro recuperado— el comportamiento fue idéntico, observándose un cambio cromático macroscópico tras la resuspensión en la mezcla glicerina-agua.

Como se ilustra en la Figura 4 para el caso representativo del oro recuperado, las suspensiones evolucionaron desde una tonalidad azul-verdosa característica en agua hacia un gris tenue en la mezcla de agua-glicerina. Este cambio es consistente con un marcado corrimiento de la banda plasmónica hacia mayores longitudes de onda; al desplazarse la resonancia hacia la región NIR, disminuye la contribución de absorción en la ventana del espectro visible, lo que explica la pérdida de saturación del color.

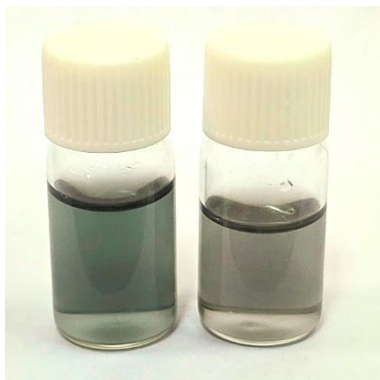


Figura 4: Foto de suspensiones de nanoestrellas de oro recuperado: (A) suspensión acuosa y (B) suspensión en glicerina 79 %V/V en agua.

En línea con lo observado visualmente, los espectros UV-Vis (Figura 5) confirman el corrimiento de la banda plasmónica al aumentar el índice de refracción del medio.

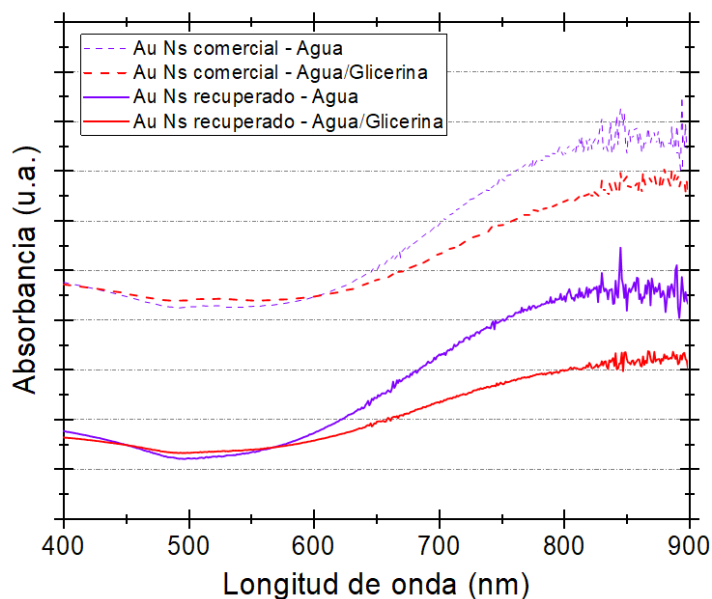


Figura 5 Espectros UV-Vis de nanoestrellas de oro sintetizadas a partir de oro comercial y de oro recuperado, en suspensión acuosa y en glicerina 75 %V/V en agua.

Es importante destacar que, debido a la elevada anisotropía de las nanoestrellas, la banda de resonancia longitudinal se encuentra desplazada hacia el límite del rango de detección del equipo. Esta característica técnica limita la determinación precisa de la posición del máximo espectral en el medio con glicerina.

No obstante, el desplazamiento de la banda hacia mayores longitudes de onda es clara y reproducible en ambos sistemas. La magnitud de este corrimiento fue comparable para las nanoestrellas sintetizadas a partir de oro comercial y de oro recuperado, lo que indica que ambos sistemas presentan una respuesta óptica equivalente y valida la aptitud del precursor recuperado para su aplicación en plataformas de sensado de alta sensibilidad. Este resultado es equivalente al obtenido previamente en el grupo en experimentos similares realizados con partículas esféricas preparadas a partir de oro recuperado.¹⁵

4.4 Conclusiones

En este capítulo se presentaron resultados preliminares sobre el desempeño de nanopartículas de oro anisotrópicas —nanovarillas y nanoestrellas— sintetizadas a partir de oro comercial y de oro recuperado en sensado basado en LSPR. La respuesta óptica se estudió tanto en sistemas inmovilizados sobre sustratos sólidos como en suspensión, en función de la viabilidad experimental de cada configuración.

