

Amplitud fotoacústica en función de la concentración de coloides con nanopartículas de oro obtenidos por ablación láser

Jesus M. Rivera-Esteban ¹; Wilder Aldama-Reyna ²; E.V. Mejía-Uriarte ³.

¹Facultad de Ingeniería Electrónica-Sistemas, Universidad Nacional de Huancavelica-Perú; jgiancolli.61@gmail.com.

²Laboratorio de Óptica y Láseres, Departamento Académico de Física, Universidad Nacional de Trujillo-Perú; caldama@unitru.edu.pe

³Laboratorio de Fotónica de Microondas, Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico, Universidad Nacional Autónoma de México – México; elsi.mejia@ccadet.unam.mx.

Recibido: 02-02-2016

Aceptado: 02-06-2016

RESUMEN

Se obtuvieron nanopartículas esféricas de oro (Nps-Au) de aproximadamente 22 nm de diámetro por ablación láser en líquido, usando como blanco una placa de oro de 24 quilates, (15 mm² x 1 mm) sumergida en 20 ml de agua ultrapura. El blanco fue ablacionado con radiación infrarroja de longitud de onda a 1064 nm proveniente de un láser Nd:YAG, con 12 mJ a 10 Hz, durante 10 minutos; de la solución principal se prepararon cinco muestras en dilución para variar la concentración, la cual fue medida por espectroscopia de absorción atómica. Por espectroscopia óptica, se colectaron los espectros de absorción de cada muestra, observándose un único pico de absorción centrada en 521 nm característica de las nanopartículas esféricas de oro. Se comprobó que la amplitud de la señal fotoacústica está relacionada directa y proporcionalmente con la concentración de Nps-Au en el coloide.

Palabras clave: Ablación con láser pulsado en líquidos, Fotoacústica pulsada, Nanopartículas de oro.

ABSTRACT

Spherical gold nanoparticles (Nps-Au) has been obtained from approximately to 22 nm of diameter by laser ablation in liquid, using as target a gold plate of 24 carats (15 mm² x1mm) submerged in 20 ml of ultrapure water. Target was ablation with infrared radiation to wavelength to 1064 nm from a Nd:YAG laser, with 12 mJ to 10 Hz, during 10 minutes, from principal solution was prepared five samples in dilution for different concentrations, which was measured by Atomic Absorption Spectroscopy. By optical spectroscopy, absorption spectra were collected for each sample, noting a single absorption peak centered at 521 nm, characteristic of spherical gold nanoparticles. It was demonstrated that the photoacoustic signal is related to direct and proportionally with the colloidal Nps-Au concentration.

Keywords: pulsed laser ablation in liquids, Photoacoustic down, gold nanoparticles.

I. INTRODUCCIÓN

La Nanotecnología es una disciplina emergente, con carácter multidisciplinario y con una gran relevancia científica y tecnológica, cuyo objetivo es el control del comportamiento y la estructura fundamental de la materia a nivel atómico y molecular. Esta disciplina abre las puertas a la comprensión de nuevos fenómenos y al descubrimiento de nuevas propiedades susceptibles de ser utilizables a escala macroscópica y microscópica. En los últimos años, el número de publicaciones sobre la preparación y caracterización se ha incrementado. Según Alanazi, *et al.*, (2010:180), el estudio de las Nps-Au sería el área de investigación más fructífera en el futuro debido a las aplicaciones de las Nps-Au en el campo de biomédicas y fototérmicas. Para Fernández, (2014:48-50), la capacidad del oro para producir calor después de absorber la luz ofrece una posibilidad para su aplicación en terapia fototérmica, el estudio de esta nueva fenomenología resulta fundamental y que podría explotarse en el diseño de nuevos

dispositivos y tecnologías, así como el desarrollo de nuevas técnicas terapéuticas y diagnósticos. Daniel, M. y Astruc, D. (2004: 293), describen que aunque el oro es objeto de uno de los temas más antiguos de la investigación en la ciencia, su renacimiento ahora conduce a un aumento exponencial en número de publicaciones, sobre todo en el contexto de nanociencia y nanotecnología. De las nanopartículas metálicas las Nps-Au son las más estables y sus aplicaciones en la catálisis y la biología son prometedoras.

Las soluciones coloidales de metales se conocen desde hace mucho tiempo, y hoy día se dispone de una gran variedad de métodos para su preparación, de entre ellas, la ablación con láser pulsado en líquidos, está ganando un creciente interés gracias a una serie de ventajas prometedoras, que incluyen: la sostenibilidad ambiental, la facilidad para el montaje experimental y su producción completamente libre de contaminantes no deseados o reactivos de síntesis peligrosas; así, la ablación láser pulsada en líquidos ha sido estudiado por varios investigadores entre ellos Amendola y Meneghetti (2013:3027-3046), Nikov *et al.*, (2013:5278-5282), Dell'Aglio *et al.*, (2015:6).

