



UNIVERSIDAD MICHOACANA
DE
SAN NICOLÁS DE HIDALGO



INSTITUTO DE INVESTIGACION EN METALÚRGIA Y MATERIALES

**PROGRAMA DE DOCTORADO EN CIENCIAS EN METALURGIA Y CIENCIAS DE
LOS MATERIALES**

SÍNTESIS VERDE DE NANOPARTÍCULAS MONOMETÁLICAS (Au, Ag);
BIMETÁLICAS (Au-Pt, Au-Pd, Ag-Pt, Ag-Pd) Y SU DECORACIÓN EN NTC
PARA EVALUACIÓN DE SU ACTIVIDAD CATALÍTICA

Tesis que para obtener el grado de:

Doctor en Ciencias en Metalurgia y Ciencias de los Materiales

Presenta:

M. en C. FABIAN MARES BRIONES

Director de tesis

DR. GERARDO A. ROSAS TREJO

Co-director

Dr. RODRIGO ESPARZA MUÑOZ

Morelia, Michoacán, México; Agosto del 2019

DEDICATORIA

A mis padres y hermanos, por su inconmensurable apoyo durante este viaje, por brindarme consejo y siempre creer en mí. Este triunfo es compartido. ¡Gracias!

A mi novia Mercedes, que siempre me apoya y alienta para seguir adelante, un motivo más para dar el siguiente paso.

A mis compañeros del grupo de investigación. Gracias por hacer el tiempo más agradable.

A mis amigos cercanos, por todas las rizas y tiempo compartido.

A todas las personas que de alguna manera contribuyeron a este logro.

AGRADECIMENTOS

Al Dr. Gerardo Antonio Rosas Trejo, por la confianza y el apoyo brindado durante mi formación académica. Por ser un excelente asesor y brindarme de sus conocimientos.

Al Dr. Rodrigo Esparza Muñoz, por su co-asesoría, su buena disposición y aporte al desarrollo de este trabajo de investigación.

Al comité tutorial, por sus observaciones y consejos durante los seminarios de investigación, fueron un pilar en el desarrollo de este trabajo.

Al Instituto de Investigación en Metalurgia y Materiales, por el acceso a sus instalaciones para el desarrollo de la experimentación.

A la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, por abrir sus puertas y permitir mi crecimiento, tanto profesional como personal.

Al CONACyT por el apoyo otorgado para la culminación en tiempo y forma de la presente investigación.

ÍNDICE GENERAL.

ÍNDICE DE FIGURAS.....	iv
ÍNDICE DE TABLAS.....	x
LISTA DE ABREVIATURAS	xi
<i>Símbolos y fórmulas químicas</i>	xii
<i>Unidades</i>	xii
CAPITULO I. INTRODUCCIÓN.....	1
1.1 Justificación	2
1.2 Objetivo	3
1.2.1 <i>Objetivos particulares</i>	3
1.3 Hipótesis	4
CAPITULO II. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA.....	5
2.1 Clasificación de los nanomateriales	5
2.2 Nanopartículas metálicas	5
2.2.1 <i>Propiedades físicas y químicas de las nanopartículas</i>	6
2.2.1.1 <i>Propiedades ópticas</i>	6
2.2.1.2 <i>Propiedades catalíticas</i>	7
2.2.1.3 <i>Propiedades foto-catalíticas</i>	9
2.3 Métodos de síntesis de nanopartículas	10
2.3.1 <i>Síntesis química de nanopartículas</i>	12
2.3.1.1 <i>Teoría de la nucleación y crecimiento</i>	12
2.3.1.1.1 <i>Aspectos energéticos</i>	13
2.3.1.2 <i>Gráfica de LaMer</i>	16
2.3.1.3 <i>Agentes reductores y estabilizantes</i>	18
- <i>Estabilización electrostática</i>	19
- <i>Estabilización estérica</i>	20
- <i>Estabilización electroestérica</i>	20
- <i>Estabilización con ligandos</i>	21
2.3.1.4 <i>Factores que influyen en la síntesis química</i>	21
2.3.2 <i>Síntesis ecológica de nanopartículas metálicas</i>	24
2.3.2.1 <i>Síntesis mediante extracto de plantas</i>	25
2.4 Posibles compuestos responsables de la síntesis de nanopartículas empleando plantas	27
2.4.1 <i>Flavonoides</i>	27
2.4.2 <i>Terpenoides</i>	28
2.4.3 <i>Azúcares reductores</i>	29
2.4.4 <i>Proteínas</i>	30
2.5 Mecanismo de reacción en la síntesis de nanopartículas empleando extractos de plantas	30