En el caso de las nanovarillas, se logró una inmovilización reproducible sobre vidrio funcionalizado con PDDA mediante deposición por inmersión y por *spray*. Ambos métodos permitieron obtener recubrimientos de nanopartículas, confirmados por microscopía electrónica y espectroscopía UV-Vis. Los sustratos preparados por *spray* presentaron una mayor cobertura superficial, acompañada de una mayor heterogeneidad morfológica, lo que se reflejó en una menor definición espectral frente a cambios del entorno dieléctrico en comparación con los obtenidos por inmersión. No obstante, en todos los sistemas se observó el desplazamiento esperado al modificar el índice de refracción del medio, confirmando la funcionalidad de las nanovarillas como plataformas de sensado. No se evidenciaron diferencias cualitativas en la respuesta óptica entre partículas sintetizadas a partir de oro comercial y de oro recuperado.

Para las nanoestrellas, la inmovilización sobre vidrio condujo a coberturas superficiales limitadas, por lo que la evaluación de su respuesta óptica se realizó en suspensión. En este caso, la variación del índice de refracción produjo una tendencia al corrimiento espectral hacia el infrarrojo cercano, acompañada de cambios visibles en el color de las suspensiones. Debido al ancho de las bandas de resonancia de estas estructuras, dicha tendencia se evaluó de forma cualitativa. Al igual que para las nanovarillas, las nanoestrellas obtenidas a partir de oro recuperado mostraron un comportamiento óptico indistinguible del observado para aquellas sintetizadas con oro comercial.

En conjunto, los resultados de este capítulo demuestran que las nanopartículas anisotrópicas basadas en oro recuperado conservan plenamente las propiedades ópticas requeridas para aplicaciones de sensado LSPR, tanto en suspensión como en sistemas inmovilizados. Estos resultados confirman que el origen del precursor metálico no limita el desempeño plasmónico de las nanoestructuras obtenidas y refuerzan la viabilidad del uso de oro recuperado en el desarrollo de plataformas plasmónicas funcionales dentro de un enfoque de reutilización de materiales.