La obtención de nanopartículas por ablación laser pulsada en medios líquidos consiste básicamente en hacer incidir pulsos láser de alta potencia sobre una superficie de un blanco sólido (Fig. 1.), sumergido en un medio líquido y según los trabajos desarrollada por Elsayed *et al.*, (2013:499) y Hisham *et al.*, (2012:73), afirman, por ejemplo, que si la energía del pulso láser y el grado de focalización son los adecuados, la densidad de energía depositada sobre el blanco puede ser lo suficiente para elevar la temperatura en varios miles de grados centígrados y evaporar el metal del blanco hasta llevarlo al estado del plasma, dicho plasma se propaga en dirección perpendicular a la superficie del blanco. Para Dell' Aglio, M. *et al.*, (2015:4-9); cuando un blanco metálico es irradiado con un pulso láser con densidad de potencia suficiente puede ocurrir la extracción del material. Esto ocurre para densidades de potencia superiores a 10^8 Wcm^{-2} , este proceso ocurre cuando parte de la energía del pulso del láser es absorbida por los electrones libres del metal. La energía ganada por los electrones conlleva a la termalización del subsistema electrónico (en intervalos de tiempo del orden de 100 fs). La transferencia de energía a la red cristalina se realiza debido al acoplamiento electrón – fonón en intervalos de tiempo del orden de 1 picosegundo. Se puede asignar una temperatura T_e al subsistema electrónico y una temperatura T_i al subsistema de la red cristalina. El tiempo de enfriamiento del subsistema electrónico, el tiempo de calentamiento de la red cristalina y la duración del pulso de láser definen los mecanismos de extracción del material. Para el caso de la ablación con pulsos de láser de duración temporal de nanosegundos, las temperaturas del subsistema electrónico y de la red cristalina son aproximadamente iguales. También se cumple que durante y después de que los electrones han transferido energía a la red cristalina, parte de la energía del pulso láser se disipa dentro del blanco (generación de calor). En este tipo de interacción, hay suficiente tiempo para que la onda térmica se propague dentro del blanco, lo cual conlleva a la fusión del material y posterior evaporación del metal líquido (Semaltianos, N. G. 2010:106). En el material extraído, principalmente los electrones continúan absorbiendo parte de la radiación del pulso, a través del Bremsstrahlung inverso, (Dell' Aglio, M. *et al.*, 2015:4-9), lo cual incrementa la energía cinética de los mismos y conlleva a una fuerte ionización del material extraído (debido a las colisiones), elevada temperatura y presión. Estos fenómenos dan lugar a la formación del plasma (De Giacomo, A. 2013:3084).

Para López, (2013:25), una variación de esta técnica es colocar el blanco dentro de un líquido, de manera que el plasma generado se condense inmediatamente en el líquido en forma de nanopartículas. Kang, H. W. y Welch, A. J. (2007:083101-1) muestran que una característica que se debe tener en cuenta es la transparencia y el espesor del medio líquido a la longitud de onda del láser utilizado. Amendola y Meneghetti, (2009:3808), reportan que el método se ha aplicado para obtener nanopartículas de oro y plata, que son muy comunes y útiles por sus características ópticas, antibacterianas y catalíticas y que además son puntos claves para sus aplicaciones, por sus propiedades óptico, eléctrica, química, y biológica.

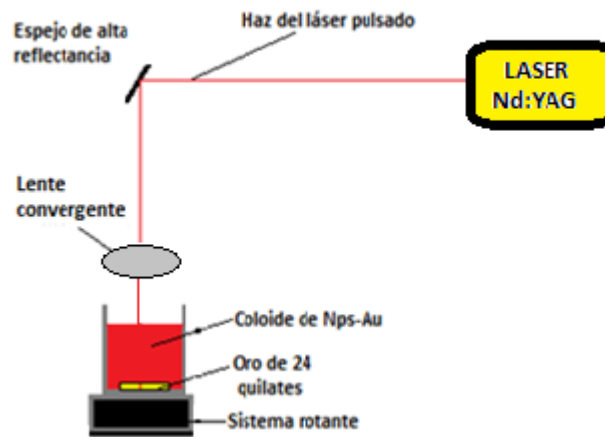


Fig. 1. Esquema experimental para ablación láser en medios líquidos de muestras sólidas.

Por otro lado con respecto a la fotoacústica, Marín, (2008:209-213) explica el efecto fotoacústico como la generación de una onda mecánica por un objeto que ha absorbido energía electromagnética. Este efecto fue descubierto por Alexander Graham Bell en 1880, pero fue relegado durante varias décadas, debido a la falta de fuentes de luz suficientemente intensas y a detectores adecuados. Kim, *et al.*, (1998:169-181) describen a la generación de la señal fotoacústica como el resultado de efectos debidos a la absorción de la radiación. El calentamiento transitorio del volumen de un líquido absorbente por un pulso láser induce la expansión térmica del medio, creando una zona de rarefacción que genera la compresión y esfuerzos de tracción en el mismo, dando origen a una onda acústica, cuya amplitud es directamente proporcional a la amplitud de la señal fotoacústica. Según Valverde, *et al.*, (2015:342), un colóide con nanopartículas metálicas es un sistema altamente absorbente de la luz, en cierto intervalo de longitudes de onda debido al plasmón de superficie. Esto último implica que para ciertas longitudes de onda, la señal fotoacústica de un colóide es significativamente mayor en comparación con la señal fotoacústica del líquido sin nanopartículas. Los pulsos acústicos en un lugar determinado del medio pueden producir la compresión o tracción del medio, dependiendo del instante de llegada de la onda de presión generada en la zona de absorción. Entonces la absorción de luz por parte de las nanopartículas puede ser aprovechada para estudiar las características de los coloides de nanopartículas de oro utilizando la fotoacústica pulsada en el régimen termoelástico, debido a que al incidir un haz láser sobre los coloides de nanopartículas se induce ondas de presión, estas ondas se pueden detectar como ondas acústicas utilizando un transductor adecuado, por ejemplo, un transductor piezoeléctrico. La señal fotoacústica en el régimen termoelástico se obtiene con fluencias por debajo del umbral de ablación láser de la muestra en estudio, asegurando que su principal mecanismo de producción sea la expansión termoelástica, la cual no modifica ni daña las fuentes de donde proviene la señal fotoacústica. Alba (2013: 29) reportó que la señal fotoacústica de los coloides en el régimen termoelástico depende de la cantidad de nanopartículas (concentración) y de los diámetros de las mismas. De Pablo, *et al.*, (2013: 4698), reportaron el efecto fotoacústico en suspensiones acuosas con nanorods de oro, y concluyen que la generación de ondas de presión es el resultado de la coexistencia de muchos de los procesos que tienen lugar en cada uno de los nanorods individuales.