2.6	Influencia de los factores en la formación de nanopartículas por medio de plantas	34
2.6.1	<i>Efecto del pH</i>	35
2.6.2	<i>Efecto de la temperatura</i>	36
2.6.3	<i>Potencial electroquímico de los iones</i>	36
2.6.4	<i>Influencia del tiempo de reacción</i>	37
2.6.5	<i>Relación extracto de la planta-sal metálica</i>	38
2.7	Estrategias en la síntesis de nanopartículas bimetálicas	39
2.7.1	<i>Método de reducción sucesiva de sales</i>	40
2.7.2	<i>Método de co-reducción</i>	41
2.8	Aplicaciones de las nanopartículas	42
2.8.1	<i>Aplicaciones ópticas</i>	43
2.8.2	<i>Aplicaciones catalíticas</i>	45
2.8.3	<i>Aplicaciones electrónicas</i>	46
2.9	Nanopartículas monometálicas	47
2.9.1	<i>Nanopartículas de plata y oro</i>	47
2.9.2	<i>Nanopartículas platino y paladio</i>	49
2.10	Nanopartículas bimetálicas	53
2.10.1	<i>Nanopartículas núcleo-coraza Ag@Pt</i>	55
2.10.2	<i>Nanopartículas núcleo-coraza Ag@Pd</i>	57
2.10.3	<i>Nanopartículas núcleo-coraza Au@Pd</i>	59
2.10.4	<i>Nanopartículas núcleo-coraza Au@Pt</i>	61
2.11	Decoración de nanotubos de carbono con nanopartículas metálicas	63
CAPÍTULO III. METODOLOGIA EXPERIMENTAL		65
3.1	Selección de plantas	66
3.2	Preparación de extractos	67
3.3	Preparación de las soluciones precursoras	68
3.4	Síntesis de nanopartículas	69
3.5	Decoración de nanotubos de carbono	71
3.6	Recuperación de las nanopartículas	72
3.7	Propiedades catalíticas	72
3.8	Técnicas de caracterización	72
3.8.1	<i>Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR)</i>	73
3.8.2	<i>Espectroscopía de absorción Ultra-violeta-visible (UV-Vis)</i>	73
3.8.3	<i>Difracción de rayos-X (DRX)</i>	73
3.8.4	<i>Microscopía electrónica de barrido (MEB)</i>	74
3.8.5	<i>Microscopía electrónica de transmisión (MET)</i>	74
CAPÍTULO IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN		75
4.1	Síntesis de nanopartículas monometálicas	75
4.1.1	<i>Síntesis de nanopartículas de Ag</i>	75

4.1.2	<i>Síntesis de nanopartículas de Au</i>	84
4.2	Síntesis de nanopartículas bimetálicas	91
4.2.1	<i>Nanopartículas Ag@Pt</i>	91
4.2.2	<i>Nanopartículas Ag@Pd</i>	99
4.2.3	<i>Nanopartículas Au@Pt</i>	108
4.2.4	<i>Nanopartículas Au@Pd</i>	119
4.3	Mecanismo de Reducción de iones metálicos a partir del extracto acuoso de <i>S. Molle</i>	127
4.4	Decoración de NTC	131
4.4.1	<i>NTC empleados para la decoración</i>	131
4.5	Funcionalización con NPs monometálicas	134
4.5.1	<i>Nanopartículas de Pt</i>	134
4.5.2	<i>Nanopartículas de Pd</i>	139
4.6	Funcionalización con NPs bimetálicas	143
4.6.1	<i>Nanopartículas Ag@Pt</i>	143
4.6.2	<i>Nanopartículas Ag@Pd</i>	148
4.6.3	<i>Nanopartículas Au@Pt</i>	153
4.6.4	<i>Nanopartículas Au@Pd</i>	157
4.7	Evaluación de las propiedades catalíticas de los nanocompuestos NTC/Me y NTC/Me@Me	161
4.7.1	<i>Degradación de colorantes con diversas NPs</i>	161
CAPITULO V. CONCLUSIONES		170
TRABAJO FUTURO		173
REFERENCIAS		174
ANEXOS		199

ÍNDICE DE FIGURAS.