4.5 Referencias

- (1) Liz-Marzán, L. M. Tailoring Surface Plasmons through the Morphology and Assembly of Metal Nanoparticles. *Langmuir* **2006**, *22* (1), 32–41. <https://doi.org/10.1021/la0513353>.
- (2) Sepúlveda, B.; Angelomé, P. C.; Lechuga, L. M.; Liz-Marzán, L. M. LSPR-Based Nanobiosensors. *Nano Today* **2009**, *4* (3), 244–251. <https://doi.org/10.1016/j.nantod.2009.04.001>.
- (3) Mayer, K. M.; Hafner, J. H. Localized Surface Plasmon Resonance Sensors. *Chem. Rev.* **2011**, *111* (6), 3828–3857. <https://doi.org/10.1021/cr100313v>.
- (4) Kedem, O.; Vaskevich, A.; Rubinstein, I. Critical Issues in Localized Plasmon Sensing. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118* (16), 8227–8244. <https://doi.org/10.1021/jp409954s>.
- (5) Gans, R. Über die Form ultramikroskopischer Goldteilchen. *Annalen der Physik* **1912**, *342* (5), 881–900. <https://doi.org/10.1002/andp.19123420503>.
- (6) Pellas, V.; Hu, D.; Mazouzi, Y.; Mimoun, Y.; Blanchard, J.; Guibert, C.; Salmain, M.; Boujday, S. Gold Nanorods for LSPR Biosensing: Synthesis, Coating by Silica, and Bioanalytical Applications. *Biosensors* **2020**, *10* (10), 146. <https://doi.org/10.3390/bios10100146>.
- (7) Vigderman, L.; Khanal, B. P.; Zubarev, E. R. Functional Gold Nanorods: Synthesis, Self-Assembly, and Sensing Applications. *Advanced Materials* **2012**, *24* (36), 4811–4841. <https://doi.org/10.1002/adma.201201690>.
- (8) Guerrero-Martínez, A.; Barbosa, S.; Pastoriza-Santos, I.; Liz-Marzán, L. M. Nanostars Shine Bright for You. *Current Opinion in Colloid & Interface Science* **2011**, *16* (2), 118–127. <https://doi.org/10.1016/j.cocis.2010.12.007>.
- (9) Barbosa, S.; Agrawal, A.; Rodríguez-Lorenzo, L.; Pastoriza-Santos, I.; Alvarez-Puebla, R. A.; Kornowski, A.; Weller, H.; Liz-Marzán, L. M. Tuning Size and Sensing Properties in Colloidal Gold Nanostars. *Langmuir* **2010**, *26* (18), 14943–14950. <https://doi.org/10.1021/la102559e>.
- (10) Nehl, C. L.; Liao, H.; Hafner, J. H. Optical Properties of Star-Shaped Gold Nanoparticles. *Nano Lett.* **2006**, *6* (4), 683–688. <https://doi.org/10.1021/nl052409y>.
- (11) Pastoriza-Santos, I.; Sánchez-Iglesias, A.; García de Abajo, F. J.; Liz-Marzán, L. M. Environmental Optical Sensitivity of Gold Nanodecahedra. *Adv Funct Materials* **2007**, *17* (9), 1443–1450. <https://doi.org/10.1002/adfm.200601071>.
- (12) Decher, G. Fuzzy Nanoassemblies: Toward Layered Polymeric Multicomposites. *Science* **1997**, *277* (5330), 1232–1237. <https://doi.org/10.1126/science.277.5330.1232>.
- (13) Angelomé, P. C.; Pastoriza-Santos, I.; Pérez-Juste, J.; Rodríguez-González, B.; Zelcer, A.; Soler-Illia, G. J. A. A.; Liz-Marzán, L. M. Growth and Branching of Gold Nanoparticles through Mesoporous Silica Thin Films. *Nanoscale* **2012**, *4* (3), 931–939. <https://doi.org/10.1039/C2NR11547F>.
- (14) Ruiz Coman, F.; Bordoni, A. V.; Angelomé, P. C. Spray Coating Preparation of Continuous and Patterned Ordered Mesoporous Oxide Thin Films on Flat and Curved

Substrates. *ChemNanoMat* **2026**, *12* (1), e202500585.
<https://doi.org/10.1002/cnma.202500585>.

- (15) Oestreicher, V.; García, C. S.; Soler-Illia, G. J. A. A.; Angelomé, P. C. Gold Recycling at Laboratory Scale: From Nanowaste to Nanospheres. *ChemSusChem* **2019**, *12* (21), 4882–4888. <https://doi.org/10.1002/cssc.201901488>.

Capítulo 5: Conclusiones generales

En la presente tesis se estudió de manera sistemática la recuperación, reutilización y evaluación funcional de oro proveniente de residuos coloidales generados en el laboratorio. El trabajo se centró en analizar las variables fisicoquímicas que gobiernan la eficiencia del proceso de recuperación y en validar la aptitud del Au (III) regenerado como precursor en la síntesis de nanopartículas plasmónicas. El enfoque del estudio permitió determinar cómo las condiciones de los residuos de partida influyen en las etapas posteriores de síntesis y en el desempeño óptico de las estructuras obtenidas.

El protocolo de recuperación empleado se basó en una metodología previamente establecida en el grupo de trabajo, enfocándose esta investigación en evaluar su alcance frente a diferentes tipos de muestras. En este marco, la contribución principal consistió en examinar de forma individual la influencia del tipo de residuo, la naturaleza del agente estabilizante y las condiciones del medio sobre el rendimiento del proceso de recuperación. Este análisis permitió ampliar la comprensión de las dependencias del sistema frente a composiciones coloidales representativas de escenarios reales de laboratorio, donde la diversidad de especies químicas presentes puede condicionar el éxito de la recuperación.

