

Tesista: Nancy Maribel Cativa

Título al que aspira: Doctora en Ciencia de Materiales, UNMdP

Tema: "Materiales funcionales obtenidos por ensamblado y organización de nanopartículas metálicas funcionalizadas"

Directora de tesis: Dra. Cristina Hoppe

Co-director: Dr. Guillermo Eliçabe

Lugar de Trabajo: Facultad de Ingeniería, UNMdP

Fecha de Defensa: 30 de marzo de 2021

Jurados:

Dr. Martín Gonzalo Bellino (CNEA)

Dra. María Alejandra Molina (UNRC)

Dr. Ezequiel Rodolfo Soulé (CDs, INTEMA, UNMDP-CONICET)

Resumen

El objetivo general de esta tesis es determinar la potencialidad que tiene el uso de herramientas de organización y/o ensamblado de nanoestructuras metálicas en la generación de materiales con funcionalidades específicas y aplicaciones tecnológicas de interés. Con este objetivo general se busca determinar, específicamente, la capacidad y versatilidad de distintas técnicas de inclusión y ensamblado de nanopartículas (NPs) de Ag en la generación de materiales con la capacidad de ser calentados de manera remota a través de la activación del efecto fototérmico.

En primer lugar, se sintetizan NPs de Ag recubiertas con grupos carboxilato, a partir de las cuales se generan agregados en dispersión acuosa por medio de modificaciones en el pH. Se lleva a cabo un análisis del proceso de agregación y se establecen las propiedades morfológicas y de absorción óptica de los sistemas obtenidos en medios acuosos.

A continuación, se determina la respuesta fototérmica de las dispersiones acuosas obtenidas, su correspondencia con el proceso de agregación y —con vistas al desarrollo futuro de un material funcional— se realiza un análisis y descripción de la posibilidad de inclusión de estas nanoestructuras en sustratos sólidos tomados como referencia (geles de agar, papel). Se analiza, también, la influencia del cambio de entorno sobre la respuesta fototérmica y, con el fin de evaluar la potencialidad del uso de radiación no específica en la activación de la respuesta térmica del material, se determina el grado de eficiencia de la respuesta fototérmica en zonas alejadas al máximo del plasmón superficial de las NPs.

En una tercera etapa se describe la síntesis de plataformas bidimensionales con canales alineados, utilizando la técnica de crio-fotopolimerización. Se analiza la potencialidad que tiene la inclusión de NPs en estas plataformas microestructuradas en la inducción de un calentamiento localizado a distancia. Dichos sistemas presentan características que los hacen de interés para aplicaciones sofisticadas como, por ejemplo, el desarrollo de plataformas avanzadas para microfluídica.

Finalmente, se extienden los resultados obtenidos hasta aquí y se evalúa la posibilidad de obtener películas híbridas basadas en NPs de Ag y una matriz orgánica. Para ello se propone una vía sintética original de síntesis que permite obtener recubrimientos con propiedades fototérmicas significativas, alta resistencia química y mecánica y propiedades antibacterianas. A su vez, se generaliza el comportamiento fototérmico observado previamente a otros sistemas de NPs de Ag con un recubrimiento y tamaño diferente. Los resultados obtenidos en esta tesis sientan las bases para el diseño de materiales con respuesta fototérmica en el rango visible (dispersiones, sustratos sólidos simples o con estructuras jerárquicas) y para la modificación de dicha respuesta en función del tipo y estado de agregación de las nanoestructuras utilizadas.

Abstract

The main goal of this thesis is to evaluate the potentiality of using organization and assembly strategies of metal nanostructures as tools for the development of materials with specific functionalities and technological applications. We more specifically aim to study the capacity and versatility of different inclusion and assembly techniques in the synthesis of materials with the ability of being remotely heated through the activation of the photothermal effect. Firstly, Ag NPs coated with carboxylate groups were synthesized and their aggregates formed by pH adjustment in water dispersion. The aggregation process and the morphological and optical absorption properties of these NPs dispersions were investigated.

In a second part, the photothermal behavior of the aqueous dispersions was evaluated and related with the aggregation process. Due to the potential application of these particles in the design of new functional materials, the effects of including these NPs in solid substrates were explored. The photothermal response of model solid substrates loaded with the functionalized NPs (agar, filter paper) was also determined. In order to assess the use of non-specific radiation for thermal activation of these materials, the efficiency of the photothermal response was determined for wavelengths far from the peak of the surface plasmon resonance band of the NPs.

In a third part of the work, two-dimensional platforms with aligned channels were synthesized using a cryo-photopolymerization technique. 2D scaffolds loaded with NPs were remotely activated by irradiation and their thermal response evaluated. The results showed that these platforms are promising materials for sophisticated applications like e.g., the development of microfluidic devices.

Finally, hybrid films based on the combination of Ag NPs and an organic substrate were prepared. An original synthetic route was proposed to obtain coatings with relevant photothermal properties, high chemical and mechanical resistance and antibacterial activity. This part of the work extends the previous analysis of the photothermal behavior to new systems formed by a hybrid matrix and particles with different size and coating.

The results of this thesis constitute an important step towards the rational design of photothermal-responsive materials with activity in the visible range of the spectrum (dispersions, simple solid substrates or materials with hierarchical structures), and for the modulation of this thermal response through changes in the type and state of aggregation of the nanostructures.