

Mireia Amills Torrent

Optimització de la síntesi de nanoestrelles d'or
mitjançant polivinilpirrolidona: estudi de l'influència
d'additius en la síntesi

Treball de fi de grau

Dirigit pel Dr. Nicolás Carlos Pazos Pérez, Dr. Luca Guerrini i Dr. Xavier
Mateos Ferré

Departament de química física i inorgànica



Tarragona

2025

M'agradaria agrair al Dr. Nicolás Carlos Pazos Pérez, professor del Departament de Química Física i Inorgànica de la Universitat Rovira i Virgili, per tutoritzar el meu Treball de Fi de Grau, guiant-me al llarg de la realització d'aquest. Per altra part, agrair la grata companyia que he tingut al laboratori de cristal·lografia, entre ells totes les persones que hi treballen, que hi realitzen doctorats o que estan realitzant el treball de fi grau com jo, els quals han fet més amena i satisfactòria l'estada al laboratori.

ÍNDIX

1.	Introducció	3
1.1	Utilitat de les partícules plasmòniques	3
1.2	Plasmó i nanoestructures	3
1.3	Llavors d'or.....	5
1.4	Nanoestrelles d'or	6
1.5	Espectrofotòmetre UV-Vis	6
1.6	TEM (<i>Transmission Electron Microscopy</i>)	7
2.	Resum/Abstract	7
3.	Objectius.....	8
4.	Part experimental	8
4.1	Reactius utilitzats en el treball	8
4.2	Experiments realitzats	10
4.2.1	Síntesi llavors d'or.....	10
4.2.2	Síntesi nanoestrelles d'or	12
5.	Resultats i discussió	17
6.	Conclusions/Conclusions	34
7.	Bibliografia	36
	ANNEXOS	39
	ANNEX 1	39

1. Introducció

- El treball ha estat desenvolupat en el departament de química física i inorgànica, concretament al laboratori de cristal·lografia.
- Respecte als coneixements previs relacionats amb el treball, era coneguda la utilització d'un espectrofotòmetre UV, els concepte de plasmó i plasmó de superfície, i la utilització de micropipetes.

1.1 Utilitat de les partícules plasmòniques

El desenvolupament de la nanotecnologia en les darreres dècades ha fet que les propietats útils de certs materials cridin l'atenció. Entre moltes classes de nanomaterials, les nanopartícules plasmòniques que generalment impliquen metalls nobles, han demostrat tenir un millor rendiment, propietats químiques i físiques, respecte els seus homòlegs de major volum.^[1] Concretament quan les nanoestructures plasmòniques tenen dimensions comparables o més petites que la longitud d'ona de la llum incident del camp electromagnètic amb el qual interactuen, presentant el fenomen anomenat LSPR (“*localized surface plasmon resonance*”), que es produeix quan els electrons de la banda de conducció en nanoestructures metàl·liques oscil·len juntament amb un camp electromagnètic incident irradiant.^[1]

Les LSPR de les nanoestructures plasmòniques varien segons la seva mida i forma, per tant s'han sintetitzat i estudiat moltes nanoestructures plasmòniques amb morfologies, propietats electròniques, òptiques i químiques úniques.^[1] Aprofitant aquest fet, s'han explorat, desenvolupat i implementat diverses aplicacions basades en nanoestructures plasmòniques, incloent el tractament fototèrmic, la catàlisi, i la fotovoltaica entre d'altres.^[1]

Les nanoestrelles de metalls nobles són un tipus de nanoestructures plasmòniques molt interessants degut a les seves superfícies superiors i del nombre dominant de punts plasmònics calents en comparació amb altres nanoestructures plasmòniques.^[1] Combinat-ho amb la capacitat de modificació de la superfície, resulta en una relació superfície-volum més gran que les fa més prometedores per a aplicacions que es beneficien de superfícies de contacte més esteses, com són la detecció i la catàlisi.^[1]

1.2 Plasmó i nanoestructures

Un plasmó és un quàntum d'oscil·lació del plasma. És a dir que els plasmons són oscil·lacions de la densitat del gas d'electrons lliures presents al volum i la superfície de materials conductors. En la figura 1 es veu representat gràficament.

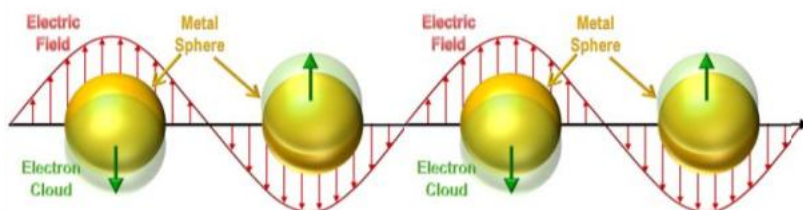


Figura 1. Representació gràfica de plasmons en esferes.^[2]

Els plasmons de superfície són aquells que estan confinats a les superfícies i interactuen fortament amb la llum.

En el cas de les nanoesferes d'or s'observa un color entre vermell a púrpura, depenent del diàmetre d'aquestes, sent el color complementari el verd blavós a verd groc, respectivament. Per tant es pot ajustar la longitud d'ona d'absorció obtinguda per UV-Vis entre 510 a 580nm, presentant un sol mode de plasmó com es pot veure en la figura 2.

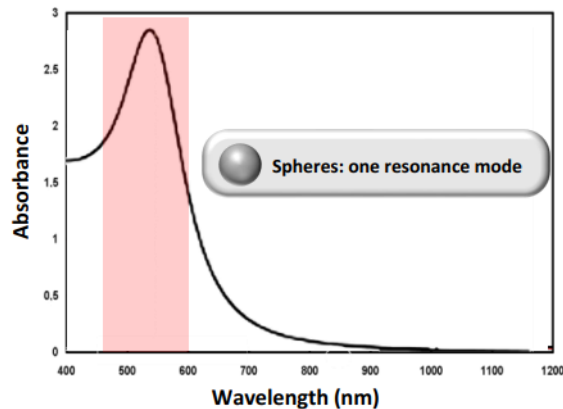


Figura 2. Espectre UV-Vis del plasmó que s'obté al analitzar una nanoesfera d'or per UV-Vis.^[2]

Per altra banda, les estructures anisòtropes com les nanorods d'or (AuNRs), amb una estructura allargada, donen una resposta plasmònica que consta de dues bandes diferents corresponents als modes transversals i longitudinals. La banda transversal es troba al voltant dels 530nm, sent semblant a la contribució esfèrica, mentre que el mode longitudinal es pot moure en la regió de l'infraroig proper al visible (es pot veure a la figura 4). En la figura 3 es pot veure la representació gràfica del plasmó de les nanorods.

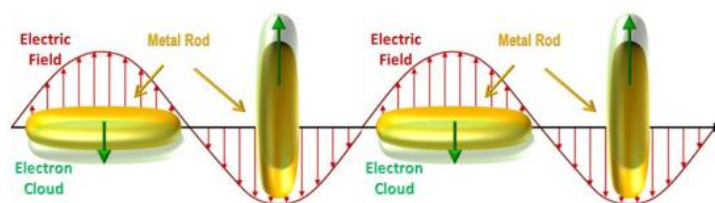


Figura 3. Representació gràfica de plasmons en nanorods.^[2]

Per tant en el cas de partícules punxegudes com les nanoestrelles d'or (AuNSts), presentaran una resposta que es pot veure com la combinació de la LSPR de les esferes i la de les nanorods. Degut a que l'estructura d'aquestes partícules són una combinació d'un nucli esfèric amb punxes afilades sortint d'aquest, les quals es poden veure com a nanorods. En la figura 4 es pot veure el UV-Vis que s'obtidria dels tres tipus de plasmons esmentats.

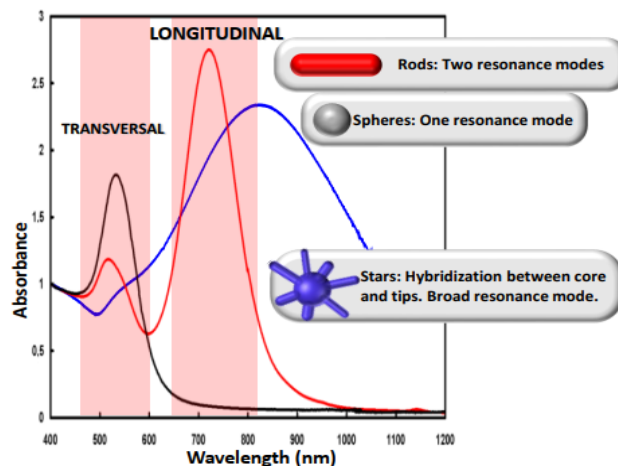


Figura 4. Espectre UV-Vis dels plasmons que s'obtenen al analitzar una nanoesfera, un nanorods i una nanoestrella d'or per UV-Vis.^[2]

Aquestes partícules punxegudes tenen el LSPR molt limitat a les punxes, mentre que el nucli esfèric actua com a un dipòsit d'electrons. Per això, les nanoestrelles d'or són les estructures més eficients per a aplicacions de nano òptica, concentrant el camp electromagnètic a les punxes de la nanopartícula quan la llum incident està en ressonància amb el mode longitudinal del plasmó. Sent altres aplicacions la catàlisi, la biologia o la medicina, ja que depenen de l'objectiu a assolir es pot canviar el LSPR variant el material, la mida, i la morfologia o la arquitectura de la partícula.

1.3 Llavors d'or

Les llavors d'or són nanopartícules esfèriques, necessàries per al creixement de les nanoestrelles, i tot i que aquest treball no es centra en aquest aspecte es farà un breu resum dels diferent components utilitzats per a la síntesi i els objectius pels quals es fan servir.

La síntesi utilitzada en aquest treball és una modificació del mètode Turkevich per tal d'obtenir llavors d'uns 12nm de diàmetre^{[3][4]}, utilitzant aigua Milli-Q com a dissolvent, citrat de sodi com a estabilitzant, una solució aquosa de H_{AuCl₄} com a precursor d'or, i polivinilpirrolidona (PVP) dissolt en aigua Milli-Q.

- El citrat de sodi fa el paper de reduir l'or de Au⁺³ a Au⁰, formant les llavors, que seran estabilitzades per les càrregues negatives d'ions citrat resultants de la reducció del citrat de sodi, assegurant una bona dispersió en l'aigua. S'utilitza aquest reductor ja que permet obtenir llavors amb la cristal·linitat adequada per a les estructures finals.
- La solució aquosa de H_{AuCl₄} proporciona el metall del qual es vol fer les llavors, en aquest cas l'or.
- L'aigua Milli-Q és el dissolvent utilitzant degut a que el citrat de sodi és insoluble en etanol, el dissolvent d'interès.
- La solució aquosa de PVP es fa servir com a estabilitzador i com a agent de transferència de les llavors a etanol^[5], ja que aquestes seran centrifugades i re-dispersades en etanol, per a la seva futura utilització en el creixement de nanoestrelles. També s'ha de tenir en compte que és un reductor.

D'aquesta manera s'obtidran llavors "pentatwin", gràcies a la utilització del reductor adequat, com es pot veure en la figura 5.

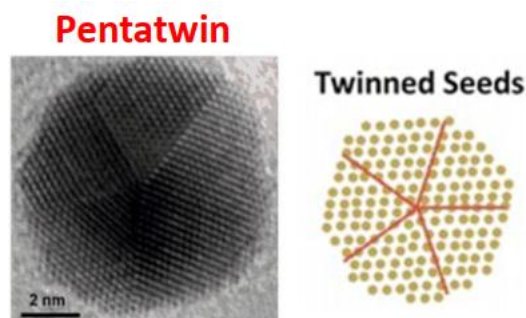


Figura 5. Imatge d'una llavor pentatwin, juntament amb un dibuix representatiu a la dreta.^[6]

1.4 Nanoestrelles d'or

La síntesi de nanoestrelles es duu a terme utilitzant les llavors mencionades en l'apartat anterior, PVP dissolt en DMF i la solució de la sal d'or, HAuCl_4 ^{[7][8]}, també mencionada en l'apartat anterior.

En aquest cas el PVP és el que actua com a reductor de la sal d'or, a part de com a estabilitzant, per tal de que els àtoms de Au^0 creats es vagin afegint a les llavors d'or, que al ser pentatwin promouran el creixement en forma d'estrella.

Hi ha molts aspectes en aquesta síntesi a tenir en compte, com són l'objectiu per al qual es volen les nanoestrelles (sent capaços de canviar la posició del plasmó segons la quantitat de llavors que es fan servir en la síntesi, que es pot veure en la figura 6), la influència de la concentració del PVP (ja que s'ha de tenir en compte que actua com a reductor i afecta a la cinètica, i també ha de servir com a estabilitzant), la concentració de HAuCl_4 (del que depèn la mida de la partícula resultant, que es pot veure en la figura 6), entre d'altres^[7], aspectes que estan sent optimitzats o que ja ho estan.^[7]

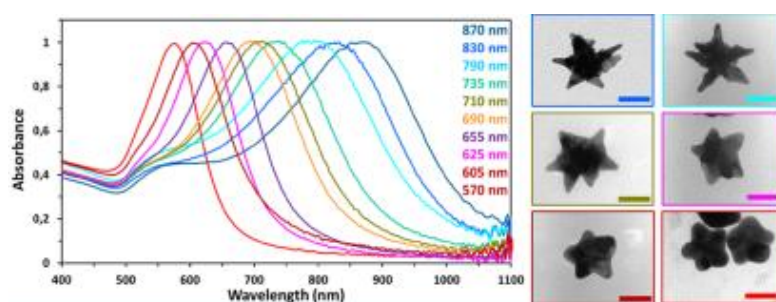


Figura 6. Espectre UV-Vis de l'efecte de la quantitat de llavors en la síntesi de nanoestrelles d'or, mantenint una quantitat de HAuCl_4 fixe. Quanta més quantitat de llavors, menys punxegudes surten les estrelles i més cap a l'esquerre del gràfic es desplaça el plasmó.^[7]

1.5 Espectrofotòmetre UV-Vis

L'espectrofotòmetre UV és un instrument que permet avaluar la llum absorbida, reflectida o transmesa d'una mostra. En el cas d'aquest treball es mesura la quantitat de llum que absorbeix la mostra, per tant s'obtenen espectres d'absorbància respecte longitud d'ona.

De manera breu, les parts principals d'aquest instrument és una part d'il·luminació, el monocromador i el detector:

- La font de llum és una làmpada.
- El monocromador s'encarrega d'escollir la longitud d'ona a la que es treballa.
- El detector converteix la llum que passa a través de la mostra en un valor d'absorbància o transmitància.

Per a la part experimental s'utilitza una cubeta on es posa la mostra a analitzar, que pot ser de vidre, quars o plàstic. En aquest treball es necessita mesurar en el rang de 300 a 1100nm, per tant s'utilitzarà una cubeta de quars, degut a que aquest no absorbeix en el rang de mesura UV ni UV-Vis. Per al procés de mesura, s'analitza primer un blanc, que conté només el solvent utilitzat per a les mostres, i seguidament es mesuren les mostres d'interès aplicant la correcció del blanc.

1.6 TEM (*Transmission Electron Microscopy*)

El TEM és un microscopi que permet estudiar l'estructura de la matèria fent incidir un feix d'electrons a la mostra a estudiar, prèviament preparada formant una l'amina ultrafina sobre una reixeta de coure. D'aquesta manera s'aconsegueixen imatges dels electrons que arriben als detectors situats a l'altre costat de la mostra^[9], comprovant si s'han obtingut les nanopartícules que s'estan creant en aquest treball, podent valorar si la mida i la forma són les esperades.