En la literatura, hay poca información respecto a la aplicación de la fotoacústica pulsada en el estudio de la caracterización de nanopartículas metálicas, por lo que fue necesario utilizar la espectroscopia óptica UV-Vis como una técnica complementaria para correlacionar los resultados. Con los espectros de absorción se puede obtener información del tamaño, forma, monodispersidad y concentración de las nanopartículas sintetizadas.

El propósito principal de esta investigación fue determinar experimentalmente la relación entre la amplitud de la señal fotoacústica y la concentración de coloides con Nps-Au obtenidos mediante ablación láser de una lámina de oro en agua ultrapura.

II. MATERIAL Y MÉTODOS

2.1 OBJETO DE ESTUDIO

Las nanopartículas coloidales de oro obtenidos por ablación láser pulsada de una lámina de oro en agua ultrapura y su relación entre su concentración y la respuesta fotoacústica inducida por radiación láser pulsada.

2.2 INSTRUMENTACION

Para la síntesis de los coloides con nanopartículas de oro; se utilizó:

- Láser de Nd: YAG Brilliant de Quantel, con longitud de onda de 1064 nm, 5 ns de duración del pulso, frecuencia de repetición de 10 Hz.
- Lente convergente de 100 mm de distancia focal.
- Espejo de alta reflectancia para radiación láser pulsada de alta energía IR y visible.
- Blanco de oro de 24 quilates y dimensiones 15.00 mm x 15.00 mm x 1 mm.
- Un vaso de precipitado pyrex de 25 ml.
- 20 ml de agua ultrapura (18 M Ω). (La Fig. 2 b, presenta una fotografía de un recipiente con agua ultrapura).
- Lentes de protección para radiación láser infrarroja.
- Dispositivo giratorio sobre el cual se fija el vaso de precipitado. Este mecanismo evita la ablación en una misma zona del blanco.

Para la detección de las señales fotoacústicas de los coloides con nanopartículas de oro se utilizó:

- Láser de Nd: YAG Brilliant de Quantel, con longitud de onda 532 nm, 4 ns de duración del pulso, frecuencia de repetición de 10 Hz.
- Osciloscopio digital Tektronix DPO 3054 de 500 MHz, 2.5 GS/s y de cuatro canales analógicos.
- Computadora personal HP 450 Intel Core i3.
- Cubeta de cuarzo de 1 cm x 1 cm x 5 cm.
- Sensor piezoeléctrico de 254 KHz de frecuencia de resonancia (PZT), adherido a la cubeta de cuarzo, para detectar las señales fotoacústicas.
- Fotodiodo de respuesta rápida.
- Lámina de vidrio de 76 x 26 x 1 mm³, la cual se utilizó para dividir el haz láser de 532 nm en dos componentes. Un componente se dirige al fotodiodo y el otro se dirige a la cubeta de cuarzo que contiene al coloide.
- Lentes de protección para radiación láser verde (532 nm).

Para la caracterización por UV-Vis de los coloides, se utilizó un Espectrofotómetro Perkin Elmer Lambda 750, para la para determinar el tamaño de las nanopartículas por DLS se utilizó el equipo de Particle Sizing System modelo: NICOMP ZLS Z3000; y el equipo Perkin Elmer, Atomic Absorption Spectrometer PinAAcle900F, para obtener la concentración de las nanopartículas en el coloide.

2.3 MÉTODOS Y TÉCNICAS

El procedimiento seguido se ha dividido en dos partes, primero la síntesis de Nps-Au y luego la caracterización de los coloides mediante las técnicas de espectroscopia óptica UV-Vis, DLS y fotoacústica pulsada.

2.3.1 Síntesis de los coloides de Nps-Au.

Los coloides de Nps-Au fueron producidos por la técnica de ablación láser pulsada en medios líquidos (en idioma inglés conocida como técnica PLAL de Pulsed Laser Ablation in Liquids), donde una placa de oro de 24 quilates fue sumergida en agua ultrapura para luego ser irradiada durante diez minutos con pulsos de un láser Nd: YAG operando a una longitud de onda de 1064 nm. Para direccionar el haz láser sobre la placa se utilizó un espejo de alta reflectancia y se focalizó con una lente convergente de 100 mm de distancia focal, tal como se muestra en la Fig. 1. Además, se empleó una plataforma giratoria sobre la cual se apoyaba el vaso

conteniendo a la lámina de oro y agua ultrapura, esta disposición cumple dos funciones: evitar la ablación de la placa en una única zona y agitar la solución coloidal (en la Fig. 2(a) se muestra una fotografía de la placa de oro con las huellas dejadas por los pulso láser). Se fijó la energía del láser en 12 mJ/pulso y la frecuencia de los pulsos a 10 Hz. Al considerar estas condiciones; se obtuvo 40 ml de solución de coloides con Nps-Au, a partir de ella se prepararon cinco muestras en disolución cuyas concentraciones fueron: 0.170 mg/l, 0.346 mg/l, 0.512 mg/l, 0.683 mg/l y 0.854 mg/l (ver Fig. 3). De las cinco muestras en disolución con diferentes concentraciones se dividieron cada una en dos muestras la primera para ser caracterizada por espectroscopia óptica UV-Vis y la segunda muestra por espectroscopia fotoacústica pulsada.

En la Fig. 2 se presenta una fotografía de la placa de oro mostrando las zonas irradiadas por el haz láser durante la ablación, se muestran también, el medio líquido utilizado y el coloide obtenido.