Figura 2.1 Imagen representativa de los niveles de energía en átomos, nanopartículas metálicas y metal a granel [26].	7
Figura 2.2 Mecanismo de reacción para dos especies en presencia de un catalizador.	8
Figura 2.3 Diagrama de la clasificación de los diferentes métodos de síntesis desde un enfoque de arriba-abajo y de abajo-arriba.	10
Figura 2.4 Métodos de síntesis de nanopartículas por métodos de arriba hacia abajo.	11
Figura 2.5 Métodos de síntesis de nanopartículas por métodos de abajo hacia arriba.	11
Figura 2.6 Cambio en la Energía libre volumétrica, $\Delta\mu_v$, Energía superficial, $\Delta\mu_s$ y Energía libre total, ΔG , en función del radio del núcleo.	15
Figura 2.7 Grafica de LaMer en donde se observa la formación de núcleos y crecimiento de los mismos en función de la concentración precursora.	17
Figura 2.8 Representación gráfica de la estabilización electrostática de nanopartículas metálicas.	20
Figura 2.9 Representación gráfica de la estabilización estérica de nanopartículas metálicas.	20
Figura 2.10 Representación gráfica de la estabilización electroestérica de nanopartículas metálicas.	21
Figura 2.11 Representación gráfica de la estabilización de nanopartículas metálicas mediante ligandos.	21
Figura 2.12 Grafica representativa de la energía de activación requerida para el avance de una reacción en ausencia y presencia de un catalizador.	23
Figura 2.13 Esquema del mecanismo de síntesis y estabilización de nanopartículas metálicas mediante el empleo de extractos de plantas.	25
Figura 2.14 Espectros FT-IR de apiina pura (a), nanopartículas de plata (b) y nanopartículas de oro [72].	28
Figura 2.15 Principales metabolitos presentes en las plantas involucrados en la síntesis de nanopartículas metálicas: A - terpenoides (eugenol); B, C - flavonoides (luteolina, quercetina); D - una hexosa reductora con la forma de cadena abierta; E, F - aminoácidos (E) triptófano y (F) tirosina [81].	31
Figura 2.16 Posible reacción de reducción entre tirosina y los iones de paladio [85].	32
Figura 2.17 Fórmulas estructurales del hidrato de rutina (izquierda) y β -D-glucosa (derecha) [86].	33
Figura 2.18 Micrografías por MET (a) Campo claro, (b) alta resolución, y (c) patrón SAED [86].	33
Figura 2.19 Posible mecanismo de síntesis de AuNPs a partir del extracto de <i>pueraria lobata</i> [87].	34
Figura 2.20 Efecto del tiempo reacción en la síntesis de NPs 5, 15, 30 min, 1, 2, 3, 4 h. (a) AgNPs y (b) AuNPs [102].	37
Figura 2.21 Micrografías de MET que ilustran la formación de nanopartículas de oro obtenidas a diferentes concentraciones de extracto de alcanfor (a) - (e) 0,1 g, (f) 0,5 g, biomasa a 50 ml, 1 mM acuoso [103].	38
Figura 2.22 (A) Espectros de absorción UV-Vis- de nanopartículas de oro sintetizadas con extracto de Aloe Vera a) 5, 7.5, 8, 9 y 25 h de reacción, (B) diferentes cantidades de extracto 0.5, 1, 1.5, 2, 3 y 4 mL [64].	39

Figura 2.23	Esquema de la formación de nanopartículas bimetálicas por el método de reducción sucesiva de sales.	41
Figura 2.24	Esquema de la formación de nanopartículas bimetálicas por el método de co-reducción de sales.	42
Figura 2.25	Esquema de las aplicaciones de las nanopartículas metálicas en diferentes áreas.	43
Figura 2.26	Aplicaciones ópticas de las nanopartículas metálicas.	44
Figura 2.27	Caracterización de nanopartículas de Au por diferentes técnicas: a, b) imágenes de transmisión y sus respectivos histogramas, c) análisis por DLS y d) patrón de DRX [131].	48
Figura 2.28	Imágenes obtenidas por microscopía electrónica de transmisión donde se aprecian las NPs de: A) Ag y B) Au [131].	48
Figura 2.29	Micrografías de MET representativas de las NPs de Pt en sus diferentes formas: a) poliédrica 3 nm b) cúbicas truncadas 5 nm y c) cúbicas 7 nm [153].	51
Figura 2.30	Micrografías de MET y distribuciones de forma predominantemente a) tetraédrica, b) cúbico y c) cuasi esférica [154].	52
Figura 2.31	Imagen de la planta de <i>Hippophae rhamnoides Linn</i> donde se aprecian sus hojas y fruto.	53
Figura 2.32	Espectros UV-Vis de nanopartículas plata-platino (izquierda) y el cambio en la función de absorción máxima en función a la composición (derecha) [169].	55
Figura 2.33	Micrografías electrónicas de transmisión representativas de nanopartículas de plata-platino [169].	55
Figura 2.34	Esquema de preparación del electrodo RGO/Ag@Pt/TiO ₂ [170].	56
Figura 2.35	Mapeo químico por EDX de la estructura dendrítica Ag@Pt (A) y su distribución de elementos (B) Ag y (C) Pt [170].	57
Figura 2.36	Patrones de DRX (a) NPs de Ag, Pd, mezcla de Ag/Pd, así como nanopartículas de Ag/Pd (1/1); (b) Nanopartículas de Ag/Pd en diferentes fracciones molares [174]. .	58
Figura 2.37	Nanoplaquetas de Ag y nanoplaquetas AgPd obtenidos mediante nucleación controlada y crecimiento por difusión en soluciones ácidas [175].	58
Figura 2.38	Imágenes donde se aprecian dos técnicas de caracterización para las NPs tipo núcleo-coraza de Au-Pd a) Espectros de UV-Vis y b) patrones de DRX [176].	60
Figura 2.39	Imágenes de MET donde se observan nanopartículas bimetálicas tipo núcleo-coraza de Au-Pd acompañadas de: a) histograma y b) patrón de difracción de electrones [177].	60
Figura 2.40	Espectros de absorción UV-Vis de los nanocoloides Au-Pt preparados usando AG como reductor y estabilizante en diferentes relaciones de radio: a) 9: 1, b) 1: 1 y c) 1: 9 [178].	61
Figura 2.41	Espectros UV-Vis de la síntesis de nanopartículas bimetálicas Au-Pt en función del tiempo [179].	62
Figura 2.42	Patrón de DRX donde se presentan los picos característicos de las nanopartículas bimetálicas Au-Pt indexados con los elementos puros del Au y el Pt [179].	63
Figura 3.1	Diagrama de flujo de la experimentación llevada a cabo.	65
Figura 3.2	<i>Schinus molle</i> L. rama con hojas y frutos; flores masculinas y femeninas.	66
Figura 3.3	Imagen donde se describe de manera general la preparación de un extracto acuoso a partir de plantas.	67