2. Resum/Abstract

En aquest treball de fi de grau s'ha realitzat la síntesi de les llavors per a la síntesi de les nanoestrelles, la qual es realitza posteriorment. També s'han estudiat els contratemps que han anat apareixent a mida que avançava la investigació, s'ha vist experimentalment el problema de la utilització de PVP distribuït per diferents proveïdors, i s'ha investigat l'efecte d'un total de 8 additius sobre el PVP en la síntesi de les nanoestrelles, intentant trobar el causant del problema.

En quan als contratemps, s'ha estudiat amb el TEM la diferència de dues mostres diferents de llavors sintetitzades pràcticament igual, i s'ha intentat trobant el causant de la diferència entre 2 possibles opcions, l'aigua i l'àcid cítric, que estan directament relacionades.

També s'han provat diversos mètodes per a la síntesi de nanoestrelles a l'hora de les proves amb els additius, intentant aconseguir la millor optimització, i s'ha afegit un additiu al final de tot degut a una hipòtesi en base als resultats que s'estaven obtenint.

In this final degree project, the synthesis of the seeds for the synthesis of the nanostars which is carried out later, has been carried out. The setbacks that have been appearing as the research progress have been studied, the problem of the use of PVP distributed by different suppliers has been experimentally seen, and the effect of a total of 8 additives on the PVP in the synthesis of the nanostars has been investigated, trying to find the cause of the problem.

Regarding the setbacks, the difference between two different samples of seeds synthesized practically the same way has been studied with TEM, and an attempt has been made to find the

cause of the difference between two possible options, water and citric acid, which are directly related.

Several methods for synthesizing nanostars have also been tested at the same time of the experiments with the additives, trying to achieve the best optimization, and an additive has been added at the end due to a hypothesis based on the results that were being obtained.

3. Objectius

En la síntesi de nanoestrelles d'or es van obtenir diferents resultats depenent del proveïdor de la polivinilpirrolidona (PVP), algunes nanoestrelles resultaven ser més punxegudes i donaven millors resultats que altres.

Buscant obtenir unes nanoestrelles millor optimitzades es va trobar que la única diferència a l'hora de sintetitzar-les venia de com es sintetitzava el PVP en les diferents empreses proveïdores^[7]. Investigacions van trobar que hi ha tres síntesis diferents per al PVP^[10], indicant que possiblement alguna impuresa de reactiu, dissolvent o subproducte d'alguna d'aquestes síntesis afavoreix la formació de nanoestrelles millor formades. Conseqüentment en aquest treball s'estudiarà l'influència d'afegir diferents additius al moment de la síntesi de les nanoestrelles, comprovant si algun o alguns d'ells dona millors resultats, incloent alguna mescles entre ells. Trobant així la impuresa causant de que les nanoestrelles surtin més o menys punxegudes, aconseguint en cas d'obtenir resultats positius, una optimització de la síntesi de nanoestrelles.

4. Part experimental

4.1 Reactius utilitzats en el treball

Els reactius més representatius utilitzats en el treball, juntament amb la seva pureza i característiques de toxicitat i manipulació, es reuneixen en la taula 1.

Taula 1. Reactius utilitzats en la realització del treball amb la puresa, toxicitat i manipulació de cada un.

Reactiu	Puresa (%)	Toxicitat	Manipulació
Sol.Aq.HAuCl ₄	0'1M ^[11]	En cas d'ingestió ^[11]	Utilitzar bata, guants i protecció pels ulls i cara ^[11]
Sol.Aq.Citrat de sodi	0'1M ^[12]	No tòxic ^[12]	Utilitzar bata i guants ^[12]
PVP	100 ^[13]	No tòxic ^[13]	Utilitzar bata i guants ^[13]
EtOH	99'9 ^[14]	No tòxic ^[14]	Utilitzar bata, guants i protecció pels ulls i cara ^[14]
DMF	≥ 99'8 ^[15]	En cas d'inhalació i contacte amb la pell ^[15]	Utilitzar bata, guants i protecció pels ulls i cara ^[15]
N-Vinil-2-pirrolidona	≥ 98'0 ^[16]	En cas d'ingestió, inhalació i contacte amb la pell ^[16]	Utilitzar bata, guants i protecció pels ulls i cara ^[16]
Metafosfat de sodi	≥ 99'0 ^[17]	No tòxic ^[17]	Utilitzar bata, guants gruixuts i protecció pels ulls i cara ^[17]
H ₂ O ₂	30'0 ^[18]	En cas d'ingestió ^[18]	Utilitzar bata, guants i protecció pels ulls i cara ^[18]
NH ₄ OH	25'0 ^[19]	Per als organismes aquàtics ^[19]	Utilitzar bata, guants i protecció pels ulls i cara ^[19]
Àcid acètic	100 ^[20]	No tòxic ^[20]	Utilitzar bata, guants i protecció pels ulls i cara ^[20]
Àcid fòrmic	≥ 95'0 ^[21]	En cas d'ingestió i inhalació ^[21]	Utilitzar bata, guants i protecció pels ulls i cara ^[21]
2,5-Pirrolidinadiona	≥ 99'0 ^[22]	En cas d'inhalació ^[22]	Utilitzar bata, guants gruixuts i protecció pels ulls i cara ^[22]
Àcid fosfòric	≥ 98'0 ^[23]	En cas d'ingestió ^[23]	Utilitzar bata, guants gruixuts i protecció pels ulls i cara ^[23]
Àcid cítric anhidre	≥ 99'5 ^[24]	No tòxic ^[24]	Utilitzar bata, guants i protecció pels ulls i cara ^[24]

4.2 Experiments realitzats

4.2.1 Síntesi llavors d'or

Seguint el mètode Turkevich modificat^{[3][4]}, es sintetitzen nanopartícules d'or, que seran les llavors d'or, d'un diàmetre aproximat de 12 nanòmetres. Es comença posant a bullir 150mL d'aigua Milli-Q, un cop bull s'afegeixen 3'3mL d'una solució aquosa 0'1M de citrat de sodi, amb agitació constant, i es deixa 10 minuts bullint i agitant. Resultant amb una concentració final de citrat de 2'2mM. Passats els 10 minuts s'afegeixen, d'una sola vegada i ràpidament, 238'77µL d'una solució aquosa de HAuCl₄ 0'1M, deixant la reacció durant 40 minuts bullint i sense parar l'agitació. Durant aquest temps l'or es reduirà de Au⁺³ a Au⁰, aquests àtoms s'ajunten donant formes irregulars que es veu com a una aparició de color gris en la solució, quan s'aconsegueix una superfície suficientment gran com per a que es comencin a estabilitzar els nuclis d'or es pot veure el canvi de color a un lila dèbil, que acabarà sent un vermell fort quan les llavors pentatwin d'or s'hagin format. Això s'haurà aconseguit passats els 40 minuts, sent les llavors estabilitzades pels ions citrat presents en la solució, assegurant la correcta dispersió en aigua. En aquest punt deixarem que la solució segueixi bullint fins a reduir el volum a 75mL, quan s'afegirà una solució aquosa de PVP (1g en 10mL d'aigua Milli-Q) per tal de poder fer la transferència a etanol en un futur^[5]. Es deixa bullint i agitant fins que gairebé no queda solvent, aproximadament 10mL, i es deixa refredar a temperatura ambient. És important que quedi la menor quantitat d'aigua possible, ja que aquesta afecta negativament a la formació de les nanoestrelles que es sintetitzaran seguidament amb aquestes llavors d'or, experiment que es realitzarà més endavant per a comprovar-ho.

Es van fer dues síntesis, dos dies diferents, i la transferència a etanol de les llavors d'or sintetitzades es van seguir dos procediments lleugerament diferents:

- Llavors d'or 1: es va dividir el volum resultant en eppendorfs de 1'5mL, però com que les llavors són molt petites, no sedimenten fàcilment, per això per a aconseguir que sedimentin totalment, es centrifuga diverses vegades:
 - 10 minuts a 16000rpm (revolucions per minut): el sobrenedant encara es veia molt vermell, indicació que queden nanopartícules en solució, i no es veia massa sediment, així que encara es necessitava centrifugar-lo més.
 - 60 minuts a 16000rpm: es veia sediment així que es va separar aquest del sobrenedant, guardant el sediment i tornant a centrifugar el sobrenedant que era vermell.
 - 90 minuts a 12000rpm: es separa el sediment del sobrenedant i s'ajunta amb el sediment obtingut en l'apartat anterior. El sobrenedant comença a perdre color però encara necessita que es centrifugui. Es repeteix 3 vegades més aquest apartat, tot i que no s'aconsegueix que el sobrenedant perdi del tot el color, es para la centrifugació ja que gairebé no s'aconsegueix sediment.

El sediment total es re-dispersa en etanol^[5] fins a arribar a un volum de 7mL, obtenint les llavors d'or 1 que s'utilitzaran per a la síntesi de les nanoestrelles 1.

- Llavors d'or 2: es va dividir el volum resultant en tubs de centrifuga de 15mL, ja que en aquest cas es va obtenir un volum aproximadament de 17mL. Veient la quantitat de centrifugacions que es van realitzar per a les llavors d'or 1, ja es va començar directament

a fer la màxima durada i les màximes revolucions que permetia l'aparell per a tubs de 15mL:

- 90 minuts a 9000rpm: es separa el sediment del sobrenedant i es guarda. El sobrenedant es veu vermell per tant es segueix centrifugant.
- 90 minuts a 9000rpm: es separa el sediment del sobrenedant i s'ajunta amb el sediment obtingut en l'apartat anterior. Es segueix centrifugant dues vegades més fins que no s'aconsegueix que el sobrenedant perdi del tot el color però ja gairebé no s'aconsegueix sediment, igual que en el cas de les llavors 1.

El sediment total es re-dispersa en etanol^[5] fins a un volum de 7mL, obtenint les llavors d'or 2, i aquestes seran utilitzades per a la síntesi de les nanoestrelles 2.

Per tant, la diferència entre les dues llavors d'or obtingudes és que les llavors d'or 1 tenen més quantitat d'aigua que les 2, ja que al recuperar més vegades el sediment de les centrifugacions també s'arrossega més quantitat d'aigua i per tant citrat de sodi que no hagi reaccionat, o àcid cítric, producte de la reacció. Com es veu en la figura 7, no hi ha diferència de color apreciable entre les dues mostres obtingudes, tot i que es podia apreciar major sediment transparent (citrat no soluble en etanol) en les llavors 1.



Figura 7. Llavors d'or 1 i 2 re-dispersades en etanol.

I els resultats obtinguts per l'anàlisi de UV-Vis són els que mostra la figura 8.

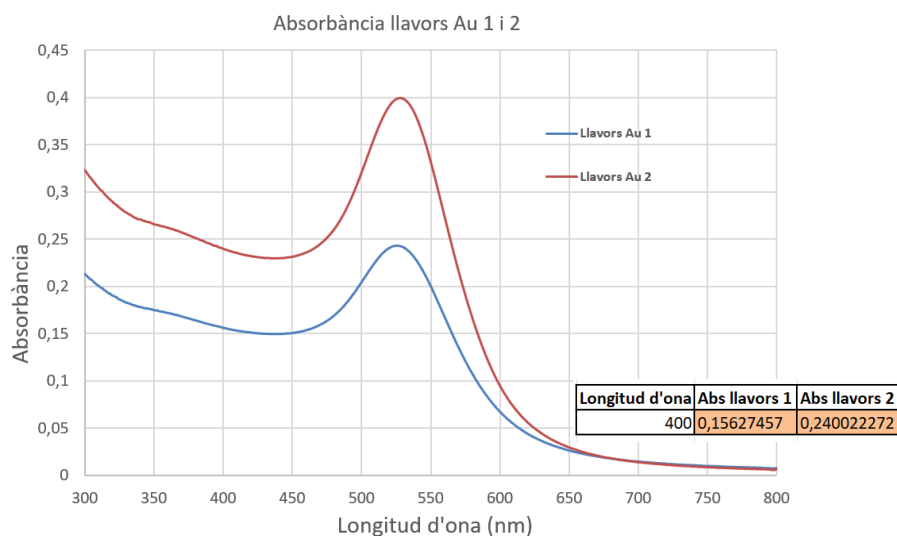


Figura 8. Espectre UV-Vis de les llavors d'or (Au) 1 i 2

4.2.2 Síntesi nanoestrelles d'or

Per a saber la quantitat de llavors d'or necessàries per a la síntesi de nanoestrelles, és necessari saber la concentració de les mostres obtingudes de llavors d'or 1 i 2. Per això s'utilitzarà l'espectrofotòmetre UV, preparant dues dilucions de les respectives mostres de llavors per a que no sobrepassin la absorbància en que l'instrument comença a distorsionar el senyal.

Tal i com estava previst, en la figura 8 es pot veure com les llavors d'or 1 tenen un pic menys intens respecte les llavors 2, indicant que no hi ha tanta quantitat de nanopartícules, degut a la major quantitat de rentats que es van realitzar i les condicions més agressives que es van utilitzar, provocant possiblement l'agregació irreversible d'algunes nanopartícules.

Per a fer el càlcul es farà servir la llei de Lambert Beer, que és la que es fa servir quan es treballa amb UV-Vis.^[25]

$$A = \varepsilon \cdot b \cdot C$$

On:

- A: absorbància de la dissolució a una longitud d'ona determinada (adimensional)
- ε : coeficient d'extinció molar ($M^{-1} \cdot cm^{-1}$)
- b: longitud de pes de la cubeta (cm)
- C: concentració de la dissolució (M)

La longitud de la cubeta utilitzada és de 1cm, i el valor del coeficient d'extinció molar varia amb la mida de la partícula, però per a partícules menors de 35nm gairebé no varia i és de $2'4L \cdot mmol^{-1} \cdot cm^{-1}$ per a una longitud d'ona de 400nm^[25]. S'escull una longitud d'ona de 400nm ja que experimentalment s'ha vist que dona una major linealitat en l'absorbància on no es veu influïda per la forma o la agregació de les partícules.

Sabent aquestes dades, es busca quina absorbància s'ha obtingut per a les llavors d'or 1 i 2 a aquesta longitud d'ona, i com es pot veure a la figura 8, per a les llavors 1 s'obté un valor de 0'156 i per a les llavors 2 de 0'240. Per tant aplicant la fórmula amb aquestes dades s'obté un resultat de $6'5 \times 10^{-5} M$ com a concentració per a la solució diluïda les llavors 1 i $1 \times 10^{-4} M$ per a la diluïda de les llavors 2. Desfent la dilució per a obtenir la concentració real de les mostres, resulta en una concentració de $2'6 \times 10^{-3} M$ i $4 \times 10^{-3} M$ per a les llavors 1 i 2 respectivament.

Teòricament, per a preparar una solució de 35mL de nanoestrelles, s'utilitzen 300 μ L d'una solució de llavors amb una concentració d'Au⁰ de $16'2 \times 10^{-3} M$, per a que les estrelles creixin correctament^[7]^[8]. Per tant, al voler una solució de 10mL, s'ha de re-calcular la quantitat que s'ha de fer servir per al cas de les concentracions obtingudes en les llavors 1 i 2, i ajustar-lo per a aquest volum

Llavors 1

$$0'3mL \cdot \frac{16'2 \cdot 10^{-4} mol}{1000mL} \cdot \frac{1000mL}{2'6 \cdot 10^{-3}} \cdot \frac{1000\mu L}{1mL} = 187\mu L$$

Llavors 2

$$0'3mL \cdot \frac{16'2 \cdot 10^{-4}mol}{1000mL} \cdot \frac{1000mL}{4 \cdot 10^{-3}} \cdot \frac{1000\mu L}{1mL} = 121\mu L$$

Aquestes quantitats serien per a un volum de 35mL, per tant fent una regla de tres s'obté que es necessiten 53'4 μ L en el cas de les llavors 1 i 34'6 μ L en el cas de les llavors 2, per a preparar el volum desitjat de nanoestrelles de 10mL.