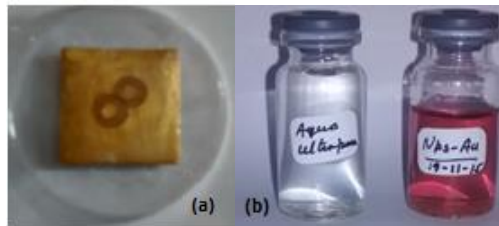


Fig. 2. (a) Placa de oro utilizada para producir Nps-Au, se observa las zonas irradiadas por el láser durante la ablación. (b) Coloide de Nps-Au en contraste con agua ultrapura en el cual se generó las Nps-Au.

En la Fig. 3, se muestra la fotografía de los coloides de Nps-Au en dilución, la concentración de la muestra diluida fue obtenida por espectroscopia de absorción atómica con el equipo Perkin Elmer, Atomic Absorption Spectrometer PinAAcle900F, del Laboratorio de Química Instrumental de la Universidad Nacional de Trujillo, los valores obtenidos fueron: 0.170 mg/l, 0.346 mg/l, 0.512 mg/l, 0.683 mg/l y 0.854 mg/l. La caracterización por Dynamic Light Scattering (DLS) muestra que las Nps-Au esféricas tienen un tamaño promedio aproximadamente de 22 nm de diámetro.



Fig. 3. Imagen de los coloides de Nps-Au en función de su concentración. El color más intenso de la dilución corresponde a la de concentración 0.854 mg/l.

2.3.2 Detección de las señales fotoacústicas de los coloides de Nps-Au.

La Fig. 4 muestra el esquema experimental utilizado. Las señales fotoacústicas de los coloides de Nps-Au fueron obtenidas mediante la técnica de fotoacústica pulsada. Se utilizó el segundo armónico de un láser Nd:YAG (532 nm) a 10 Hz, debido a que a esta longitud de onda hay absorción de las Nps-Au. Las señales fotoacústicas se detectaron mediante un sensor PZT de 254 kHz adherido a una de las caras de una cubeta de cuarzo

de dimensiones 1 cm x 1 cm x 5 cm, la cual contenía 3 ml del coloide de Nps-Au, estas señales fueron adquiridas con un osciloscopio digital (DPO 3054 de 500 MHz, 2.5GS/s) y los datos exportados a una computadora para su posterior análisis. Se utilizó un fotodiodo como mecanismo de disparo del osciloscopio para registrar las señales detectadas por el sensor PZT.

La energía del haz láser utilizada fue de 0.5 mJ/pulso esta energía por pulso está por debajo del umbral de ablación del coloide (régimen termoelástico) donde no se deforman las fuentes de donde proviene la señal fotoacústica; de esta forma la señal fotoacústica obtenida proporciona información acerca de las nanopartículas sin modificarlas significativamente.

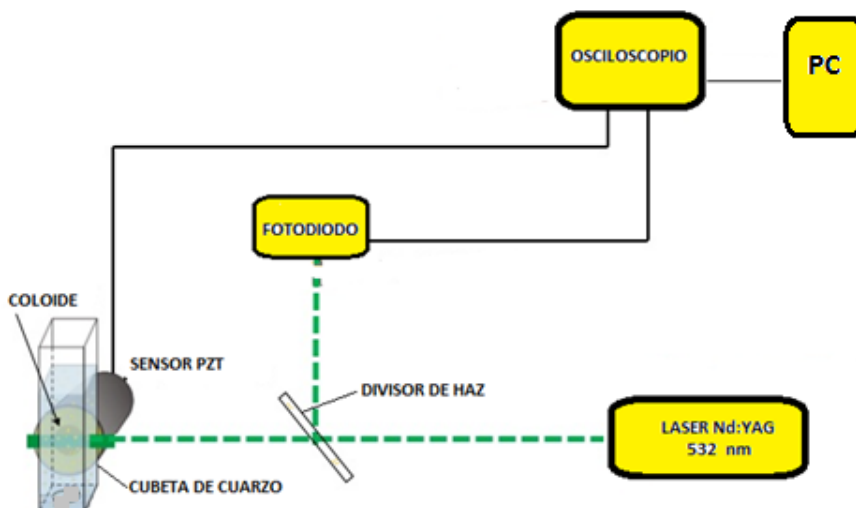


Fig. 4. Montaje experimental para la detección de las señales fotoacústicas de los coloides de Nps-Au.

III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Caracterización por espectroscopia óptica Ultravioleta visible (UV-Vis)

Las muestras fueron caracterizadas con un Espectrofotómetro (Perkin Elmer Lambda 750) con el intervalo entre 350 a 750 nm, que es la región de absorción de los metales del oro, plata y cobre como lo describen Amendola y Meneghetti, (2009:3812). Los espectros de absorción presentan variaciones en la densidad óptica que está directamente relacionada con la absorbancia, así se analizan el incremento de la concentración con la densidad óptica*.

*La densidad óptica es una magnitud física que mide la absorción de un elemento óptico por unidad de distancia para una longitud de onda dada de acuerdo a la ley de Beer-Lambert.

La Fig. 5, muestra los espectros de absorción de los coloides con Nps-Au con diferente concentración, se puede observar un único máximo de absorción, que está relacionada con la resonancia del plasmón de superficie (SPR) centrado alrededor de 521 nm; este resultado es consistente con el hecho de que las Nps-Au presentes en el coloide tienen simetría esférica y que por lo tanto se puede inferir que la forma y tamaño en promedio permanecen sin cambios apreciables, tal como lo describen Jain, *et al.*, (2006:7238-7248). Los resultados por DLS para los coloides con Nps-Au tienen en promedio 22 nm de diámetro (Ver ANEXO Fig. 11).