Los resultados obtenidos muestran que la eficiencia de recuperación depende de la química superficial de las nanopartículas presentes en el residuo. Las suspensiones estabilizadas predominantemente por mecanismos electrostáticos condujeron a recuperaciones cercanas a la cuantitativa, permitiendo una separación eficiente del metal. Por el contrario, los sistemas con estabilización estérica evidenciaron recuperaciones parciales, lo que sugiere que la presencia de ciertos ligandos dificulta la interacción necesaria para la completa extracción del oro. Estas observaciones confirman que la interacción entre el tipo de estabilizante, la desestabilización inducida y la disolución oxidativa determina el alcance del proceso, estableciendo criterios de selección según la naturaleza del residuo a tratar.

La reutilización del Au (III) recuperado como precursor permitió evaluar su desempeño en distintas rutas de síntesis coloidal, comparándolo con el precursor comercial. Se verificó que las condiciones químicas del precursor regenerado, particularmente la acidez y la concentración de iones cloruro, influyen en los procesos de nucleación y crecimiento. En síntesis, directas, estas variables modificaron la evolución de la reacción y, en ciertos casos, la morfología final de las partículas. Estas variaciones demuestran que el control de los parámetros químicos en el precursor regenerado es un factor determinante para obtener resultados consistentes en protocolos de síntesis de un solo paso. En contraste, las rutas asistidas por semillas mostraron una mayor tolerancia a las condiciones del entorno químico, permitiendo obtener nanopartículas esféricas y

anisotrópicas con propiedades ópticas comparables a las obtenidas a partir de soluciones comerciales. Se observó que este tipo de rutas permite mitigar el efecto de las especies químicas residuales presentes en el precursor recuperado, facilitando la obtención de las morfologías objetivo de manera reproducible. De este modo, la optimización del medio acuoso y la elección del método de síntesis adecuado permiten alcanzar resultados equivalentes a los estándares comerciales en términos de forma y respuesta óptica. Se destaca particularmente la obtención de partículas isotrópicas y anisotrópicas compuestas por 100 % de oro recuperado, un resultado novedoso de este trabajo.

La evaluación funcional de las nanopartículas sintetizadas a partir de Au (III) recuperado confirmó la conservación de sus propiedades plasmónicas fundamentales. Las nanoestructuras estudiadas exhibieron respuestas sensibles y consistentes frente a variaciones del entorno dieléctrico, sin diferencias significativas respecto a sistemas equivalentes preparados con precursor comercial. La concordancia en la posición y ancho de banda de las señales de extinción valida la viabilidad del precursor regenerado para aplicaciones de sensado óptico, demostrando que el oro recuperado mantiene su capacidad de respuesta frente a cambios externos.

Desde el punto de vista económico, el análisis realizado indica que, bajo las condiciones operativas y escalas empleadas en este trabajo, el Au recuperado no presenta aún una ventaja de costo frente al precursor comercial. El volumen de reactivos y el tiempo de procesamiento en esta escala de laboratorio superan los costos de adquisición de nuevas sales de oro. No obstante, las eficiencias alcanzadas y la estabilidad de las soluciones regeneradas muestran que el proceso posee un margen claro de optimización. El escalado y la mejora de los rendimientos operativos se perfilan como factores clave para reducir el costo relativo del Au recuperado, especialmente en un contexto donde el valor de los precursores comerciales mantiene una tendencia al alza. En conjunto, esta tesis aporta un análisis detallado de las variables que condicionan la recuperación de Au coloidal y su reutilización en síntesis de nanopartículas plasmónicas. Los resultados obtenidos consolidan la recuperación de oro de residuos de laboratorio como una estrategia técnicamente viable y compatible con la producción de nanomateriales funcionales. Así, mediante un control adecuado de las condiciones de recuperación y la selección de rutas de síntesis robustas, es posible reintegrar este recurso en el ciclo de trabajo del laboratorio de manera efectiva.

Presentaciones en congresos durante el periodo de tesis

VIII Encuentro Argentino de Materia Blanda (MAB VIII)

Poster: Nanopartículas de oro anisotrópicas obtenidas a partir de material reciclado: diseño, síntesis y aplicaciones

Carlos Espinosa G., Santiago Poklepovich-Caride, Paula C. Angelomé.