Sabent aquesta dada es procedeix a fer la síntesi de nanoestrelles d'or. En un tub de centrífuga de 50mL es dissolen 2g de PVP en 8mL de DMF (els 2g s'obtenen de fer una altre regla de tres amb les dades teòriques de 6'9938g de PVP per a 35mL de DMF^{[7][8]}) i s'acaba d'omplir fins a 10mL un cop s'ha dissolt del tot. S'hi afegeix la quantitat necessària de HAuCl₄, calculada amb una regla de tres amb les dades teòriques (106'9 μ L quan la solució és de 0'1019M^{[7][8]}), per tant per a una solució 0'1M es necessitaran 30'5 μ L de la sal d'or. Es barreja manualment la solució i immediatament s'hi afegeixen les quantitats esmentades anteriorment per a cada cas de llavor (53'4 μ L en el cas de les llavors 1 i 34'6 μ L en el cas de les llavors 2). Es torna a barregar manualment i es deixa que la síntesi tingui lloc durant aproximadament 24h. Observant que passats d'entre 30 minuts a 1 hora ja es veuen canvis de color en la solució, indicant el correcte creixement de les nanoestrelles, com es pot apreciar en la figura 9.

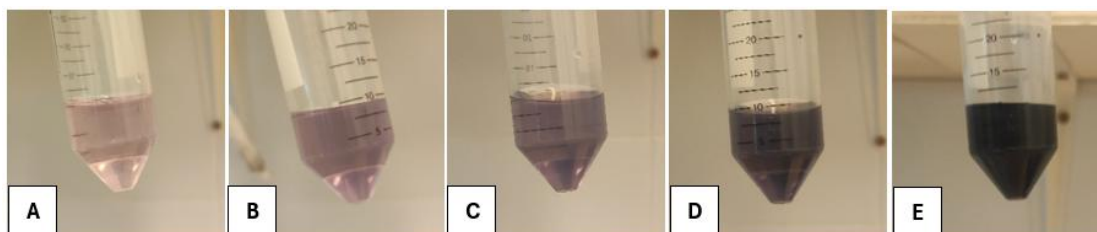


Figura 9. Canvis de color observats des de el moment en que es tiren les llavors (A, tant 1 com 2) fins passats entre 30 minuts i 1 hora (E).

El color vist en la fotografia A és degut al color que li dona les llavors, ja que són vermelles. A partir de la B es pot veure com avança la reacció, canviant d'un color lil·los fluix a fort (B i C), i passant a blavós cada vegada més fort (D i E). Això és degut a que quan les nanoestrelles es van fent més punxegudes donen un color més blavós a la solució.

Un cop obtingudes les nanoestrelles s'han de netejar per centrifugació, aconseguint treure el DMF i l'excés de PVP^{[7][8]}. Per tal de fer-ho es divideixen els 10mL en dos tubs de 15mL de centrífuga, 5mL en cada un, i s'afegeix etanol fins a 12mL, tant en el cas de les nanoestrelles fetes amb les llavors 1 com amb les 2. Es centrifuga una sola vegada a 7500rpm durant 40 minuts, es treu el sobrenedant que és transparent i s'ajunten els dos sediments corresponents a les nanoestrelles 1 entre elles, i els de les nanoestrelles 2 entre elles, re-omplint fins a 10mL amb etanol, per a poder ser analitzades amb l'espectrofotòmetre UV-Vis, obtenint les mostres definitives de nanoestrelles 1 i 2. Com es pot veure a la figura 10, es veu una lleugera diferència de color entre elles, les dues són blaves però les nanoestrelles 1 es veuen d'un color més fosc, més lil·losa, mentre que les nanoestrelles 2 es veuen blau clar.

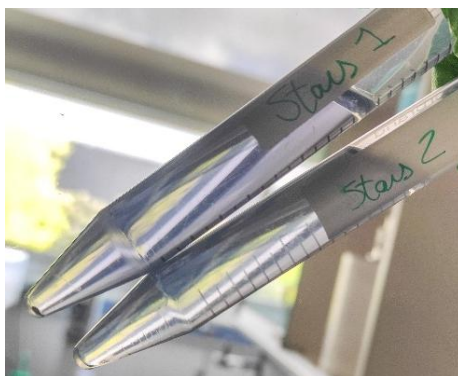


Figura 10. Nanoestrelles d'or 1 i 2 (stars 1 i 2) re-dispersades en etanol.

Aquesta diferència de color indica que les nanoestrelles 2 (stars 2) haurien de tenir més quantitat de estrelles i ser més punxegudes, ja que a major contribució de nucli, més quantitat d'estrelles arrodonides i més liles es veuen, com en el cas de les nanoestrelles 1.

Seguidament es realitza un escombrat amb diferents quantitats de les llavors, tant de les llavors 1 com de les 2, per tal de veure amb quina i amb quanta quantitat de llavors es treballarà per als experiments de l'influència dels d'additius en les nanoestrelles. Es prepararan en eppendorfs (Ep.) de 2mL, seguint el mateix procediment ja descrit per a les nanoestrelles d'or 1 i 2. Les quantitats utilitzades es poden veure a les taules 2 i 3.

Taula 2. Quantitat de reactius utilitzada en cada mostra per a l'escombrat de les llavors 1.

Compost	Ep. 1	Ep. 2	Ep. 3	Ep. 4	Ep. 5	Ep. 6	Ep. 7	Ep. 8	Ep. 9
PVP/DMF	1'8g/9mL i es divideix utilitzant 1mL per a cada eppendorf								
HAuCl ₄ (µL)	3'05	3'05	3'05	3'05	3'05	3'05	3'05	3'05	3'05
Llavors 1 (µL)	4	6	8	10	12	14	16	18	20

Taula 3. Quantitat de reactius utilitzada en cada mostra per a l'escombrat de les llavors 2.

Compost	Ep. 1	Ep. 2	Ep. 3	Ep. 4	Ep. 5	Ep. 6	Ep. 7	Ep. 8
PVP/DMF	1'6g/8mL i es divideix utilitzant 1mL per a cada eppendorf							
HAuCl ₄ (µL)	3'05	3'05	3'05	3'05	3'05	3'05	3'05	3'05
Llavors 2 (µL)	1'5	3'5	5'5	7'5	9'5	11'5	12'5	14'5

Amb aquestes mostres es fa l'estudi per UV-Vis, on s'hauria de veure com es mou el plasmó cap a l'esquerra, a mida que s'afegeix major quantitat de llavors, fins a un cert límit on ja no avança més^[3]. Com s'explicava en la introducció, aquest fet és degut a que la quantitat de sal d'or és la mateixa en totes les mostres, per tant a major quantitat de llavors, menor quantitat de sal d'or hi haurà per a cada una de les llavors i conseqüentment les nanoestrelles resultants tindran un menor creixement de les punxes. Això provoca que s'obtinguin longituds d'ona menors a major quantitat de llavors utilitzades, i una menor absorptivitat.

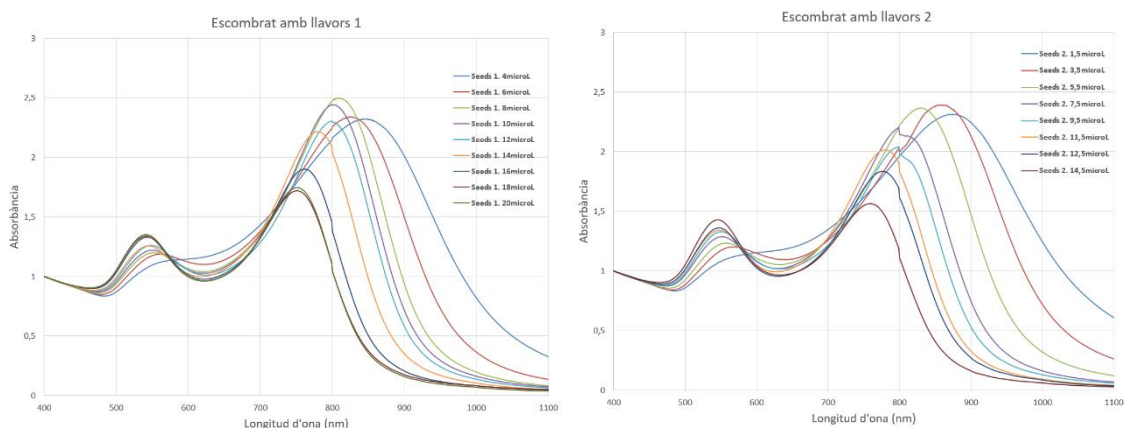


Figura 11. Espectre UV-Vis amb l'efecte de l'augment de la quantitat de llavors utilitzades per a sintetitzar les nanoestrelles 1, espectre de l'esquerra, i nanoestrelles 2, espectre de la dreta. (seeds 1=llavors 1, seeds 2=llavors 2)

Com es pot veure en la figura 11, es confirma el desplaçament cap a l'esquerra i la disminució d'absorbància al augmentar la quantitat de llavors utilitzada, com s'explicava anteriorment. També s'aprecia com les nanoestrelles obtingudes amb les llavors 1 donen una senyal amb pics lleugerament més estrets respecte les nanoestrelles obtingudes amb les llavors 2 i una contribució del nucli menor, es pot veure més clarament en la figura 12 on es comparen quantitats gairebé iguals dels dos tipus de llavors.

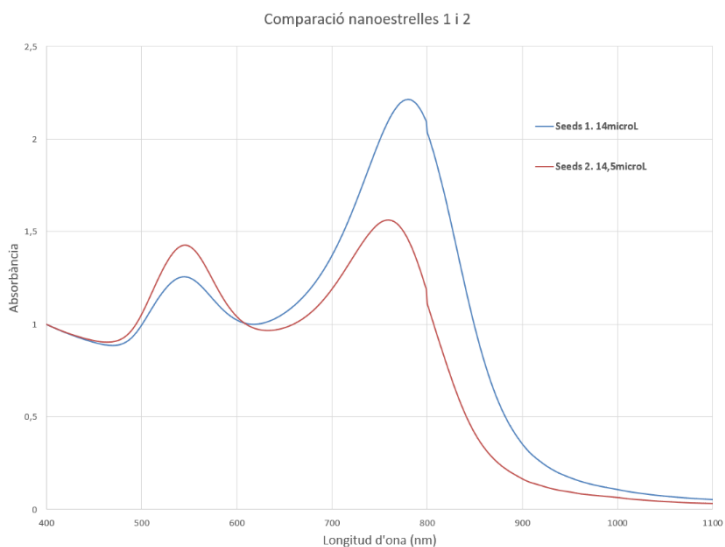


Figura 12. Comparació de la contribució esfèrica amb gairebé la mateixa quantitat de llavors 1 i 2.

Amb tot això es decideix utilitzar les llavors 1 amb una quantitat de 8 μ L, ja que per una banda les nanoestrelles obtingudes no tenen tanta contribució de nucli, i per altra part, és la quantitat que dona un pic més estret i intens, el que es tradueix en unes estrelles més punxegudes i de mida més uniforme.

Aquest fet es va comprovar al TEM, ja que no s'entenia el perquè les llavors 1 semblaven donar millor resultats que les llavors 2 a l'hora de fer la síntesi de nanoestrelles, quan en teoria tenien més quantitat d'aigua, àcid cítric o citrat, i es veia com el color era més apropiat d'unes estrelles lleugerament més arrodonides que les llavors 2.

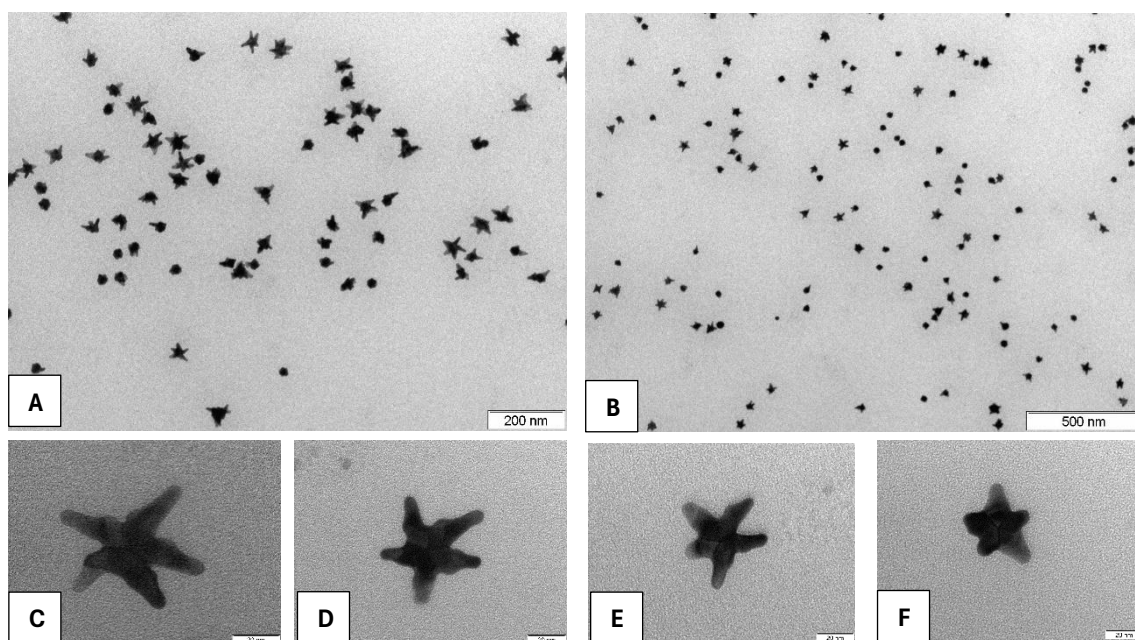


Figura 13. Imatges obtingudes pel TEM on es veuen les nanoestrelles obtingudes amb les llavors 1 (A, C i D) i les llavors 2 (B, E i F).

Els resultats obtinguts al TEM que es veuen en la figura 13, van confirmar que amb les llavors 1 s'obtenia major quantitat de nanoestrelles punxegudes respecte a les llavors 2 on es veia més quantitat de nanopartícules arrodonides. Per tant, es corroboren els resultats obtinguts per UV-Vis.

Per tal d'intentar entendre perquè les nanoestrelles surten millor amb les llavors 1, i no les 2 com s'havia previst, es fan experiments per a comprovar l'efecte de l'aigua i de l'àcid cítric.

A part, seguint els objectius d'aquest treball, es fan experiments sintetitzant nanoestrelles amb diversos additius, que són impureses que poden estar presents en el PVP utilitzat i que es creu que poden afectar en el correcte creixement d'aquestes. Es proven reactius dels quals en poden haver quedat restes que no han reaccionat, com són la N-Vinil-2-pirrolidona, el metafosfat de sodi, H₂O₂ i NH₄OH, i subproductes que es formen en les reaccions que tenen lloc en la síntesi del PVP, com són l'àcid acètic, l'àcid fòrmic, la 2,5-pirrolidinadiona i l'àcid fosfòric^[10].

5. Resultats i discussió

Com es deia en l'apartat anterior es comença comprovant l'efecte de l'aigua i l'àcid cítric en la síntesi de nanoestrelles amb les llavors 2, per tant el procediment experimental és el mateix que s'ha explicat anteriorment però amb la diferència de que s'afegeix l'additiu corresponent en cada experiment per a realitzar l'escombrat, amb quantitats i concentració molt petites ja que es vol simular les concentracions reals que podrien estar afectant a la síntesi, com es pot veure en les taules 4 i 5.