Figura 3.4 Imagen representativa del mecanismo de síntesis en dos pasos de nanopartículas bimetálicas núcleo-coraza.....	70
Figura 4.1 Espectros de UV-Vis de las reacciones de síntesis a diferentes relaciones de volumen EP/SP empleando una solución de AgNO ₃ (1mM) y extracto de hojas y tallo de <i>S. Molle</i>	76
Figura 4.2 Espectros de UV-Vis de las reacciones de síntesis de AgNPs empleando una relación EP/SP 2:1 a diferentes concentraciones molares de AgNO ₃ (1, 3, 5 y 7 mM) mediante el uso de extracto de hojas y tallo de <i>S. Molle</i>	77
Figura 4.3 Espectros de UV-Vis de las reacciones de síntesis de AgNPs empleando una relación EP/SP 2:1 y 3 mM de AgNO ₃ , registrados en función del tiempo mediante el uso de extracto de hojas y tallo de <i>S. Molle</i>	78
Figura 4.4 Patrón de difracción de rayos-X en donde las fases indexadas corresponden a la plata pura y a minerales proveniente de los compuestos orgánicos.....	79
Figura 4.5 Micrografías electrónicas de barrido con su respectivo análisis químico empleando un extracto acuoso de hojas y tallo de <i>S. Molle</i> , para una condición de síntesis 2:1 EP/SP AgNO ₃ (3mM).....	81
Figura 4.6 Micrografía electrónica de barrido con su respectivo obtenida por SEI para una condición de síntesis 2:1 EP/SP AgNO ₃ (3mM).....	81
Figura 4.7 Micrografías obtenidas por MET de las muestras obtenidas a diferentes condiciones de síntesis EP/SP-3mM a) 3-1, b) 1-1 y c) 2-1.....	82
Figura 4.8 Nanopartículas de plata obtenidas por HR-MET en las cuales se percibe una alta resolución lineal.....	83
Figura 4.9 Espectros de FT-IR del extracto de <i>S. Molle</i> y las nanopartículas de Ag bioreducidas.....	84
Figura 4.10 Espectros UV-Vis de las nanopartículas de oro bioreducidas a diferentes relaciones volumétricas EP/SP.....	85
Figura 4.11 MEB de nanopartículas de oro obtenidas utilizando extracto de <i>S. Molle</i> a diferentes EP/SP 3:1, 2:1, 1:1, 1:2 y 1:3 (a-e).....	86
Figura 4.12 Micrografías de MEB de nanopartículas de oro obtenidas a una relación 1:1 de EP/SP y su correspondiente análisis EDS (a-c).....	88
Figura 4.13 Micrografías de MET de campo claro y campo oscuro de las AuNPs obtenidas para una relación 1:1 de EP/SP y su correspondiente distribución de tamaño de partícula (a, b), imágenes MET y MEB de nanopartículas individuales con diferentes formas (c-h).....	89
Figura 4. 14 (a) Patrón DRX de nanopartículas de Au sintetizadas. (b-c) Micrografías HR-MET de AuNPs individuales y su correspondiente patrón FFT.....	89
Figura 4.15 Espectro FT-IR de la planta de <i>S. Molle</i> , extracto acuoso y AuNPs bioreducidas...	90
Figura 4.16 Espectros UV-Vis de los coloides de Ag en función de la proporción de volumen EP/SP (a) 1-1 y (b) 2-1, (c) y (d) muestran los espectros de las Ag@PtNPs sintetizadas a partir de las dos condiciones de síntesis de AgNPs de las subsecciones (a) y (b).....	92
Figura 4.17 Patrones de DRX de (a) AgNPs y (b) Ag@PtNPs sintetizadas con extracto de hoja de <i>S. Molle</i>	93