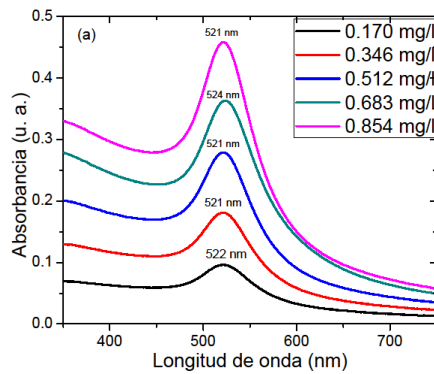


Fig. 5. Caracterización por espectroscopia UV-Vis de los coloides producidas por el método PLAL.

Los datos que se muestran en la Tabla N° 1, provienen de la Fig. 5. En la primera columna se presenta las concentraciones, el aumento de la concentración es proporcional; los máximos de absorción del espectro están alrededor de 522 nm, 521 nm, 521 nm para las tres primeras concentraciones mientras que para las dos últimas esta alrededor de 524 nm y 521 nm.

La relación geométrica para el cálculo de la densidad óptica y el ancho de banda se muestra en la Fig. 10, del Anexo 1.

Tabla No. 1. Parámetros principales de los espectros de absorción de las Nps-Au, obtenidas con el Espectrofotómetro Perkin Elmer Lambda 750. El pico máximo del espectro relacionado con la Resonancia Superficial de los Plasmones (SPR), densidad óptica y el ancho de banda (FWHM), son las características principales de los espectros de absorción. Estas están relacionadas con la concentración y morfología de las nanopartículas.

Concentración (mg/L)	Máxima absorbancia (nm)	Densidad óptica (cm ⁻¹)	FWHM (nm)
0.170	520	0.0346	44
0.346	521	0.0683	45
0.512	522	0.1067	45
0.683	524	0.1350	47
0.854	524	0.1725	44

En la Fig. 6, se presenta la relación experimental de la absorbancia máxima en función de la concentración, obteniéndose una relación lineal, lo cual nos indica que a mayor concentración de Nps-Au en el coloide se obtiene mayor absorbancia.

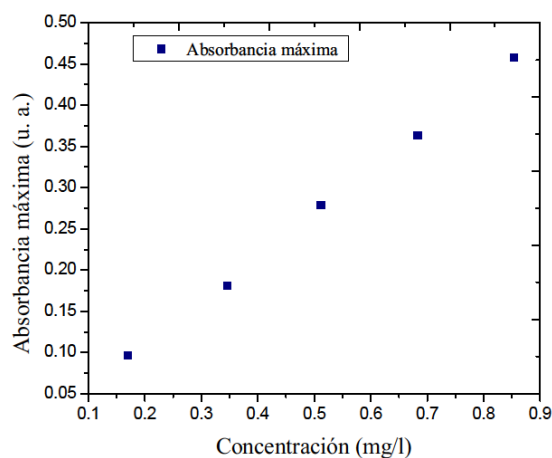


Fig. 6. Absorbancia máxima de los coloides con Nps-Au en función de su concentración, note que su tendencia es lineal con un coeficiente de Pearson de 0.99641.

3.2 Caracterización por fotoacústicas pulsada de las nanopartículas de oro obtenidos por ablación láser en agua ultrapura.

En la Fig. 7, se muestra una típica señal fotoacústica de un coloide con Nps-Au tal como fue obtenida con el osciloscopio. Se visualiza como una curva de voltaje vs tiempo. El primer pico corresponde a la señal acústica longitudinal y los picos subsecuentes se deben a los rebotes de la señal en las caras de la cubeta. En la literatura se reporta únicamente el análisis de las variaciones del primer pico de la señal fotoacústica, sin embargo se pueden realizar otros tipos de análisis, por ejemplo la variación de la señal pico-pico entre el primer máximo y el primer mínimo, o bien una cantidad que es el promedio temporal de toda la señal registrada, análogo al análisis RMS (raíz cuadrática media), como lo explican, Castañeda, *et al.*, (1999:440). Los resultados presentados aquí se refieren a la variación del primer pico de la señal.

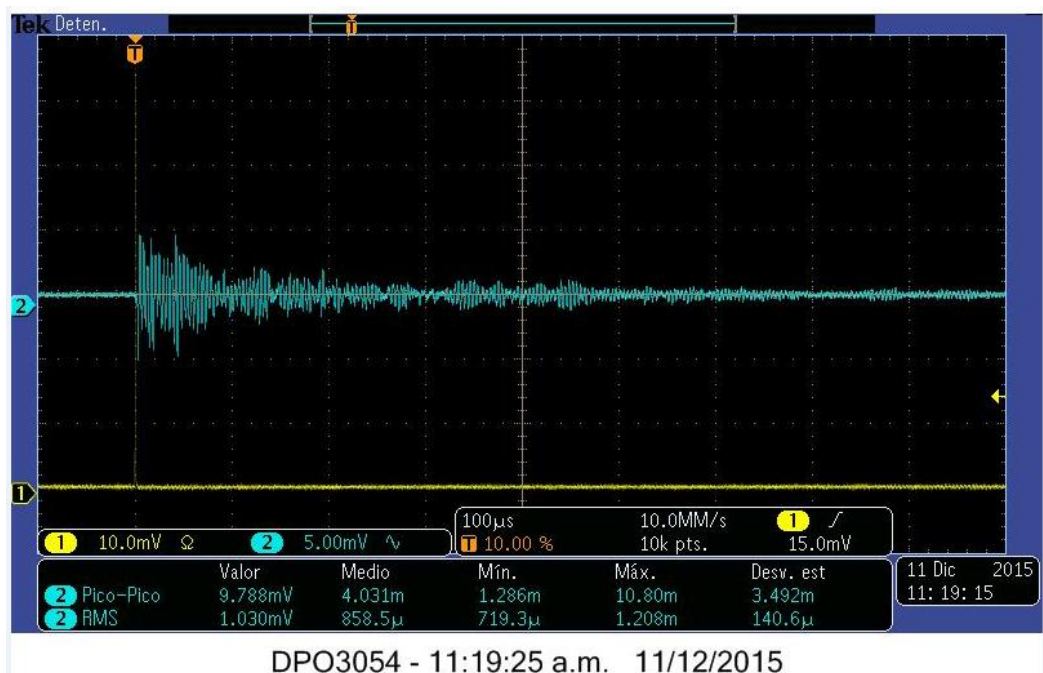


Fig. 7. Señal fotoacústica de Nps-Au.