Taula 4. Quantitat de reactius utilitzada en cada mostra per a l'escombrat de l'aigua.

Compost	Ep. 1	Ep. 2	Ep. 3	Ep. 4	Ep. 5	Ep. 6	Ep. 7	Ep. 8	Ep. 9	Ep. 10	Ep. 11
PVP/DMF	2'4g/12mL i es divideix utilitzant 1mL per a cada eppendorf										
H _{Au} Cl ₄ (μL)	3'05	3'05	3'05	3'05	3'05	3'05	3'05	3'05	3'05	3'05	3'05
Llavors 2 (μL)	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12
Aigua Milli-Q (μL)	0	0'2	0'4	0'6	0'8	1'2	1'4	1'6	1'8	2'0	2'2

S'escull la quantitat de 12μL de les llavors 2 ja que així es comprovarà si el plasmó es pot moure més cap a l'esquerre, degut a que es va observar a la figura 11 que amb les llavors 1 i amb quantitats semblants de llavors 2, el plasmó es podia moure més cap a l'esquerre amb les llavors 1.

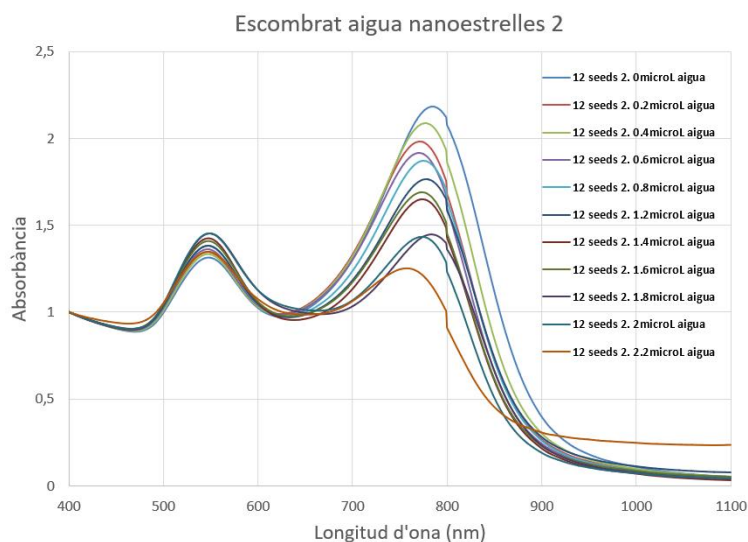


Figura 14. Escombrat aigua amb les llavors 2.

Amb els resultats obtinguts a la figura 14 es comprova que a mida que s'augmenta la quantitat d'aigua afegida disminueix la intensitat dels pics i a la vegada augmenta el pic de la contribució del nucli, a part de que també es mou lleugerament el plasmó cap a l'esquerre. Per tant l'aigua afecta negativament en la formació de nanoestrelles i no explica el fet de que les nanoestrelles sintetitzades amb les llavors 1 surtin millor al tenir més aigua. Seguidament es comprova l'efecte

de l'àcid cítric, una impuresa que pot haver quedat en la reacció de la síntesi de les llavors 1 i 2 i és soluble en aigua, podent afectar la formació de les nanoestrelles.

Taula 5. Quantitat de reactius utilitzada en cada mostra per a l'escombrat de l'àcid cítric 0'1M llavors 2.

Compost	Ep. 1	Ep. 2	Ep. 3	Ep. 4	Ep. 5	Ep. 6	Ep. 7	Ep. 8	Ep. 9	Ep. 10	Ep. 11
PVP/DMF	2'2g/11mL i es divideix utilitzant 1mL per a cada eppendorf										
H _{Au} Cl ₄ (μL)	3'05	3'05	3'05	3'05	3'05	3'05	3'05	3'05	3'05	3'05	3'05
Llavors 2 (μL)	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12
Solució àcid cítric 0'1M (μL)	0	0'2	0'4	0'6	0'8	1'0	1'2	1'4	1'6	1'8	2'0

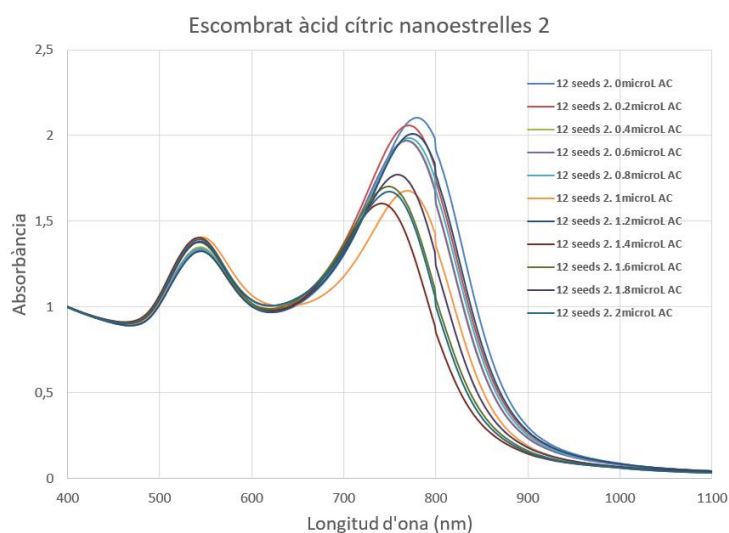
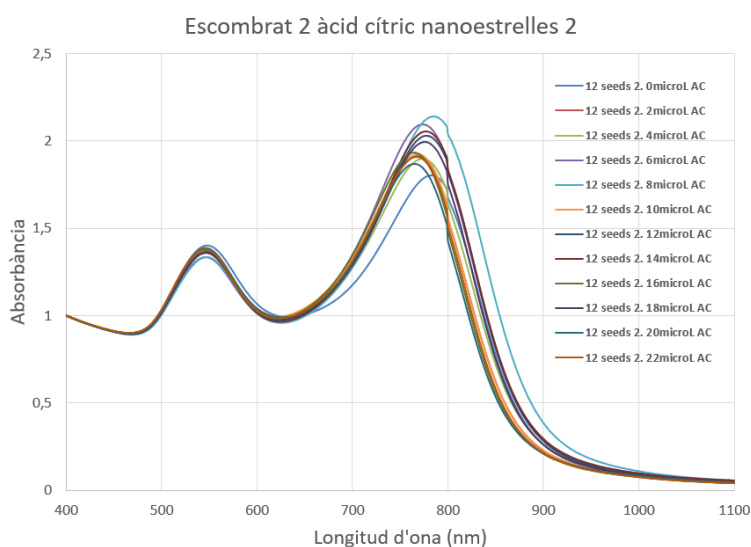


Figura 15. Escombrat àcid cítric 0'1M amb les llavors 2.

En la figura 15 es pot veure que l'escombrat no segueix una tendència clara però es veu clarament com l'àcid cítric afecta negativament en la formació de nanoestrelles, disminuint la intensitat del pic referent a les punxes i augmentant el pic de la contribució del nucli. També es veu com es mou el plasmó lleugerament cap a l'esquerra al llarg de l'escombrat, per tant es repeteix l'escombrat però amb una solució de menor concentració per tal de poder pipetejar volums majors vista la poca tendència en la figura 15 que podria ser degut a l'error comès al pipetejar volums tant petits, les noves quantitats es veuen a la taula 6.

Taula 6. Quantitat de reactius utilitzada en cada mostra per a l'escombrat de l'àcid cítric 0'01M llavors 2.

Compost	Ep. 1	Ep. 2	Ep. 3	Ep. 4	Ep. 5	Ep. 6	Ep. 7	Ep. 8	Ep. 9	Ep. 10	Ep. 11	Ep. 12
PVP/DMF	2'4g/12mL i es divideix utilitzant 1mL per a cada eppendorf											
HAuCl ₄ (µL)	3'05	3'05	3'05	3'05	3'05	3'05	3'05	3'05	3'05	3'05	3'05	3'05
Llavors 2 (µL)	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12
Solució àcid cítric 0'01M (µL)	0	2	4	6	8	10	12	14	16	18	20	22



En aquest cas, en la figura 16 es veu com totes les quantitats surten amb pics de contribució de punxes més intensos que la respectiva mostra sense àcid cítric, i es segueix sense veure una tendència clara. Comparant-los amb els resultats de la figura 15 fa pensar que la mostra 0 d'aquest segon escombrat ha estat un error experimental, per això es repeteix l'escombrat amb una solució d'àcid cítric menor i agafant majors quantitats d'aquesta, com es veu a la taula 7.

Taula 7. Quantitat de reactius utilitzada en cada mostra per a l'escombrat de l'àcid cítric 0'001M llavors 2.

Compost	Ep. 1	Ep. 2	Ep. 3	Ep. 4	Ep. 5	Ep. 6
PVP/DMF	1'2g/6mL i es divideix utilitzant 1mL per a cada eppendorf					
HAuCl ₄ (µL)	3'05	3'05	3'05	3'05	3'05	3'05
Llavors 2 (µL)	12	12	12	12	12	12
Solució àcid cítric 0'001M (µL)	0	20	40	60	80	100

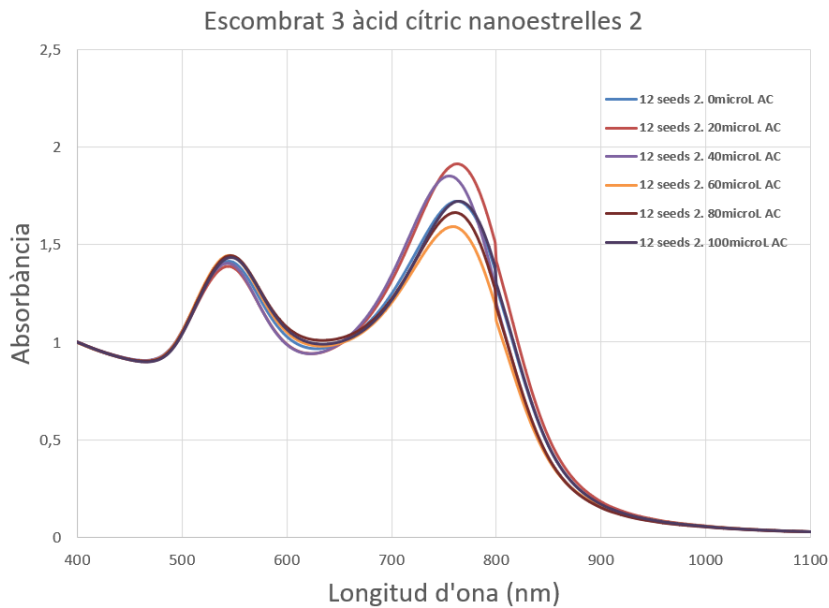


Figura 17. Escombrat àcid cítric 0'001M amb les llavors 2.

En la figura 17 es segueix sense veure una tendència, sembla que amb les quantitats més petites surten els pics més intensos que la mostra sense àcid cítric, la 0, però al augmentar la quantitat va disminuint la intensitat i tornant a augmentar, quedant la major quantitat d'àcid cítric, 100µL, igual que la 0. Per tant els resultats són inconclusos ja que no s'aconsegueix obtenir una tendència clara, tot i que hi ha un clar efecte més negatiu que positiu de l'àcid cítric a l'hora de fer les nanoestrelles.

Seguint amb l'objectiu d'aquest treball es van provar de fer nanoestrelles amb tres PVP diferents, el PVP 1 és el PVP fet servir en la síntesi de les llavors 1 i 2, que ja s'havia comprovat que funcionava bé per a la síntesi de nanoestrelles, i el PVP 2 i 3 són PVP de diferents proveïdors per a estudiar la seva eficàcia i comparar-la amb la del PVP 1. Es preparen en eppendorfs de 1mL i les quantitats són les mateixes per a tots els tipus de PVP que ja s'havien fet servir anteriorment, 0'2g PVP en 1mL DMF, 3'05µL HAuCl₄, 8µL de les llavors 1 per a fer les nanoestrelles 1, i en el cas de les nanoestrelles 2, 12µL de les llavors 2.

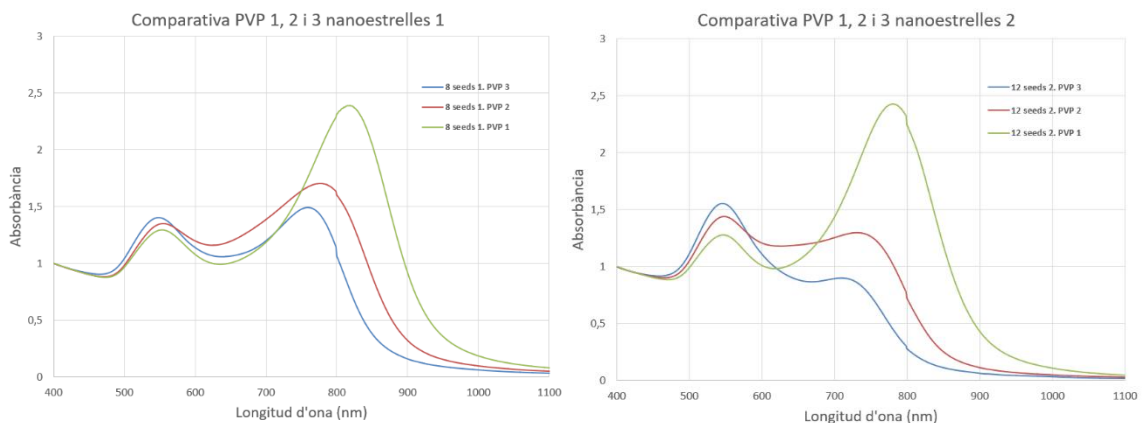


Figura 18. Comparativa PVP 1, 2 i 3 en la síntesi de les nanoestrelles 1 (espectre de l'esquerre), i nanoestrelles 2 (espectre de la dreta).

Com es veu a la figura 18 el PVP que dona unes estrelles més punxegudes (major intensitat del pic) i amb menor contribució del nucli és el PVP 1. Amb el PVP 2 sembla que surt una quantitat molt baixa de nanoestrelles 1, encara més baixa en el cas de les nanoestrelles 2, i amb el PVP 3 gairebé no surten estrelles en el cas de les nanoestrelles 1 i és gairebé nul·la en les nanoestrelles 2. Amb aquest resultat s'explica el perquè de la necessitat d'investigar la causa de que utilitzant uns PVP que se suposa que haurien de funcionar tots de manera semblant, s'obtinguin resultats tant diferents. Acabant la comparativa de dels dos espectres de la figura 18, es conclou que amb les llavors 1 s'obtenen millors estrelles amb els diferents PVP que amb les llavors 2, com s'estava comentant fins ara.

Un cop vist experimentalment el problema del qual tracta el treball, es comencen a fer les proves dels additius amb el PVP 1 que ja s'ha comprovat que funciona correctament i les llavors 1, que també s'ha comprovat que són millors que es llavors 2 per a la síntesi. Les quantitats d'additius que s'afegiran als experiments seran molt petites degut a que si el PVP té present alguna impuresa d'aquests additius serà en concentracions molt petites i es volen aconseguir resultats representatius. Per tant, es preparen solucions de 10mL 0'01 M en etanol (excepte el metafosfat de sodi que es dissoldrà en aigua Milli-Q degut a que és insoluble en etanol) seguint el següent càlcul:

$$10\text{mL} \times \frac{0'01\text{mol A}}{10^3\text{mL}} \times \frac{X\text{g A}}{1\text{mol A}} \times \frac{1\text{mL A}}{X\text{g A}} \times \frac{100\text{mL diss.}}{X\text{mL A}} \times \frac{10^3\mu\text{L diss.}}{1\text{mL diss.}} = X\mu\text{L o g de A}$$

On:

- A és l'additiu d'interès.
- 1^a fracció: concentració interès.
- 2^a fracció: pes molecular de l'additiu.
- 3^a fracció: densitat de l'additiu, en el cas de que sigui líquid.
- 4^a fracció: percentatge v/v de l'additiu, en cas de que sigui líquid i necessari.