Figura 4.18 (a)-(b) Imágenes MEB de Ag@PtNPs obtenidas con extracto de <i>S. Molle</i> a una relación 4-1 AgNPs/H ₂ PtCl ₆ . (c) Análisis EDS de las Ag@PtNPs y (d)-(e) mapeo químico de Ag@PtNPs bioreducidas.	95
Figura 4.19 Micrografías de MET que muestran la morfología y el tamaño de las NPs (a)-(b) semillas de Ag. (c)-(f) Ag@PtNPs dendríticas. (g) Imagen HR-MET de Ag@PtNPs.	96
Figura 4.20 Espectros FT-IR de Ag@PtNPs, AgNPs y extracto de planta.....	98
Figura 4.21 Espectros UV-Vis de las reacciones de síntesis de AgNPs a diferentes relaciones de EP/SP 2:1 y 1:1, empleando una solución de AgNO ₃ (3mM) y extracto de <i>S. Molle</i>	100
Figura 4.22 Espectros de UV-Vis de las reacciones de síntesis correspondientes a las nanopartículas bimetálicas Ag@Pd a una relaciones de volumen 4-1 de AgNPs/K ₂ PdCl ₄ monitoreados a diferentes tiempos de reacción a) 15 min, b) 24 h. y c) 48 h.	101
Figura 4.23 Patrones de difracción obtenido a partir de la muestra correspondiente a la síntesis de NPs monometálicas de Ag y bimetálicas Ag@Pd, obtenida a una condición de síntesis 4-1 de AgNPs/K ₂ PdCl ₄ (1mM).	102
Figura 4.24 Micrografías electrónicas de barrido con su respectivo análisis químico de la muestra correspondiente a la síntesis de Ag@PdNPs obtenida a una condición de síntesis 4-1 de AgNPs/K ₂ PdCl ₄ (1mM).	104
Figura 4.25 Mapeo químico obtenido mediante MEB correspondiente a las nanopartículas bimetálicas Ag@Pd.	105
Figura 4.26 (a-c) Micrografías de MET obtenidas por la técnica de contraste por campo claro de las nanopartículas bimetálicas sintetizadas a una relación de volumen 4-1 de AgNPs/K ₂ PdCl ₄ (1mM).	107
Figura 4.27 (a-b) Imágenes de MET donde se muestran nanopartículas bimetálicas de Ag@Pd en las cuales se logra apreciar la alta resolución y sus respectivos FFT.	107
Figura 4.28 Espectro FT-IR correspondiente a la síntesis de Ag@PdNPs empleando el extracto de <i>S. Molle</i>	108
Figura 4.29 Espectro UV-Vis de AuNPs biosintetizadas mediante el extracto de <i>S. Molle</i>	109
Figura 4.30 Espectros UV-Vis de NPs de Au y Au@Pt obtenidas para diferentes relaciones molares a un tiempo de reacción de 5 min.	110
Figura 4.31 Espectros UV-Vis de las AuNPs y Au@PtNPs obtenidas para diferentes relaciones molares a un tiempo de reacción de 30 min.	111
Figura 4.32 Espectros UV-Vis obtenidos de las AuNPs y Au@PtNPs obtenidas para diferentes relaciones molares a un tiempo de reacción de 1 h.	112
Figura 4.33 Patrones de DRX de AuNPs y Au@PtNPs obtenidas mediante síntesis ecológica.	113
Figura 4.34 Micrografías MEB tomadas a diferentes ampliaciones de la muestra obtenida a una relación AuNPs/SP-1mM de 2-1 y su EDS característico.	115
Figura 4.35 Micrografías MEB obtenidas a altas ampliaciones de la muestra obtenida a una relación AuNPs/SP-1mM de 2-1.	116
Figura 4.36 Mapeo químico elemental de las nanopartículas bimetálicas Au@Pt biosintetizadas.	117
Figura 4.37 Espectros FT-IR correspondientes a la síntesis de Au@PtNPs biosintetizadas y al extracto de <i>S. Molle</i>	118
Figura 4.38 Extracto acuoso de <i>S. Molle</i> y tubo falcón con nanopartículas de Au biosintetizadas.	119