La evolución temporal de las señales fotoacústicas, se muestran en la Fig. 8, estas fueron detectadas por el sensor piezoeléctrico de 254 kHz y corresponden a la interacción de los pulsos láser con energía de 0.5 mJ/pulso con las Nps-Au coloidal. Se puede observar un comportamiento diferente de las señales y que estas aumentan en amplitud gradualmente en relación con las diferentes concentraciones. Así puede decirse que la técnica fotoacústica es capaz de detectar los cambios mínimos de la concentración de las Nps-Au en el coloide.

Como dijimos anteriormente, el primer pico corresponde a la señal acústica longitudinal y los picos subsecuentes se deben a los rebotes de la señal en las caras de la cubeta y del PZT, se observa que las amplitudes de la señal aumentan conforme aumenta la concentración de las Nps-Au en el coloide.

El análisis de la señal fotoacústica generada por nanopartículas metálicas es complejo debido a la dependencia de las propiedades físicas y térmicas tanto de la nanopartícula y de su ambiente.

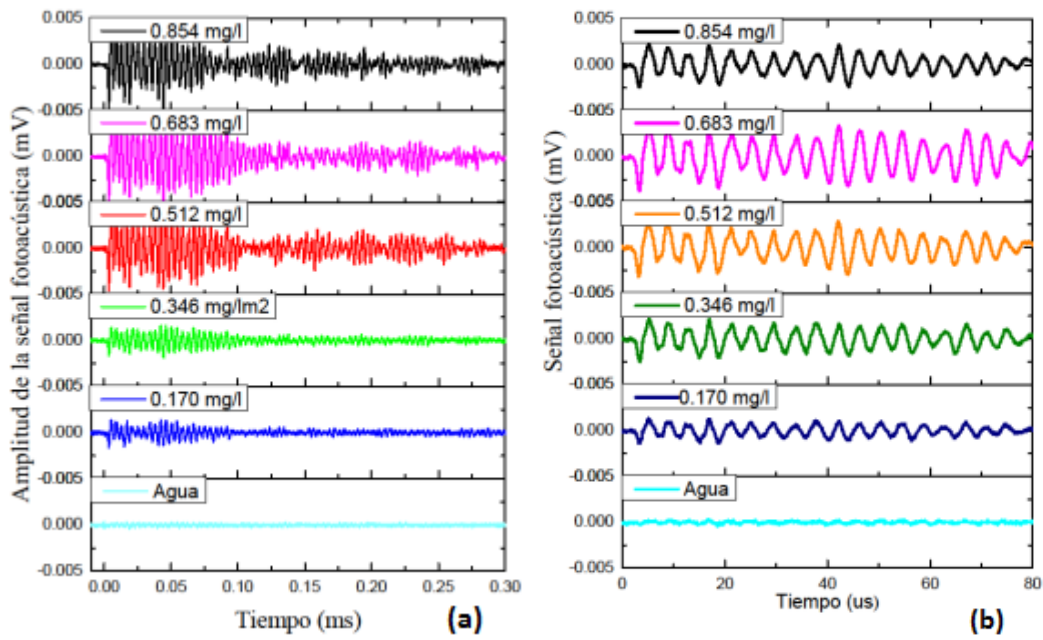


Fig. 8. Respuesta fotoacústica de los coloides con Nps-Au en función del tiempo, para diferentes concentraciones con 0.5 J/pulso de energía y que fueron detectados utilizando un sensores piezoeléctrico con respuesta de 254 KHz. Nótese que la amplitud fotoacústica aumenta gradualmente en función de la concentración. (a) Escala temporal en ms y (b) escala temporal en μs .

La Fig. 9 muestra al pico máximo en función de la concentración, cuya relación es ascendente conforme se aumenta la concentración. Por lo tanto se comprueba que a mayor concentración de Nps-Au la señal fotoacústica se incrementa.

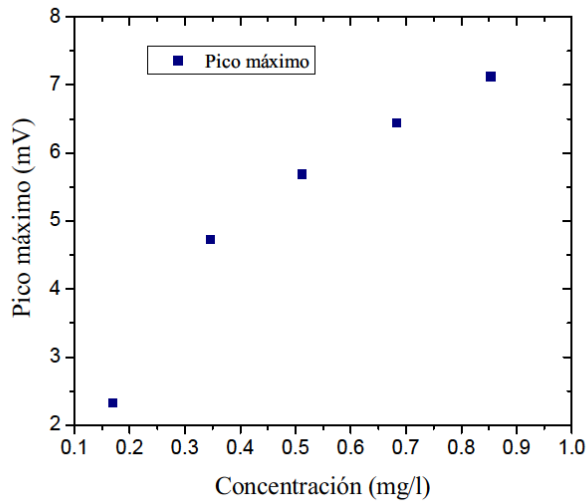


Fig. 9. Amplitud de la señal fotoacústica en función de la concentración.

El objetivo fundamental del presente trabajo consistió en obtener la respuesta fotoacústica de los coloides con Nps-Au en agua ultrapura; obtenidos por la técnica de ablación láser pulsado. Se obtuvo Nps-Au en agua ultrapura, cuyo máximo de absorbancia está centrada en 521 nm y está relacionada con la resonancia superficial de plasmones (RSP), Amendola (2009:3811) reporta un máximo de plasmón para el oro en agua a 530 nm, lo que es concordante con nuestro resultado y existe una relación directa y proporcional de la cantidad de Nps-Au con el incremento del primer pico de la señal fotoacústica.