Els resultats obtinguts es reuneixen en la taula 8.

Taula 8. Dades necessàries per al càlcul de la quantitat d'additiu necessària per a preparar 10mL de solució 0'01M, i resultat obtingut.

Additiu	Pes molecular (g/mol)	Densitat (g/cm ³)	V/V (%)	Quantitat d'additiu
H ₂ O ₂	34'01	1'11	30	10'21μL
NH ₄ OH	35'05	0'91	25	15'41μL
N-Vinyl-2-Pirrolidona	111'14	1'04	---	10'69μL
Metafosfat de sodi	101'96	---	---	0'0102g
Àcid acètic	60'05	1'05	---	5'27μL
Àcid fòrmic	46'03	1'22	---	3'77μL
Àcid fosfòric	97'99	---	---	0'0098g
2,5-Pirrolidinadiona	99'089	---	---	0'0099g

Es comença amb H₂O₂ i NH₄OH, dos dels reactius amb possibilitats de que n'hagin quedat quantitats sense reaccionar al PVP comercial, amb les quantitats que es veuen en la taula 9 i seguint la metodologia ja descrita per a la síntesi de nanoestrelles.

Taula 9. Quantitat de reactius utilitzada en cada mostra per a l'escombrat de H₂O₂ i NH₄OH 0'01M llavors 1.

Compost	Ep. 1	Ep. 2	Ep. 3	Ep. 4	Ep. 5	Ep. 6	Ep. 7
PVP/DMF	1'4g/7mL i es divideix utilitzant 1mL per a cada eppendorf						
H _{Au} Cl ₄ (μL)	3'05	3'05	3'05	3'05	3'05	3'05	3'05
Llavors 1 (μL)	8	8	8	8	8	8	8
Solució H ₂ O ₂ o NH ₄ OH 0'01M (μL)	0	0'2	0'4	0'6	0'8	1	100

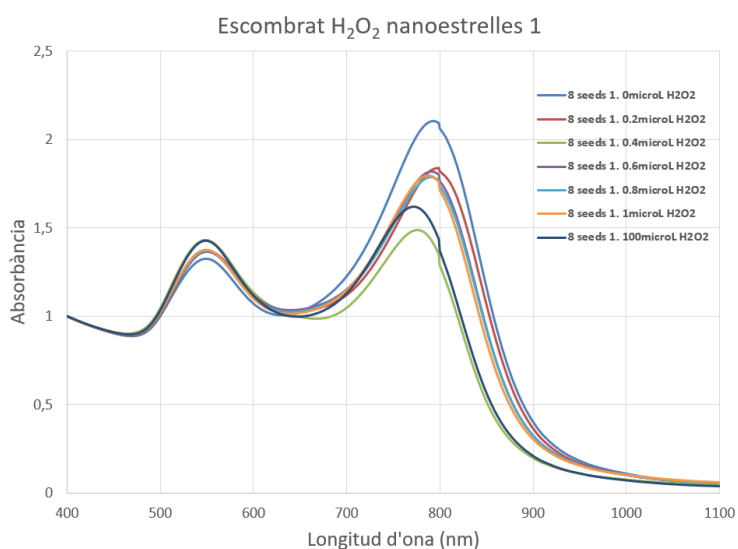


Figura 19. Escombrat H₂O₂ llavors 1.

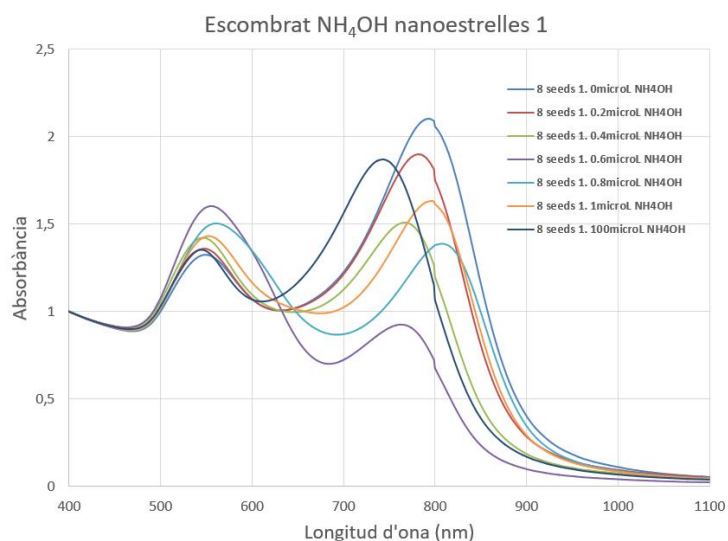


Figura 20. Escombrat NH₄OH llavors 1.

Es segueix sense veure una tendència clara tant en la figura 19 com en la 20, i cap dels dos additius, en cap quantitat, fan que les nanoestrelles surtin amb un pic més intens que la respectiva 0. En el cas de H₂O₂ es veu com la intensitat del pic disminueix fins als 0'4μL, augmenta i es manté gairebé sense variacions fins a 1μL, i torna a disminuir als 100μL, per tant no es veuen bons resultats. Per

altra banda, el NH_4OH sembla que segueix un patró semblant, disminuint la intensitat del pic fins als $0,6\mu\text{L}$, però en aquest cas augmenta fins als $100\mu\text{L}$ i es mou el plasmó cap a l'esquerra. Al obtenir aquest últim resultat, es comprovarà si augmentant encara més la quantitat d'additiu segueix augmentant el pic, es repetirà la quantitat de $100\mu\text{L}$ i es provaran $150, 200, 250$ i $300\mu\text{L}$, per als dos additius.

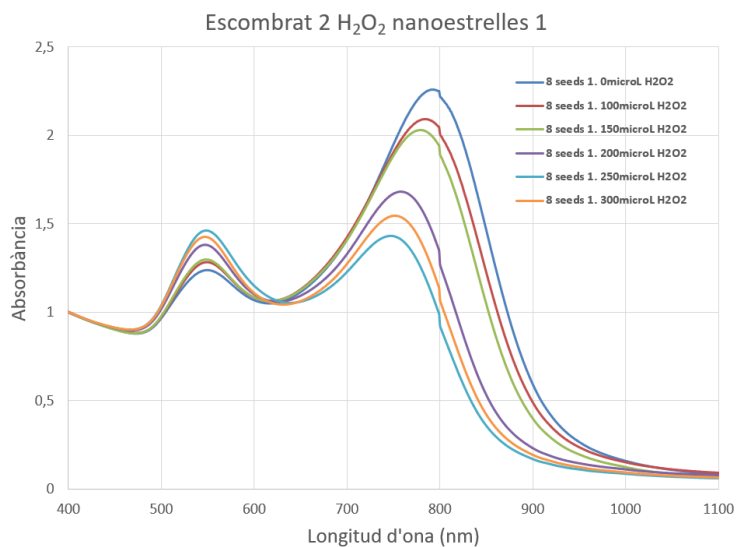


Figura 21. Escombrat 2 H_2O_2 llavors 1.

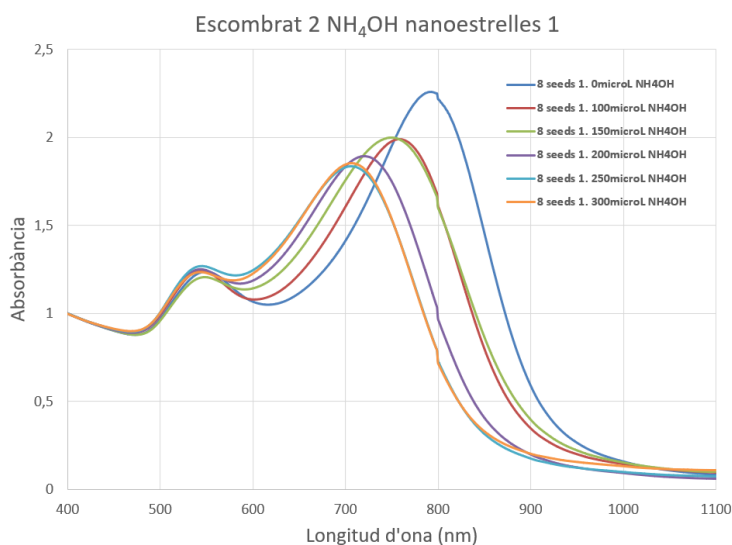


Figura 22. Escombrat 2 NH_4OH llavors 1.

Analitzant les figures 21 i 22 es pot veure una tendència clara en els dos casos, en el cas de la H_2O_2 es veu una disminució de la intensitat del pic a mida que s'augmenta la quantitat afegida de l'additiu, un augment bastant notori de la contribució del nucli i un lleuger desplaçament cap a l'esquerra. En el cas de NH_4OH es veu una tendència semblant però no tant brusca, gairebé no augmenta la contribució del nucli i desplaçament més notori cap a l'esquerra. Per tant queda clar que cap dels dos additius afavoreix al creixement de les nanoestrelles, al contrari, les empitjora ja que les fa més arrodonides.

Al veure els resultats d'aquesta prova fa pensar en si la quantitat d'etanol afecta als resultats obtinguts, a part de la poca reproductibilitat i tendència que s'està obtenint al agafar molt petites quantitats dels reactius, cosa que porta a fer un experiment per veure l'efecte de l'etanol en el creixement de les nanoestrelles i utilitzar un nou mètode. El nou mètode consta en preparar els eppendorfs de 2mL amb les quantitats corresponents d'etanol que es vol afegir a la síntesi, però la síntesi es realitza en un tub de 15mL on es dissol la quantitat de PVP 1 necessària en DMF i s'afegeixen les quantitats corresponents de la sal d'or, HAuCl₄, i llavors. Ràpidament, després d'afegir les llavors i mesclar, es divideix el volum total en 1ml per a cada eppendorf i es mescla bé cada mostra amb l'etanol que ja estava en l'eppendorf, i es deixa que la síntesi tingui lloc durant aproximadament 24h. Es farà per duplicat per a comprovar si el mètode funciona per a tenir reproductibilitat i les quantitats utilitzades es poden veure en la taula 10.

Taula 10. Quantitat de reactius utilitzada en cada mostra per a l'escombrat d'etanol llavors 2.

Compost	Ep. 1	Ep. 2	Ep. 3	Ep. 4	Ep. 5	Ep. 6
PVP/DMF	1'2g/6mL i es divideix 1mL per a cada eppendorf després de la síntesi					
HAuCl ₄ (µL)	3'05*6 = 18'30					
Llavors 2 (µL)	12*6 = 72					
Etanol (µL)	0	20	40	60	80	100

En aquest cas s'escullen les llavors 2 ja que si el mètode funciona es repetirien els experiments de l'àcid cítric per comprovar que no s'obtinguessin resultats erronis al no tenir en compte el possible efecte de l'etanol.

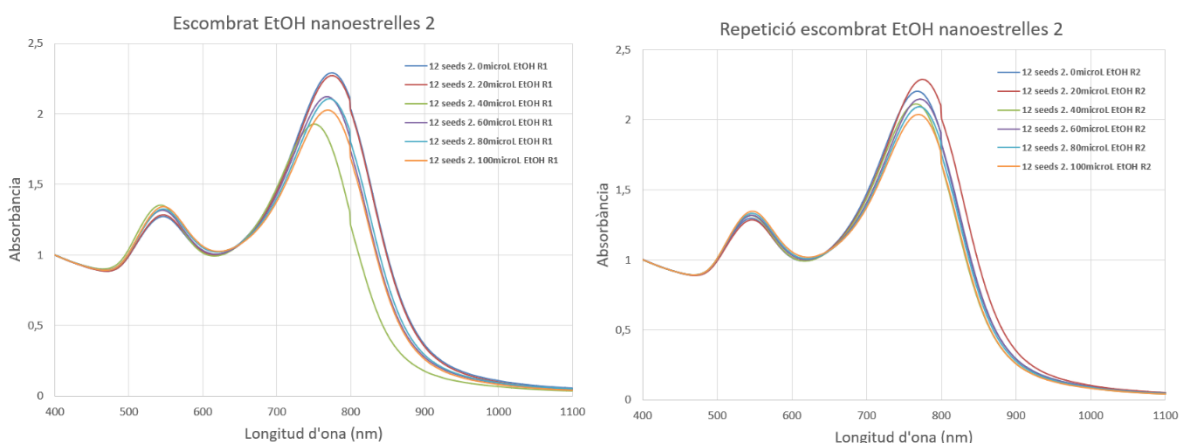


Figura 23. Escombrat EtOH llavors 2 (espectre de l'esquerra), i repetició d'aquest (espectre de la dreta).

En la figura 23 es pot veure com en el primer escombrat sembla que els resultats volen seguir una tendència a excepció dels 40µL que surt de la tendència, però en la repetició no es veu cap tendència. El que sí que es pot veure és que l'etanol té un efecte negatiu en la formació de les nanoestrelles, ja que al afegir més quantitat d'aquest, disminueix la intensitat del pic, fent atenció a que la diferència dels 0 als 20µL no és massa gran. Respecte a la reproductibilitat sembla que ha millorat amb aquest nou mètode, excepte les mostres de 0 i 40µL la resta es poden veure els pics gairebé iguals comparant-los en gràfiques diferents com es pot veure en la figura 24, per tant s'utilitza aquest mètode per a la resta d'experiments.

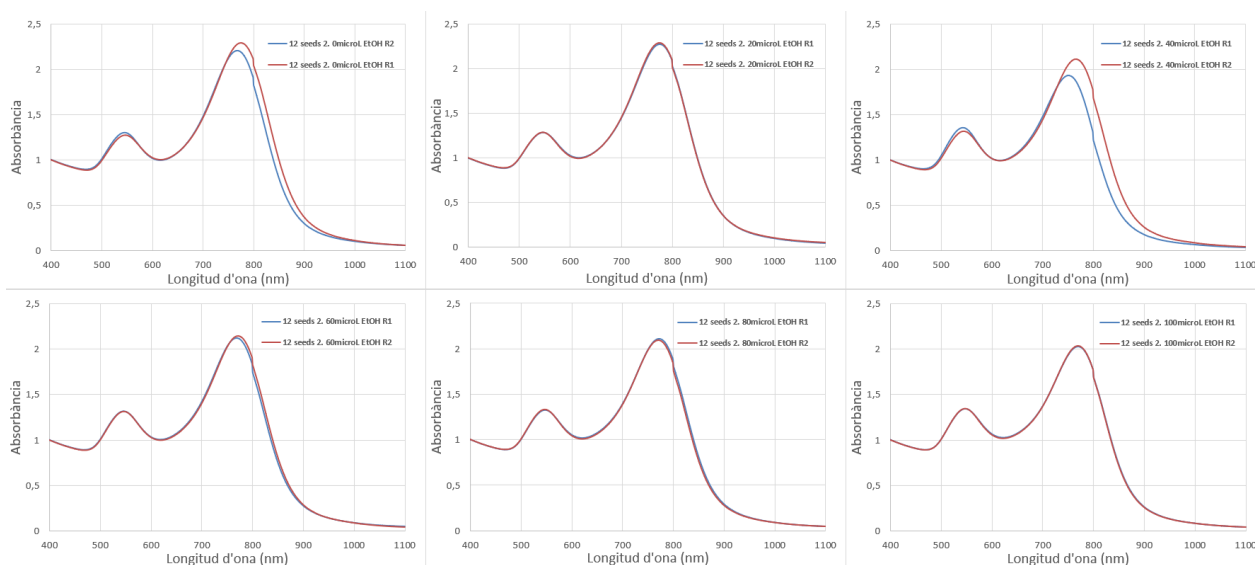


Figura 24. Comparativa dels dos escombrats de l'experiment de l'EtOH llavors 2.