Figura 4.39 Espectros UV-Vis de AuNPs y Au@PdNPs obtenidas para diferentes relaciones molares a un tiempo de reacción de 5 min.	120
Figura 4.40 Espectros UV-Vis de AuNPs y Au@PdNPs obtenidas para diferentes relaciones molares a un tiempo de reacción de 30 min.	121
Figura 4.41 Espectros UV-Vis de AuNPs y Au@PdNPs obtenidas para diferentes relaciones molares a un tiempo de reacción de 1 h.....	122
Figura 4.42 Polvos obtenidos a partir de las NPs de Au@Pd para su caracterización por DRX.	122
Figura 4.43 Patrones de DRX de las AuNPs y Au@PtNPs obtenidas mediante síntesis ecológica.	123
Figura 4.44 Micrografías de MEB obtenidas a diferentes ampliaciones de NPs Au@Pd obtenidas a una relación AuNPs/SP-1mM y una relación 2-1.	125
Figura 4.45 Análisis químico EDS de las nanopartículas bimetálicas Au@Pd sintetizadas con extracto de <i>S. Molle</i>	126
Figura 4.46 Mapeo químico elemental de las nanopartículas bimetálicas Au@Pt biosintetizadas con extracto de <i>S. Molle</i>	126
Figura 4.47 Espectros FT-IR correspondientes a la síntesis de Au@PdNPs y al extracto de <i>S. Molle</i>	127
Figura 4. 48 Monoterpenos presentes en la composición química del <i>S. Molle</i> y su respectivo modelado 3D.....	129
Figura 4.49 Posible mecanismo de síntesis a partir de las moléculas α -Felandreno y β -Felandreno	130
Figura 4.50 Posible mecanismo de síntesis a partir de las moléculas α -Pineno y β -Pineno.	130
Figura 4.51 Patrón de DRX de los NTC sintetizados [231].	131
Figura 4.52 Micrografías MEB de los NTC sintetizados: (a) baja y (b) alta magnificación; (c) análisis químico por EDS mostrando la presencia de elementos C, Fe y O [231]. .	132
Figura 4.53 Patrón de DRX de los NTC después del tratamiento de purificación con ácidos [231].	133
Figura 4.54 (a-b) Micrografía de MEB y análisis EDS de los NTC antes del tratamiento con ácidos; (c-d) imagen MEB de los NTC después de la purificación con su correspondiente espectro EDS [231].	134
Figura 4.55 Espectros UV-Vis de los NTC y NTC/Pt a diferentes concentraciones mM.	135
Figura 4.56 Micrografías de MEB obtenidas a diferentes ampliaciones de la muestra NTC/Pt 0.75mM.....	136
Figura 4.57 Micrografías de MET obtenidas a diferentes ampliaciones de la muestra NTC/Pt 0.75mM por las técnicas de campo claro y campo oscuro.	137
Figura 4.58 Micrografía HR-MET de un NTC decorado con nanopartículas de Pt y su correspondiente FFT.	138
Figura 4.59 Espectros de UV-Vis de los NTC y NTC/Pt a diferentes concentraciones de sal precursora 0.25, 0.50 y 0.75 mM.....	140
Figura 4.60 Micrografías de MEB obtenidas a diferentes ampliaciones de la muestra EP-NTC/Pt-0.75mM.....	141
Figura 4.61 Micrografías de MET obtenidas a diferentes ampliaciones de la muestra EP-NTC/Pd-0.75mM por las técnicas de campo claro y campo oscuro.....	142
Figura 4.62 Micrografías de MET obtenidas a diferentes ampliaciones de la muestra EP-NTC/Pd-0.75mM por las técnicas de campo claro y campo oscuro.....	143