Agradecimientos

A la Gerencia Química de la CNEA, por prestar el espacio y el lugar de trabajo, y por los recursos brindados para que esta tesis sea posible. Al Premio L'Oréal-UNESCO "Por las Mujeres en la Ciencia", por el financiamiento otorgado para este proyecto. A la Beca de Maestría del Instituto Sabato (UNSAM/CNEA), por el apoyo durante mi formación.

A mi familia, a quienes extraño profundamente. A mi madre, por su apoyo infinito, su amor incondicional y su compañía diaria; por estar en las buenas y en las malas, siempre pendiente de mi felicidad y bienestar, y sobre todo, de que no me olvide de comer. A mis hermanas, Anabelle y Cristina, por recordarme lo orgullosas que están de mí y por creer en mi capacidad; gracias por permitirme ser un ejemplo para mis sobrinos. A mi papá, por su respaldo incondicional y sus consejos a lo largo de mi carrera. A mis abuelos Ricardina, Mercedes y Carlos, que en paz descansen, por legarme el valor del trabajo y la responsabilidad.

Al grupo QNano: Ceci, Vero, Andre, Ale, Alex, Ayita, Fefe, Cami, Mica, Tama, Pau, Jose y Juanjo. Gracias no solo por su calidad humana y científica, sino por bancarme en cada caída y festejar cada acierto. Gracias por las charlas de temática nerd, por la paciencia al explicarme cualquier duda y por contagiarme esa pasión por la ciencia. Atesoro cada café, cada mate compartido, y los múltiples picnics y comilonas que hicieron más ligero el camino.

A mis compañeros de Maestría: Julián y Kathe, por el acompañamiento durante ese primer año de cursada que fue tan duro y por darnos la mano como grupo para no soltarnos; gracias por las quejas en las tardes eternas de estudio y los almuerzos "nerds" en el comedor. A Silvio, también por las tardes de charlas y birra, por el chisme y los consejos oportunos. Y a Lucas, por tu humor, por ser el pilar y pegamento del grupo y salvarme la vida en más de una ocasión sin preguntar por qué.

A mi grupo de Chocomisu, colegas y grandes amigas que se convirtieron en mi familia elegida aquí en Argentina. A Flor, por tu cariño, tu amistad sincera y por estar ahí de una forma tan especial. A Ángela, por ser mi roca en este tiempo, por escucharme incansablemente y sostenerme en los momentos realmente duros. A mi amiga de las circunstancias, Iza, por tu fortaleza y por brindarme un hombro donde llorar desde el primer día; gracias por tus consejos, tu buena onda y por estar presente a pesar de todo.

A mis "tres fantásticos", Mateo, Marion y Diana, por estar presentes desde que tengo memoria e impulsar nuestros sueños en cada reunión de juegos de mesa; a pesar de la distancia, el cariño permanece intacto. A mis amigos Óscar, Ricardo, Mona y Juan Fer, regados por el mundo: gracias por transitar conmigo parte de este camino y por esos

reencuentros para conversar de la vida; por entender lo que significa salir del país buscando un mejor futuro. A Daniel y a toda su familia, por recibirme en Ecuador con esa calidez y los juegos que tanto amo.

A mi León, Javi, por llegar a mi vida cuando menos lo pensaba y cuando más lo necesitaba. Gracias por llegar para desestabilizarme en esos sentidos necesarios para volver a mí, y estabilizarme en tantos otros. Gracias por tu apoyo inmenso en esta última etapa y por cuidarme mientras escribo, desde prepararme el desayuno cada mañana hasta cocinarme cuando me olvido de comer. Gracias por sacarme a bailar, hacerme reír y, sobre todo, por quererme.

Finalmente, a mis mentores, Pau y Santi, por su acogida y su brillante dirección. Gracias por guiarme y también por soltarme la mano cuando era necesario; por las jaladas de orejas bien merecidas, por su calidez humana y su preocupación genuina en los momentos difíciles. Gracias por transmitirme tanto entusiasmo y conocimiento, y por esas innumerables charlas sobre temas random que tanto disfruté.