Al aconseguir resultats satisfactoris respecte a la reproductibilitat, es repetirà l'experiment de l'àcid cítric com es comentava anteriorment, provant el nou mètode i igualant la quantitat d'etanol afegida per a que l'efecte d'aquest sigui el mateix en totes les mostres, sabent d'aquesta manera l'efecte real de l'additiu estudiat. Les quantitats es poden veure a la taula 11.

Taula 11. Quantitat de reactius utilitzada en cada mostra per a l'escombrat d'àcid cítric llavors 2.

Compost	Ep. 1	Ep. 2	Ep. 3	Ep. 4	Ep. 5	Ep. 6	Ep. 7	Ep. 8
PVP/DMF	1'6g/8mL i es divideix 1mL per a cada ependorf després de la síntesi							
HAuCl ₄ (µL)	3'05*8 = 24'4							
Llavors 2 (µL)	12*8 = 96							
Àcid cítric 0'01M (µL)	0	4	6	8	10	12	14	16
EtOH (µL)	16	12	10	8	6	4	2	0

S'escull no superar els 16µL d'additiu en etanol seguint els resultats de l'experiment anterior, els quals indicaven que fins als 20µL no hi havia massa influència de l'etanol.

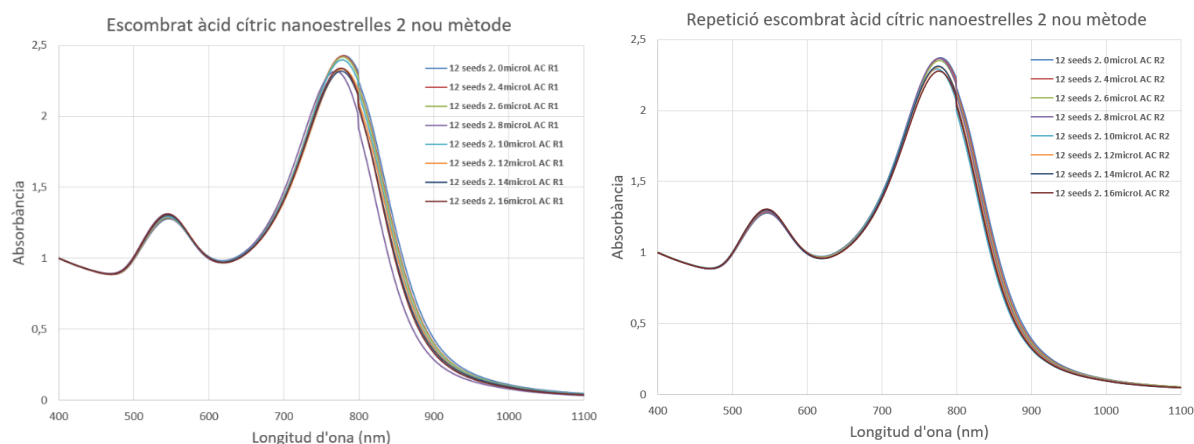


Figura 25. Escombrat àcid cítric amb el nou mètode llavors 2 (espectre de l'esquerre), i repetició d'aquest (espectre de la dreta).

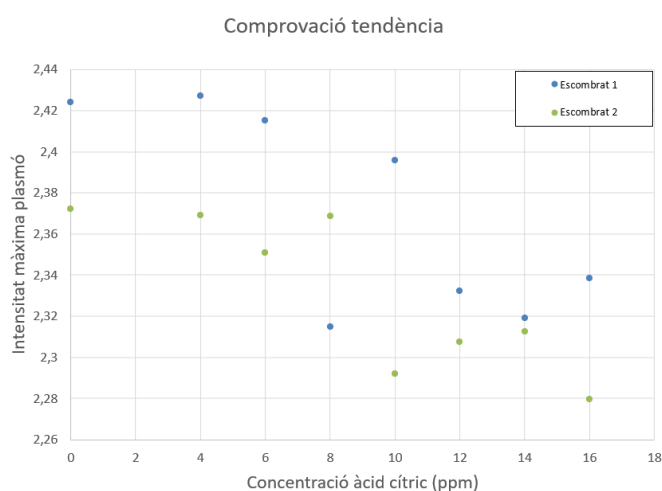


Figura 26. Comparació dels dos escombrats d'àcid cítric que es veuen en la figura 24, per veure més clar si segueix una tendència amb el nou mètode.

En la figura 25 ja es poden veure millor els resultats obtinguts, es corrobora que l'àcid cítric té un efecte negatiu a l'hora de la síntesi de nanoestrelles com es deia anteriorment, tot i que no massa pronunciat. En els dos gràfics no disminueix la intensitat del pic fins als 6µL, a partir d'aquesta quantitat els escombrats no segueixen una tendència clara, com es pot veure en la figura 26, en el primer escombrat que va disminuint la intensitat a excepció dels 16µL, semblant que segueixi una tendència, però en el segon escombrat hi ha més variacions. Per tant no acaba d'haver-hi reproductibilitat en tots els punts, tot i que les diferències són mínimes exceptuant els 10 µL.

Es pensa que seria interessant veure l'efecte de l'àcid cítric en les llavors 1 per a veure si es comporten de la mateixa manera que les llavors 2, per tant es repeteix exactament el mateix experiment però amb la quantitat que s'havia marcat per a les llavors 1 en les proves dels additius, que eres 8µL, per tant amb el nou mètode se n'han d'afegir 64µL, la resta de quantitats és la mateixa que en la taula 11.

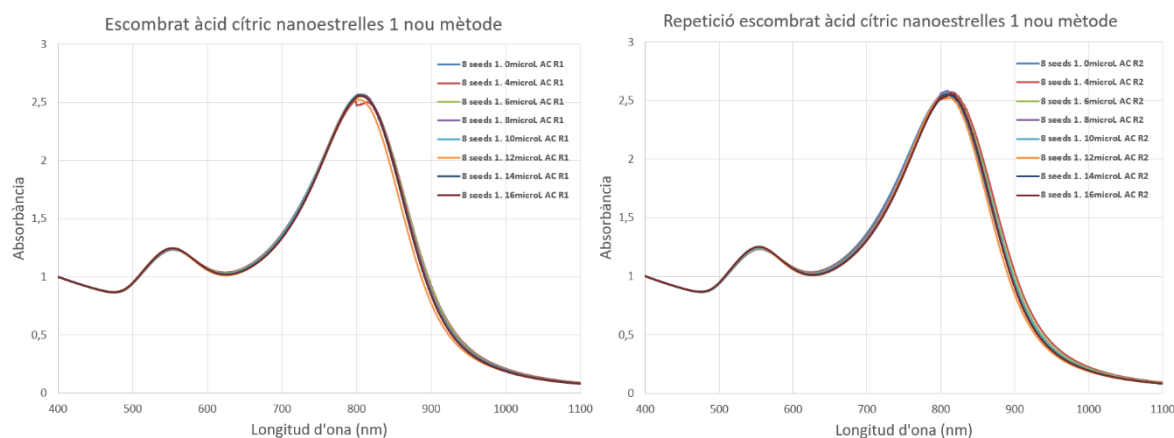


Figura 27. Escombrat àcid cítric amb el nou mètode llavors 1 (espectre de l'esquerre), i repetició d'aquest (espectre de la dreta).

Els resultats obtinguts en la figura 27, comparant-la amb la figura 25, indiquen que possiblement les llavors 1 tinguin menor quantitat d'àcid cítric residual que les llavors 2, ja que gairebé no es veu cap canvi en la intensitat dels pics a mida que s'afegeix més quantitat d'àcid cítric, deduïnt que segurament a major quantitat d'àcid cítric hagi quedat a la mostra de les llavors, s'obtidran pitjors nanoestrelles.

Com a últim experiment amb l'àcid cítric, es comprova el seu efecte utilitzant el PVP 2 en les dues mostres de llavors, seguint amb el nou mètode. Les quantitats utilitzades de cada reactiu són les mateixes que les de la taula 11 i la quantitat de llavors 1 és la mateixa que en l'últim experiment, 64µL.

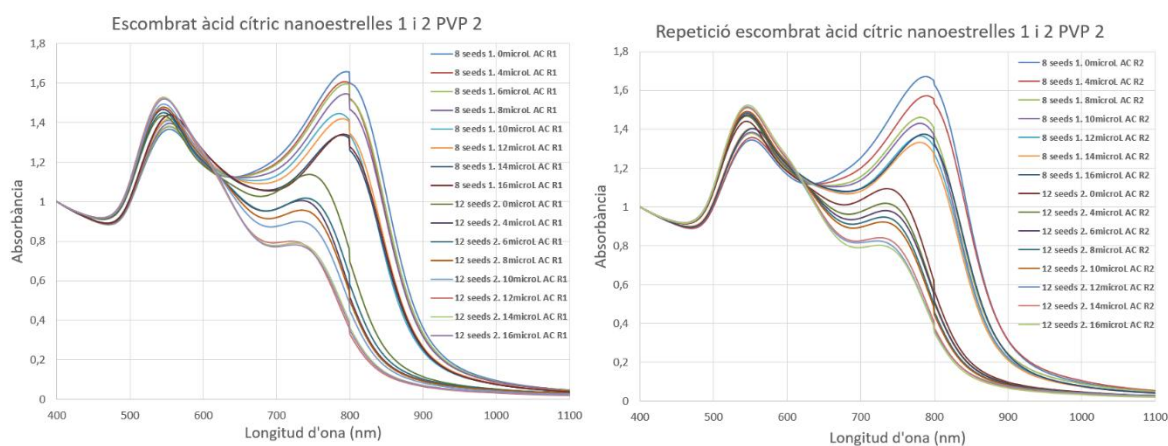


Figura 28. Escombrat àcid cítric amb el nou mètode llavors 1 i 2 (espectre de l'esquerre), i repetició d'aquest (espectre de la dreta).

En la figura 28 es confirma l'efecte negatiu de l'àcid cítric, la mala funcionalitat del PVP 2 a l'hora de fer la síntesi de nanoestrelles, i comparant aquests resultats amb els de la figura 27, es veu com l'àcid cítric afecta més notòriament en el cas de fer les nanoestrelles amb el PVP 2 que amb el PVP 1. S'han ajuntat els resultats obtinguts de les dues llavors per a que es pugui veure bé com amb les llavors 1 surten algunes estrelles, encara que amb poques quantitats, i amb les llavors 2 gairebé només hi ha nanopartícules esfèriques.

Un cop tornat a comprovar el efectes de l'àcid cítric, el PVP i la diferència entre llavors, es segueixen els experiments amb els additius plantejats, utilitzant la nova metodologia en tots ells.

Taula 12. Quantitat de reactius utilitzada en cada mostra per a l'escombrat d'àcid acètic llavors 1.

Compost	Ep. 1	Ep. 2	Ep. 3	Ep. 4	Ep. 5	Ep. 6	Ep. 7	Ep.8
PVP/DMF	1'6g/8mL i es divideix 1mL per a cada eppendorf després de la síntesi							
H _{Au} Cl ₄ (μL)	3'05*8 = 24'4							
Llavors 1 (μL)	8*8 = 64							
Àcid acètic 0'001M (μL)	0	4	6	8	10	12	14	16
EtOH (μL)	16	12	10	8	6	4	2	0

Les quantitats que es mostren a la taula 12 son relacionades a l'experiment de l'àcid acètic però seran comunes per a tots els additius.

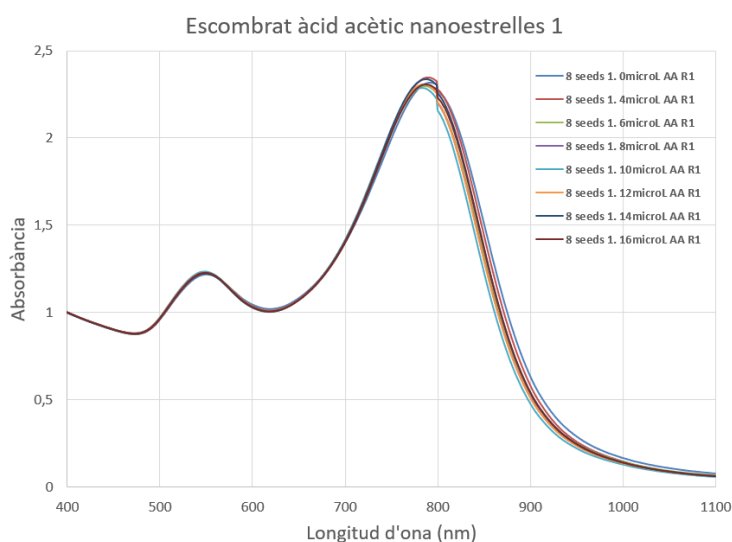


Figura 29. Escombrat àcid acètic amb nou mètode, llavors 1.

En la figura 29 no es veu gaire canvi en cap de les quantitats afegides d'àcid acètic, no es veu tendència i només es veu una petita pujada de la intensitat del pic respecte a la 0 en els 4μL i els 14μL.

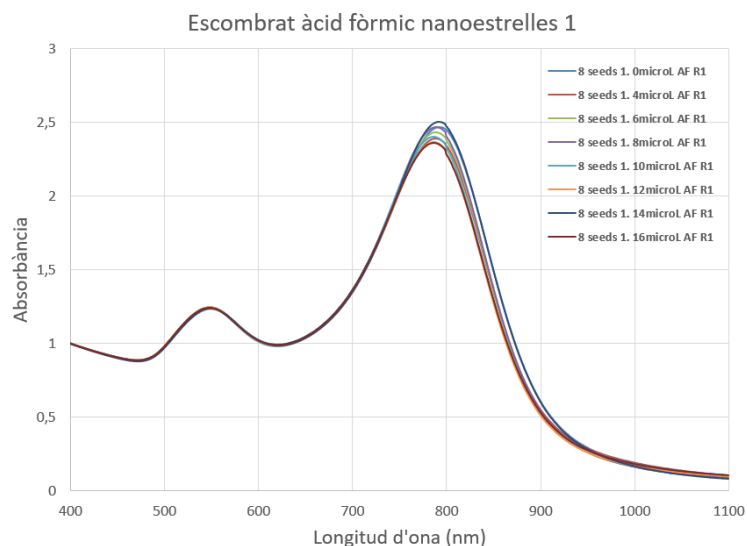


Figura 30. Escombrat àcid fòrmic amb nou mètode, llavors 1.

En el cas de l'àcid fòrmic la quantitat que millora respecte al 0 és la de 14 μ L com es pot veure a la figura 30, la resta de quantitats no varien massa entre elles, no segueixen una tendència, però la intensitat del pic és menor a la 0.