Figura 4.63 Espectros UV-Vis de los NTC/Ag y NTC/Ag@Pt a diferentes concentraciones molares de H ₂ PtCl ₆	145
Figura 4.64 Micrografías de MEB tomadas a diferentes ampliaciones de la muestra correspondiente a los NTC decorados con NPs Ag@Pt en una condición de 0.50 mM.....	146
Figura 4.65 Imágenes de MET de la decoración de NTC con NPs Ag@Pt obtenidas por las técnicas de campo claro y campo oscuro.....	147
Figura 4.66 (a-b) Imágenes HR-MET de la decoración de NTC/Ag@PtNPs ilustrando zonas con distancias interplanares correspondientes al grafito (002), y al Pt (111) y (200). ...	148
Figura 4.67 Espectros UV-Vis de los NTC/Ag y NTC/Ag@Pd a diferentes concentraciones molares de K ₂ PdCl ₄	149
Figura 4.68 Imágenes de MEB obtenidas de la muestra NT/Ag@Pd-0.75mM a diferentes ampliaciones.....	150
Figura 4.69 Micrográficas de MET de la decoración de NTC con NPs Ag@Pd obtenidas por las técnicas de campo claro y campo oscuro.....	151
Figura 4.70 Imagen de HR-MET de la decoración de NTC/Ag@PdNPs ilustrando zonas con distancias interplanares correspondientes al grafito (002), y al Pd (111).....	152
Figura 4.71 Espectros UV-Vis de los NTC/Au y NTC/Au@Pt a diferentes concentraciones molares de H ₂ PtCl ₆ : 0.25, 0.50 y 0.75mM.....	154
Figura 4.72 Imágenes obtenidas por MEB de los NTC/Au@Pt sintetizados a una concentración de sal precursora de 0.75 mM.....	155
Figura 4.73 Micrográficas de MET de la decoración de NTC con NPs Au@Pt obtenidas por la técnica de campo a diferentes magnificaciones.....	156
Figura 4.74 Imagen de HR-MET de la decoración de NTC/Au@Pt ilustrando zonas con distancias interplanares correspondientes al grafito (002), y al Pt (111).....	157
Figura 4.75 Espectros UV-Vis de los NTC/Au y NTC/Au@Pd a diferentes concentraciones molares de K ₂ PdCl ₄ : 0.25, 0.50 y 0.75mM.....	158
Figura 4.76 Imágenes obtenidas por MEB de los NTC/Au@Pd sintetizados a una concentración de sal precursora de 0.75 mM.....	159
Figura 4.77 Micrográficas de MET de la decoración de NTC con NPs Au@Pd obtenidas por la técnica de campo y campo oscuro a diferentes magnificaciones.....	160
Figura 4.78 Imagen de HR-MET de la decoración de NTC/Au@Pd ilustrando zonas con distancias interplanares correspondientes al grafito (002), y al Pd (111).....	160
Figura 4.79 Espectros UV-Vis de la degradación de colorantes con NTC/Pt y NTC/Pd: (a-b) AM con Pt y Pd, (c-d) RoB con Pt y Pd y (e-f) IC con Pt y Pd.....	163
Figura 4.80 Espectros UV-Vis de la degradación de colorantes con NTC/Ag@Pt y NTC/Ag@Pd: (a-b) AM con Pt y Pd, (c-d) RoB con Pt y Pd y (e-f) IC con Pt y Pd.....	166
Figura 4.81 Espectros UV-Vis de la degradación de colorantes con NTC/Ag@Pt y NTC/Ag@Pd: (a-b) AM con Pt y Pd, (c-d) RoB con Pt y Pd y (e-f) IC con Pt y Pd.....	167

ÍNDICE DE TABLAS.

Tabla 2.1 Síntesis de NPs metálicas de Ag y Au mediante extractos de plantas reportados en la literatura.	26
Tabla 2.2 Propiedades fisicoquímicas de diferentes metales individuales [106-108].	40
Tabla 2.3 Trabajos relacionados a la síntesis ecológica de nanopartículas monometálicas de Ag y Au recientemente reportados.	49
Tabla 2.4 Condensado de los trabajos relacionados a la síntesis ecológica de nanopartículas monometálicas Pd y Pt reportados recientemente.	50
Tabla 2.5. Nanopartículas bimetálicas tipo núcleo-coraza y aleaciones de metales de transición reportadas en la literatura.	54
Tabla 2.6 Trabajos relacionados a la decoración de nanotubos de carbono con nanopartículas metálicas.	64
Tabla 3.1 Parámetros considerados para la preparación de extractos acuosos en donde se varía la temperatura, tiempo y peso de las plantas.	68
Tabla 3.2 Sales metálicas precursoras y su peso en gramos para preparar diferentes concentraciones molares de las mismas.	68
Tabla 3.3 Variables consideradas para la síntesis de nanopartículas monometálicas.	70
Tabla 3.4 Parámetros considerados para la síntesis de nanopartículas bimetálicas.	70
Tabla 4.1 Principales componente presentes en el <i>Schinus Molle</i> L.	128
Tabla 4.2 Información básica de los colorantes AM, RoB e IC.	162
Tabla 4.3 Condesado de los valores de absorbancia: máximos, mínimos y porcentaje de remoción de los colorantes AM, RoB e IC, empleando NTC con NPs de Pt y Pd.	164
Tabla 4.4 Condesado de los valores de absorbancia: máximos, mínimos y porcentaje de remoción de los colorantes AM, RoB e IC, empleando NTC con NPs de Ag@Pt y Ag@Pd.	166
Tabla 4.5 Condesado de los valores de absorbancia: máximos, mínimos y porcentaje de remoción de los colorantes AM, RoB e IC, empleando NTC con NPs de Au@Pt y Au@Pd.	168