IV. CONCLUSIONES

En base a los resultados anteriores, se comprueba que la técnica fotoacústica es una herramienta capaz de detectar el cambio en la concentración de las Nps-Au en el coloide. El hecho de que el fundamento de la fotoacústica sea el estudio de los parámetros termoelásticos le confiere un carácter complementario con otras técnicas frecuentemente usadas para tal fin. La técnica de ablación láser pulsado en un medio líquido fue útil para producir Nps-Au, del mismo modo la técnica fotoacústica pulsada, nos permite obtener información respecto de la concentración de las Nps-Au en el coloide. La respuesta fotoacústica está relacionada con la concentración evidenciando que a mayor concentración la respuesta fotoacústica es mayor.

Finalmente el estudio de los coloides con Nps-Au por la técnica fotoacústica es un campo de investigación con enormes oportunidades de aplicaciones.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Dr. Segundo Jáuregui del Departamento Académico de Física-UNT, por haber facilitado el uso de un espectrofotómetro UV-Vis, al Dr. Noé Costilla de la Facultad de Ingeniería Química -UNT, por las facilidades para el uso de un espectrómetro de Absorción Atómica, al Dr. Miguel Ángel Valverde Alva, de la Universidad Nacional Autónoma de México, por sus sugerencias en el desarrollo del presente trabajo, al Lic. Jhenry Agreda Delgado de la UNT, por su apoyo en desarrollo de la parte experimental. El primer autor agradece a la Universidad Nacional de Huancavelica, por la licencia otorgada para realizar estudios de Doctorado. Este trabajo contó con el valioso apoyo del Proyecto PIC-N° 11-2014 Canon III de la Universidad Nacional de Trujillo y el Programa Nacional de Innovación para la Competitividad y Productividad - PNICP, en el marco del Proyecto 411-PNICP-PIAP-2014.

V. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALANAZI, F. K., RADWAN, A. A., & ALSARRA, I. A. (2010). **Biopharmaceutical applications of nanogold**. *Saudi Pharmaceutical Journal*, 18(4), 179-193.
- ALBA, J. (2013). **Estudio de la Ablación Láser mediante la Fotoacústica Pulsada: Síntesis de Nanopartículas**. Tesis de Maestría en la Universidad de Guanajuato, México. 1-74.
- AMENDOLA, V., & MENEGHETTI, M. (2013). **What controls the composition and the structure of nanomaterials generated by laser ablation in liquid solution?** *Physical Chemistry Chemical Physics*, 15(9), 3027-3046.
- AMENDOLA, V., AND MENEGHETTI, M. (2009). **Laser ablation synthesis in solution and size manipulation of noble metal nanoparticles**. *Phys. Chem. Phys.*, 11. 3805-3821.
- DANIEL, M. C., & ASTRUC, D. (2004). **Gold nanoparticles: assembly, supramolecular chemistry, quantum-size-related properties, and applications toward biology, catalysis, and nanotechnology**. *Chemical reviews*, 104(1), 293-346.
- CASTAÑEDA GUZMÁN, R., VILLAGRÁN MUNIZ, M., & SANIGER BLESA, J. M. (1999). **Detención fotoacústica de transiciones de fase en cerámicas ferroeléctricas**. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 38(5), 439-442.
- DE PABLO, C. S. L., ÁVILA, J. A. R., CABADA, T. F., DEL POZO GUERRERO, F., & OLMEDO, J. J. S. (2013). **Photoacoustic effect measurement in aqueous suspensions of gold nanorods caused by low-frequency and low-power near-infrared pulsing laser irradiation**. *Applied Optics*, 52(19), 4698-4705.

- DELL' AGLIO, M., GAUDIUSO, R., DE PASCALE, O., & DE GIACOMO, A. (2015). **Mechanisms and processes of pulsed laser ablation in liquids during nanoparticle production.** *Applied Surface Science*.
- ELSAYED, K. A., H. IMAM, M. A. AHMED, AND R. RAMADAN, (2013). **Effect of focusing conditions and laser parameters on the fabrication of gold nanoparticles via laser ablation in liquid,** *Optics and Laser Technology*, vol. 45, issue 1, pp. 495 – 502.
- FERNÁNDEZ CABANA T. (2014). **Caracterización de nanopartículas magnéticas y de oro para posibles aplicaciones biomédicas en diagnóstico y terapia.** Tesis doctoral. Programa de doctorado en Ingeniería Biomédica. Universidad Politécnica de Madrid.
- HISHAN IMAM, KHALED, MOHAMED A. AHMED, RANIA RAMDAN. (2012). **Effect of Experimental Parameters on the Fabrication of Gold Nanoparticles via Laser Ablation.** *Optics and Photonics Journal*, 273-84. Giza Egypt.
- JAIN, P. K., LEE, K. S., EL-SAYED, I. H., & EL-SAYED, M. A. (2006). **Calculated absorption and scattering properties of gold nanoparticles of different size, shape, and composition: applications in biological imaging and biomedicine.** *The Journal of Physical Chemistry B*, 110(14), 7238-7248.
- KANG, H. W., & WELCH, A. J. (2007). **Effect of liquid thickness on laser ablation efficiency.** *Journal of applied physics*, 101(8).
- KIM, D., YE, M., & GRIGOROPOULOS, C. P. (1998). **Pulsed laser-induced ablation of absorbing liquids and acoustic-transient generation.** *Applied Physics A*, 67(2), 169-181.
- LÓPEZ, G., MORALES, R., OLEA, O., SÁNCHEZ, V., TRUJILLO, J., VALERA, V., VILCHIS, A. 2013. **Nanoestructuras metálicas; síntesis, caracterización y aplicaciones.** Libro de Editorial Reverte, Universidad Autónoma del Estado de México. 1-50.
- MARÍN, E. (2008). **Escuchando la luz: breve historia y aplicaciones del efecto fotoacústico.** *Latin-American Journal of Physics Education*, 2(2), 17.
- NIKOV, R. G., NIKOLOV, A. S., NEDYALKOV, N. N., ATANASOV, P. A., ALEXANDROV, M. T., & KARASHANOVA, D. B. (2013). **Processing condition influence on the characteristics of gold nanoparticles produced by pulsed laser ablation in liquids.** *Applied Surface Science*, 274, 105-109.
- SEMALTIANOS, N. G. (2010). **Nanoparticles by laser ablation.** *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 35(2), 105-124.
- VALVERDE-ALVA, M. A., GARCÍA-FERNÁNDEZ, T., VILLAGRÁN-MUNIZ, M., SÁNCHEZ-AKÉ, C., CASTANEDA-GUZMÁN, R., ESPARZA-ALEGRÍA, E. MÁRQUEZ- HERRERA, C. M. (2015). **Synthesis of silver nanoparticles by laser ablation in ethanol: A pulsed photoacoustic study.** *Applied Surface Science*, 355, 341-349.