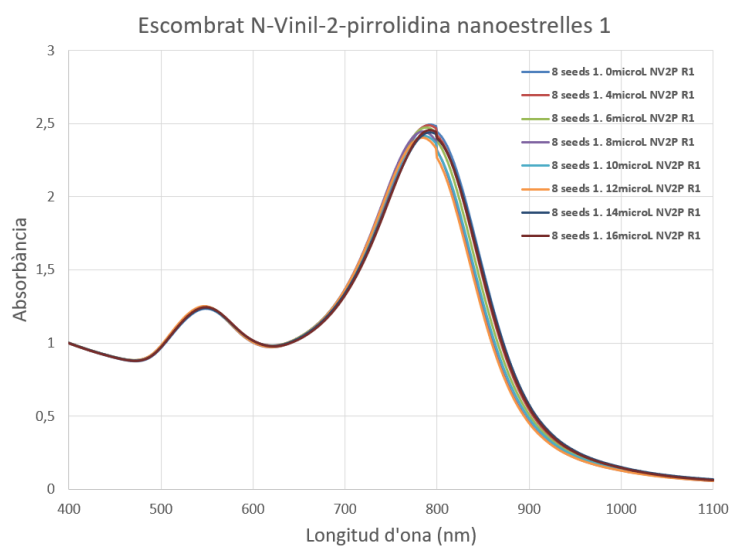


Figura 31. Escombrat N-Vinil-2-pirrolidina amb nou mètode, llavors 1.

Per a la N-Vinil-2-pirrolidina es van obtenir els resultats de la figura 31, on es pot veure com cap de les quantitats supera la intensitat del pic de la 0, tot i que la de 4 μ L és de la mateixa intensitat que la 0 però no es veu una tendència en l'escombrat.

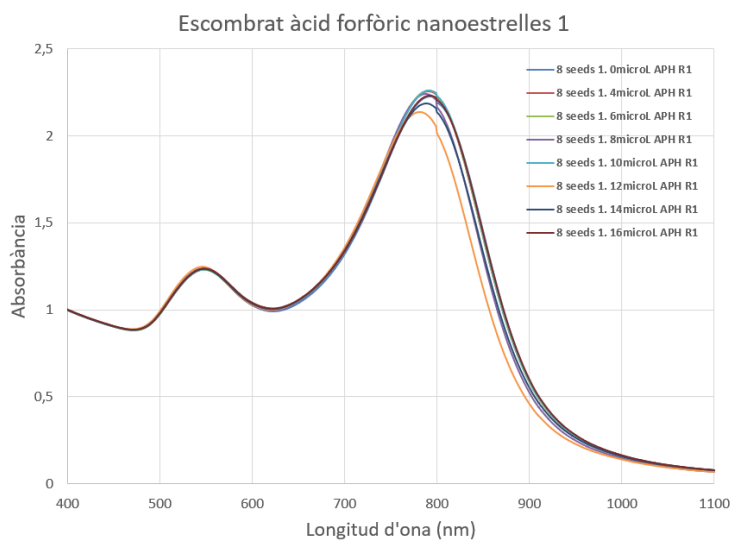


Figura 32. Escombrat àcid fosfòric amb nou mètode, llavors 1.

En el cas de l'àcid fosfòric tampoc segueix una tendència ja que augmenta la intensitat del pic respecte la 0 fins als 10 μ L i disminueix quedant-se els 16 μ L per sota de la 0, per tant, veient la figura 32 s'obtenen resultats inconclusos.

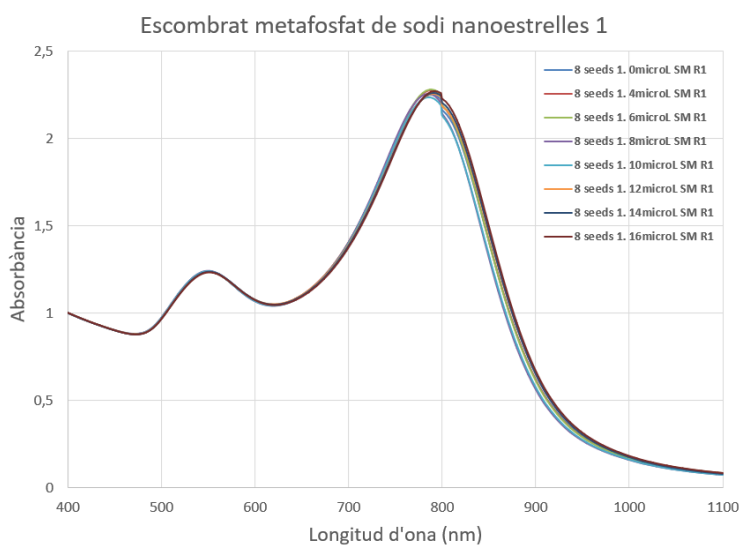


Figura 33. Escombrat metafosfat de sodi amb nou mètode, llavors 1.

Es segueix sense obtenir una tendència clara en el cas de l'escombrat del metafosfat de sodi, amb poca quantitat sembla que millora lleugerament la intensitat del pic, empitjora en les quantitats intermèdies i torna a millorar amb les quantitats més grans. Per tant tampoc es pot treure cap conclusió clara de la figura 33.

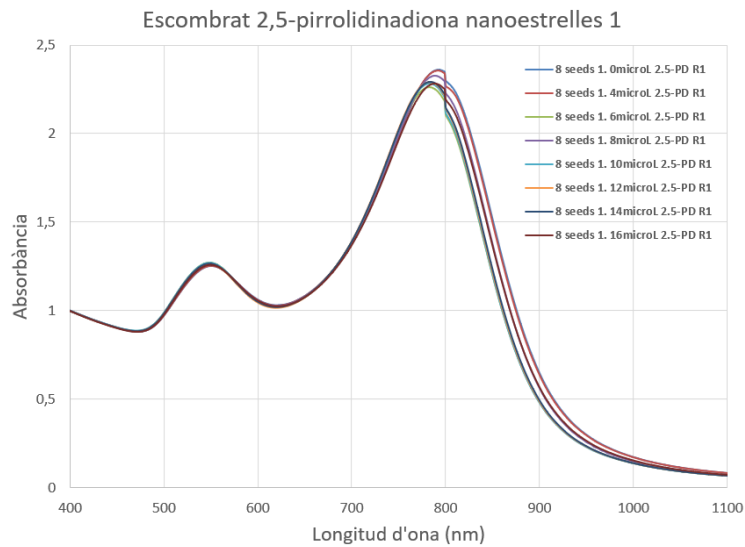


Figura 34. Escombrat 2,5-pirrolidinadiona amb nou mètode, llavors 1.

En la figura 34 es pot veure l'escombrat de l'additiu 2,5-pirrolidinadiona on totes les quantitats afegides d'aquest donen un pic amb una intensitat lleugerament inferior a la 0, per tant en aquest cas es pot dir que aquest additiu no ajuda en la síntesi de nanoestrelles.

Veient els resultats obtinguts de tots els additius d'interès, es pensa que és possible que utilitzant un PVP que funciona correctament en la síntesi de nanoestrelles i que possiblement ja conté la impuresa que ajuda en aquest fet, fa que no es vegi tant notòriament la millora de intensitat del pic que possiblement algun dels additius causa. Per aquest motiu es repeteix algun dels additius que han mostrat alguna millora considerable seguint amb el nou mètode però utilitzant el PVP 2. Es repeteix la N-Vinil-2-pirrolidina, l'àcid acètic i l'àcid fòrmic, i si s'aconsegueixen resultats satisfactoris es pot provar alguna mescla.

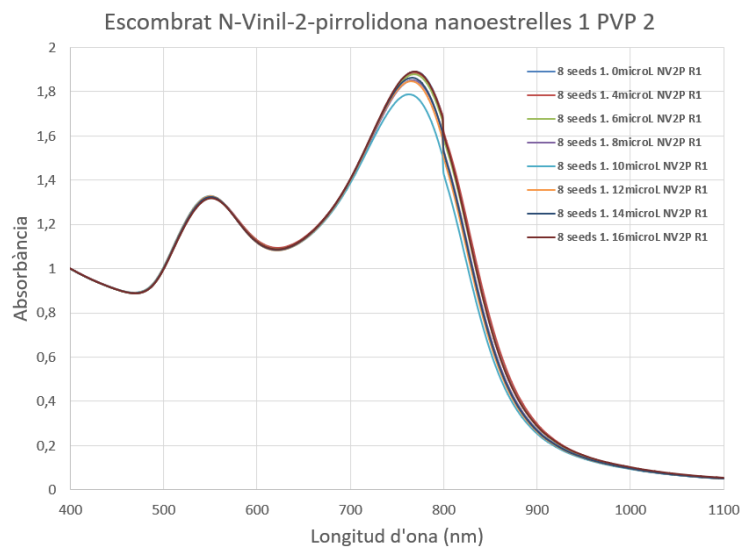


Figura 35. Escombrat N-Vinil-2-pirrolidona amb nou mètode i PVP 2, llavors 1.

En aquesta primera repetició, figura 35, es veu com el pic de la màxima quantitat afegida de N-Vinil-2-pirrolidona queda a la mateixa intensitat que la 0, per tant es pot descartar aquest additiu.

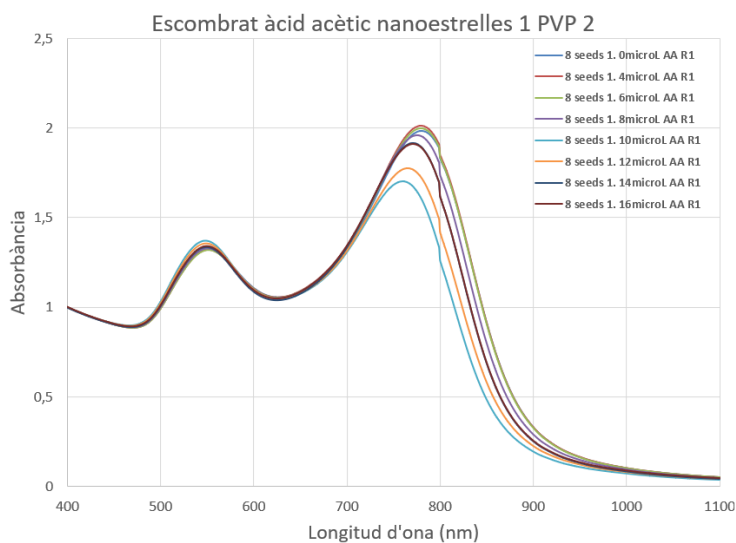


Figura 36. Escombrat àcid acètic amb nou mètode i PVP 2, llavors 1.

En l'escombrat de l'àcid acètic amb el PVP 2, figura 36, es pot veure com la majoria de quantitats afegides fan que disminueixi la intensitat del pic respecte la 0, sense seguir una tendència, excepte la quantitat de 4µL que sembla que faci que hi hagi un petit augment de la intensitat del pic.

Per a fer una prova amb una barreja d'additius, com es mostra a la taula 13, s'afegiran els 4µL d'àcid acètic que s'han vist que milloren la intensitat del pic, en l'escombrat de l'àcid fòrmic.

Taula 13. Quantitat de reactius utilitzada en cada mostra per a l'escombrat d'àcid fòrmic amb àcid acètic llavors 1.

Compost	Ep. 1	Ep. 2	Ep. 3	Ep. 4	Ep. 5	Ep. 6	Ep. 7	Ep.8
PVP/DMF	1'6g/8mL i es divideix 1mL per a cada eppendorf després de la síntesi							
H _{Au} Cl ₄ (µL)	3'05*8 = 24'4							
Llavors 1 (µL)	8*8 = 64							
Àcid fòrmic 0'001M (µL)	0	4	6	8	10	12	14	16
EtOH (µL)	16	12	10	8	6	4	2	0
Àcid acètic 0'001M (µL)	4	4	4	4	4	4	4	4

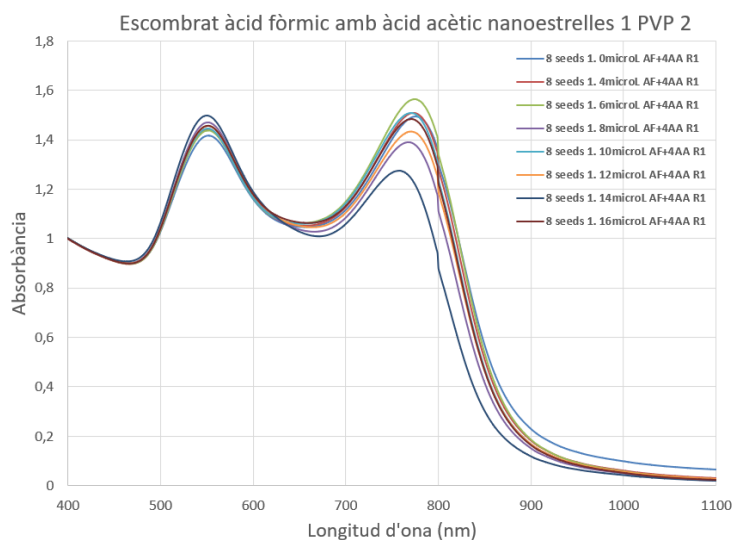


Figura 37. Escombrat àcid fòrmic amb àcid acètic amb nou mètode i PVP 2, llavors 1.

Es segueix sense obtenir una tendència en aquest cas, mirant la figura 37 es pot veure com els dos pics, el de la contribució esfèrica i el de la contribució de punxes, són pràcticament iguals, i per tant es segueix sense entendre el perquè unes vegades el PVP 2 dona millors nanoestrelles que d'altres. No es pot treure una conclusió respecte a aquest escombrat però sembla que aquesta mescla d'additius no ajuda en la síntesi de nanoestrelles.

Una observació que es pot fer d'aquests últims escombrats amb el PVP 2, és la millora de la intensitat del pic en la figura 35 i 36 respecte els resultats obtinguts anteriorment amb el PVP 2, indicador de que les estrelles surten més punxegudes en aquest escombrat, tot i que torna a empitjorar en l'escombrat de l'àcid fòrmic. Es treuen hipòtesis de que és possible que el iodur provinent de l'aire de la costa^[26] tingui algun efecte sobre aquest PVP quan s'obra i es tanca el pot, ja que els primers experiments van ser realitzats amb el pot nou i el de la figura 35 va ser un temps després de que el pot hagués estat obert varies vegades, o és possible que tingui alguna impuresa que s'evapora al obrir el pot, com podria ser la NH_4OH , marxant el causant de que no es sintetitzin bé les nanoestrelles. S'arriba a la hipòtesi del iode degut a que ja es van fer proves amb els nanorods en altres treballs i es va veure que sí que afectava en la formació d'aquests, com es pot veure en la figura 38^[27].

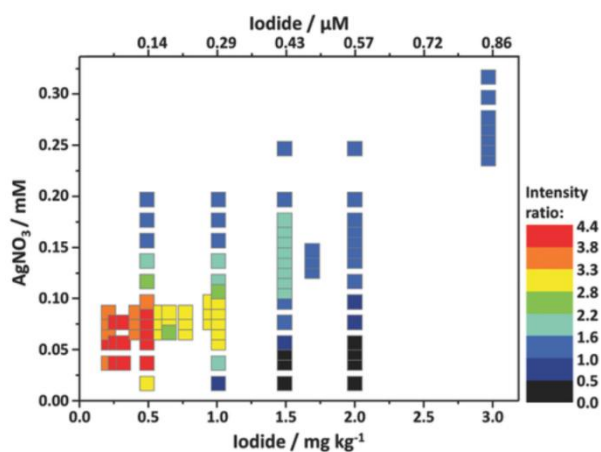


Figura 38. Relacions d'intensitat dels col·loides nanorods d'or obtingudes ajustant la concentració d' $AgNO_3$ per a diferents continguts de iodur als CTAB i les seves mescles. El color dels quadrats indica la magnitud de la relació d'intensitat^[27].

Per finalitzar la recerca es fa la prova que es s'ha explicat anteriorment del iodur, fent un escombrat com els del nou mètode, seguint l'exemple de la taula 12 i posant al iodur potàssic com a additiu.

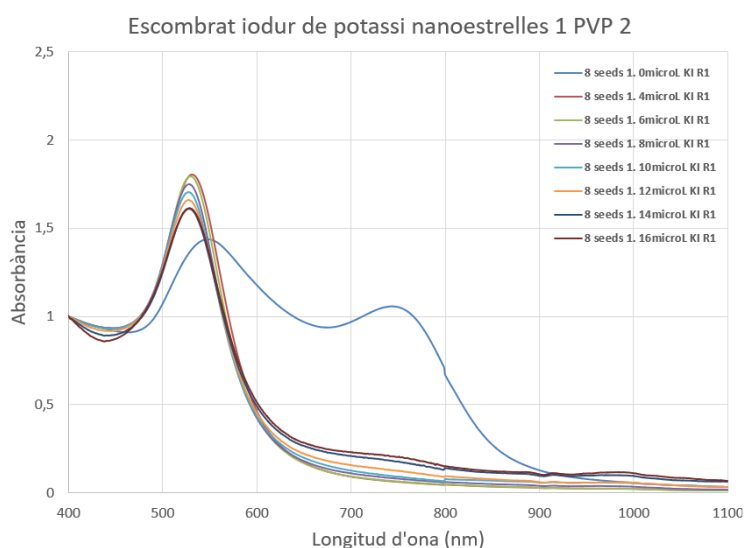


Figura 39. Escombrat iodur de potassi amb nou mètode i PVP 2, llavors 1.

De la figura 39 s'extreu que efectivament el iodur té efecte sobre la síntesi de nanoestrelles, i en el cas d'estar present en el PVP com a impuresa produiria un efecte negatiu en la síntesi de nanoestrelles, ja que es veu que el pic de les punxes ha desaparegut totalment i només queda el de la contribució esfèrica.

6. Conclusions/Conclusions

Com s'ha vist en els resultats obtinguts, per moltes proves que s'han realitzat, incloent mesclades i additius que no estaven plantejats, s'han obtingut respostes poc concloents. Al no saber en quina quantitat exacta es troba la impuresa que es busca, no saber exactament si s'ha encertat a l'hora d'escollir els additius, i no saber si pot ser que sigui una mescla de compostos els que componguin aquesta impuresa, s'han acabat fent les proves inicials d'una investigació que amb dos mesos es veu impossible de completar.

S'han obtinguts resultats sense una tendència clara d'on és difícil treure una resolució exacte, on no es pot dir si hi ha un additiu que clarament sigui la impuresa causant de la variació de resultats al canviar de PVP en la síntesi de les nanoestrelles, objectiu del treball. Tot i així s'ha vist que l'aigua afecta negativament en la formació de nanoestrelles, passant el mateix amb l'àcid cítric on s'ha comprovat el seu efecte negatiu en les diverses proves realitzades. També el H_2O_2 , on es veia una clara disminució del pic i desplaçament cap a l'esquerre de l'espectre, amb un augment del pic de la contribució del nucli a mida que se n'afegia més quantitat, semblant a la tendència que s'obtenia amb el NH_4OH , tot i que en aquest cas era menys notori l'efecte. Per tant es pot confirmar que aquests dos additius provoquen que les nanoestrelles surtin més arrodonides. Seguint amb efectes negatius, en l'etanol també s'ha vist que produeix una disminució de la intensitat del pic.

Per altra banda, s'ha deduït que les llavors 2 tenen major quantitat d'àcid cítric residual veient un major canvi en la intensitat del pic respecte les llavors 1 a l'hora d'afegir més quantitat d'aquest additiu, sent la conclusió a que a major quantitat d'àcid cítric hagi quedat en la mostra de les llavors, pitjors nanoestrelles s'obtidran.

Per últim, l'escombrat realitzat amb el iodur de potassi indica que té un efecte negatiu sobre la síntesi, de fet en la figura 39 es reflexa que amb els 4µL, d'una concentració de 0'001M, afegits d'aquest additiu ja té un efecte molt gran fet que no es detectin nanoestrelles per UV-Vis, això resulta en una magnitud de 4ppm en el mil·lilitre total on s'ha fet la síntesi de nanoestrelles, magnitud que és gairebé igual a la que es detecta en l'article que parla de l'efecte del iodur en les nanorods^[27]. És a dir, que podria ser una bona forma de seguir la investigació.

Per tant s'ha aconseguit un fil del qual seguir investigant, però per falta de temps no s'han pogut obtenir més resultats i per tant no s'ha complert l'objectiu plantejat.

As has been seen in the results obtained, many of the tests that have been carried out, including mixtures and additives that were not planned, have produced inconclusive answers. Not knowing the exact amount of the impurity being sought, not knowing exactly if the additives were chosen correctly, and not knowing if it could be a mixture of compounds that make up this impurity, it ended with some initial tests for a investigation that is impossible to complete in two months.

Results have been obtained without a clear tendency from which it is difficult to draw an exact resolution, where it is not possible to say if there is an additive that is clearly the impurity causing the variation of results when changing the PVP in the synthesis of the nanostars, the objective of the work. However, it has been shown that water has a negative effect on the formation of nanostars, as has citric acid, which has been shown to have a negative effect in the various tests carried out. Also, H₂O₂, where a clear decrease in the peak and a shift to the left of the spectrum was seen, with an increase in the peak of the nucleus contribution as more of it was added, like the tendency obtained with NH₄OH, although in this case the effect was less noticeable. It can therefore be confirmed that these two additives make the nanostars more rounded. Continuing with negative effects, has also been found that ethanol produces a decrease in the intensity of the pic. On the other hand, it has been deduced that seeds 2 have a greater amount of residual citric acid, showing a greater change in the intensity of the peak compared to seeds 1 when more of this additive is added. The conclusion is that the greater the amount of citric acid left in the sample after the washings, the worse the nanostars obtained.

Finally, the experiment carried out with potassium iodide indicates that it has a negative effect on the synthesis, in fact in figure 38 it is reflected that with 4µL, of a concentration of 0.001M, added of this additive it already has a very large effect causing that no nanostars are detected by UV-Vis, this results in a magnitude of 4ppm in the total milliliter where the synthesis of nanostars has been carried out, a magnitude that is almost equal to that detected in the article that talks about the effect of iodide on nanorods^[27]. This could be a good way to continue the research.

Therefore, a thread has been obtained on which to continue research, but due to lack of time, no further results have been obtained and, therefore, the objective set has not been fulfilled.

7. Bibliografía

- [¹] Ngo, N. M., Tran, H. V., & Lee, T. R. (2022). Plasmonic Nanostars: Systematic Review of their Synthesis and Applications. In *ACS Applied Nano Materials* (Vol. 5, Issue 10). <https://doi.org/10.1021/acsnm.2c02533>
- [²] Pazos Perez, N., & Alvarez-Puebla, R. (2018). *Fabrication of continuous and isolated 3D plasmonic micro-structured super-crystals arrays for SERS sensing (Conference Presentation)*. <https://doi.org/10.1117/12.2289751>
- [³] Enüstün, B. v., & Turkevich, J. (1963). Coagulation of Colloidal Gold. *Journal of the American Chemical Society*, 85(21). <https://doi.org/10.1021/ja00904a001>
- [⁴] Turkevich, J., Stevenson, P. C., & Hillier, J. (1951). A study of the nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold. In *Discussions of the Faraday Society* (Vol. 11). <https://doi.org/10.1039/DF9511100055>
- [⁵] Graf, C., Vossen, D. L. J., Imhof, A., & van Blaaderen, A. (2003). A general method to coat colloidal particles with silica. *Langmuir*, 19(17). <https://doi.org/10.1021/la0347859>
- [⁶] Ni, Y., Kan, C., & Xu, J. (2022). Optimized plasmonic performances and derivate applications of Au nanobipyramids. In *Physical Chemistry Chemical Physics* (Vol. 24, Issue 36). <https://doi.org/10.1039/d2cp02811e>
- [⁷] Pazos-Perez, N., Guerrini, L., & Alvarez-Puebla, R. A. (2018). Plasmon Tunability of Gold Nanostars at the Tip Apexes. *ACS Omega*, 3(12), 17173–17179. <https://doi.org/10.1021/acsomega.8b02686>
- [⁸] Senthil Kumar, P., Pastoriza-Santos, I., Rodríguez-González, B., Javier García De Abajo, F., & Liz-Marzán, L. M. (2008). High-yield synthesis and optical response of gold nanostars. *Nanotechnology*, 19(1). <https://doi.org/10.1088/0957-4484/19/01/015606>
- [⁹] *Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) - Universidad de Almería*. https://www.ual.es/universidad/serviciosgenerales/stecnicos/microscopia/microscopiaelectronica-de-transmision?idioma=es_ES (accedit 11/05/2024)
- [¹⁰] Wagner, M., Herrero-Ruiz, A., Verde-Sesto, E., Asenjo-Sanz, I., & Liz-Marzán, L. M. (2025). Influence of Poly(vinylpyrrolidone) Synthesis Conditions on the Formation of Gold Nanostars. *Chemistry of Materials*. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.4c02513>
- [¹¹] *Gold trichloride trihydrate*; Fisher Scientific Company; Fair Lawn, NJ 07410, Dec 24, 2021. <https://www.fishersci.com/store/msds?partNumber=G541&productDescription=GOLD+CHLORIDE+TRI+R+ACS+1G&vendorId=VN00033897&countryCode=US&language=en>
- [¹²] *Sodium citrate dihydrate*; Merck Life Science S.L.; Calle Maria de Molina 40, Madrid E-28006, Mar 04, 2025. <https://www.sigmaaldrich.com/ES/en/sds/ALDRICH/W302600?userType=undefined>

[13] *Polyvinylpyrrolidone (PVP 40)*; MP Biomedicals, LLC; 29525 Fountain Parkway, Solon, OH 44139, Jul 13, 2021. https://www.mpbio.com/media/document/infor/1/9/5/4/5/1/MP_MSDS_195451_US_EN.pdf

[14] *Ethanol Absolute Ph.Eur./USP*; VWR International Ltd.; Hunter Boulevard, Magna Park, Lutterworth, LE17 4XN, Dec 24, 2017. <https://digitalassets.avantorsciences.com/adaptivemedia/rendition?id=cfef24ecb90f0ed6b8f7881d2b4ca76e0a0ca6ca&vid=150497cbc2c13d2a3672b9b82baee605c427627f&prid=original&clid=SAPDAM>

[15] *N,N-Dimethylformamide*; Merck Life Science S.L.; Calle Maria de Molina 40, Madrid E-28006, Nov 04, 2024. <https://www.sigmaaldrich.com/ES/es/sds/sial/227056?userType=anonymous>

[16] *1-VINIL-2-PIRROLIDONA (ESTABILIZADA CON N,N'-DI-SEC-BUTIL-1,4- FENILENDIAMINA) PARA SINTESIS*; Merck Life Science S.L.; Calle Maria de Molina 40, Madrid E-28006, May 13, 2024. <https://www.sigmaaldrich.com/ES/es/sds/mm/8.08518?userType=anonymous>

[17] *Sodium Metaphosphate*; TOKYO CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.; 4-10-2, Nihonbashi-honcho, Chuo-ku, Tokyo 103-0023, Japan, Oct 03, 2022. <https://www.tcichemicals.com/OP/en/p/O0593#documentsSectionPDP>

[18] *NU2014 Peróxido de hidrógeno 30% GLR*; labbox labware s.l.; Apartado Barcelona (SPAIN), 08338 Premia de Dalt - SPAIN, Nov 11, 2022. https://labbox.es/wp-content/uploads/FDS/SDS_ES_10263.pdf

[19] *Amoniaco en solucion 25% p.a. EMSURE® ISO, Reag. Ph Eur*; Merck Life Science S.L.; Calle Maria de Molina 40, Madrid E-28006, Mar 30, 2025. <https://www.sigmaaldrich.com/ES/es/sds/mm/1.05432?userType=anonymous>

[20] *Acetic acid*; Honeywell International, Inc.; 115 Tabor Road, Morris Plains, NJ 07950-2546, May 18, 2023. <https://lab.honeywell.com/shop/acetic-acid-695092#>

[21] *Ácido fórmico*; Merck Life Science S.L.; Calle Maria de Molina 40, Madrid E-28006, Nov 20, 2024. <https://www.sigmaaldrich.com/ES/es/sds/sigald/f0507?userType=anonymous>

[22] *Succinimida*; Merck Life Science S.L.; Calle Maria de Molina 40, Madrid E-28006, May 10, 2023. <https://www.sigmaaldrich.com/ES/es/sds/sigma/s9381?userType=anonymous>

[23] *Phosphorous acid*; Thermo Fisher Scientific; Janssen Pharmaceuticaaan 3a, 2440 Geel, Belgium, Sep 22, 2023. <https://www.fishersci.es/store/msds?partNumber=10783201&productDescription%3D500GR+P+hosphorous+acid%2C+98%25%2C+extra+pure&countryCode=ES&language=es>

[24] *Citric acid anhydrous*; Thermo Fisher Scientific; Janssen Pharmaceuticaaan 3a, 2440 Geel, Belgium, Sep 27, 2023. https://www.fishersci.es/chemicalProductData_uk/wercs?itemCode=11965061&lang=ES

[25] Hendel, T., Wuithschick, M., Kettemann, F., Birnbaum, A., Rademann, K., & Polte, J. (2014). In situ determination of colloidal gold concentrations with uv-vis spectroscopy: Limitations and perspectives. *Analytical Chemistry*, 86(22). <https://doi.org/10.1021/ac502053s>

[26] Registration Dossier - ECHA. *Homepage - ECHA*. <https://echa.europa.eu/registration-dossier/-/registered-dossier/15294/5/5/1> (accedit 20/05/2025)

[27] Jessl, S., Tebbe, M., Guerrini, L., Fery, A., Alvarez-Puebla, R. A., & Pazos-Perez, N. (2018). Silver-Assisted Synthesis of Gold Nanorods: the Relation between Silver Additive and Iodide Impurities. *Small*, 14(20). <https://doi.org/10.1002/sml.201703879>

Treball de Fi de Grau

AUTORITZACIÓ

per al dipòsit de la memòria del Treball de Fi de Grau
per a la seva avaluació i defensa

Nom de l'alumne/a: Mireia Amills Torrent

Títol del TFG: Optimització de la síntesi de nanoestrelles d'or mitjançant polivinilpirrolidona: estudi de l'influència d'additius en la síntesi

Nom del director/a del treball:

Data: 13/06/2025

Signatura:

**Xavier
Mateos
Ferré**

Firmado digitalmente por
Xavier Mateos Ferré
Nombre de reconocimiento
(DN): cn=Xavier Mateos Ferré,
o=Universitat Rovira i Virgili,
ou=Departament Física
Química i Inorgànica,
email=xavier.mateos@urv.cat,
c=ES
Fecha: 2025.06.13 16:17:04
+02'00'

Xavier Mateos Ferre

**LUCA
GUERRINI
I - DNI
X633166
1Z**

Digitally signed by
LUCA GUERRINI - DNI
X6331661Z
DN: c=ES,
sn=GUERRINI,
givenName=LUCA,
serialNumber=IDCES-
X6331661Z, cn=LUCA
GUERRINI - DNI
X6331661Z
Date: 2025.06.13
16:14:53 +02'00'

Luca Guerrini

**PAZOS
PEREZ
NICOLAS
CARLOS -
44083599M**

Firmado
digitalmente por
PAZOS PEREZ
NICOLAS CARLOS
- 44083599M
Fecha: 2025.06.13
16:10:58 +02'00'

Nicolas Pazos