ANEXO

1. Obtención de la densidad óptica (DO) y ancho de banda (FWHM) de la muestra con 0.854 mg/l.

La densidad óptica (DO) es una magnitud física que mide la absorción de un elemento óptico por unidad de distancia para una longitud de onda dada de acuerdo a la ley de Beer-Lambert. La DO, (una medida del grado en el que una sustancia puede transmitir la luz) a menudo se usa para medir la concentración de células o partículas que se encuentran dispersas, pero no disueltas, en un fluido. La densidad óptica corregida, de ese tipo de mezcla, conocida como suspensión, es directamente proporcional a la concentración, densidad o número de células dispersas en ella.

Para su cálculo se ha tomado el máximo de absorbancia y mínimo de absorbancia, de la Fig. 10, $DO = 0.178141 \text{ cm}^{-1}$

El ancho de banda (FWHM), es tomada al 50 % de la altura del pico del espectro de absorbancia, (aquí se toma la diferencia entre las longitudes de onda para una absorbancia constante), para nuestro caso el ancho de banda resulta ser igual a 44 nm.

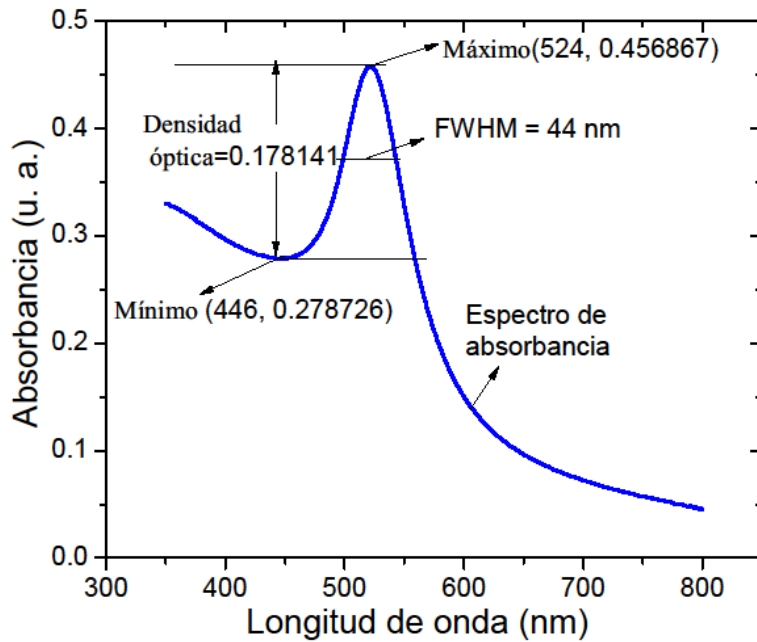


Fig. 10. Valores de la densidad óptica (DO) y el ancho de banda (FWHM) calculadas a partir del espectro de absorción, para la muestra cuya concentración fue de 0.854 mg/L.

2. Tamaño de las Nps-Au obtenidos por Spectroscopy Dynamic Light (DLS): coloides producidas por la técnica PLAL.

GAUSSIAN SUMMARY:
 Mean Diameter = 22.6 nm Variance (P.I.) = 0.243
 Std. Deviation = 11.2 nm (49.3%) Chi Squared = 545.842
 Norm. Std. Dev. = 0.493 Baseline Adj. = 0.019 %
 (Coeff. of Var'n) Z-Avg. Diff. Coeff. = 4.99E-008 cm²/s

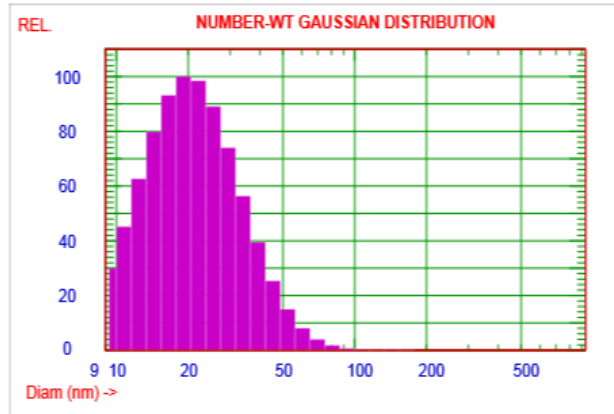


Fig.11. Espectro DLS de los coloides con Nps-Au producidas por la técnica PLAL con láser Nd:YAG con 1064 nm de longitud de onda.