LISTA DE ABREVIATURAS

NPs	Nanopartículas
AgNPs	Nanopartículas de plata
AuNPs	Nanopartículas de oro
Ag@PtNPs	Nanopartículas Bimetálicas Núcleo Ag – Coraza Pt
Ag@PdNPs	Nanopartículas Bimetálicas Núcleo Ag – Coraza Pd
Au@PtNPs	Nanopartículas Bimetálicas Núcleo Au – Coraza Pt
Ag@PdNPs	Nanopartículas Bimetálicas Núcleo Au – Coraza Pd
DRX	Difracción de Rayos X
MEB	Microscopía Electrónica de Barrido
MET	Microscopía Electrónica de Transmisión
SPR	Resonancia de Plasmón Superficial
EP	Extracto de Planta
SP	Sal Precursora
<i>S. Molle</i>	<i>Schinus Molle</i> L
AM	Azul de metileno
RoB	Rodamina B
IC	Índigo Carmín

Símbolos y fórmulas químicas.

Ag: plata

AgNO₃: nitrato de plata

Au: oro

HAuCl₄: ácido cloro-áurico

NaBH₄: boro-hidruro de sodio

Pd: paladio

K₂PdCl₄: tetra-cloropaladato de potasio

Pt: platino

H₂PtCl₆: ácido cloro-platínico

Unidades.

°C: grados centígrados

µm: micrómetros

g: gramos

h: horas

keV: kilo-electrón Volts

nm: nanómetros

min: minutos

mL: mili-litros

mM: mili-molar

RPM: revoluciones por minuto

u.a.: unidades arbitrarias

RESUMEN.

Los avances recientes en la síntesis de nanopartículas de metales de transición han generado un interés creciente debido a sus propiedades inusuales y posibles aplicaciones en diferentes campos. Sin embargo, su preparación química por métodos convencionales implica el uso de sustancias tóxicas y subproductos perjudiciales para el medio ambiente, lo que limita sus aplicaciones. Por otro lado, los métodos de síntesis libres de agentes tóxicos, ecológicos y de bajo costo conducen al uso de organismos vivos como las plantas medicinales.

El proyecto de investigación actual se centra en el estudio de la síntesis, caracterización y evaluación de las propiedades catalíticas de las nanopartículas bimetálicas de metales de transición (Ag, Au, Pt y Pd), a través de un enfoque ecológico.

Para la preparación de las nanopartículas bimetálicas se siguió una estrategia de dos pasos. El primer paso consistió en la síntesis de NPs monometálicas de Ag y Au, que se realizó mezclando el extracto acuoso de hojas de *Schinus molle* L. con las sales precursoras de AgNO_3 y HAuCl_4 . Además, se variaron las diferentes concentraciones molares según la proporción de extracto de planta/sal precursora (EP/SP). Los productos derivados de la síntesis fueron caracterizados por espectroscopía ultravioleta-visible (UV-Vis), difracción de rayos X (DRX), espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR), microscopía electrónica de barrido (MEB) y microscopía electrónica de transmisión (MET).

Los espectros UV-Vis mostraron bandas de absorción típicas de AgNPs y AuNPs con diferentes intensidades dependiendo de la relación EP/SP que indica cambios en su tamaño y forma. Los patrones DRX demostraron que los núcleos de Ag^0 y Au^0 tienen una estructura cúbica centrada en las caras fcc.

Los análisis MEB y MET mostraron la naturaleza morfológica de las nanopartículas. Se descubrió que los AgNPs tenían una morfología quasisférica con un rango de tamaño de 5 a 40 nm. Del mismo modo, las AuNPs mostraron múltiples morfologías con la mayoría de ellas icosaédricas. Además, un aumento en la concentración de SP aumenta el radio de los productos. Del mismo modo, para un aumento en el EP, se reduce el tamaño final de los NPs. La espectroscopía FT-IR

mostró que los grupos funcionales de compuestos fenólicos son responsables de la bioreducción química de los NPs monometálicos.

En un segundo paso, se agregaron varias concentraciones de sales de H_2PtCl_6 y K_2PdCl_4 para formar una cubierta de platino y paladio, respectivamente sobre las semillas de Ag y Au sintetizadas previamente, logrando las siguientes configuraciones: Ag@Pt, Ag@Pd, Au@Pt y Au@Pd, sin más adición de extracto vegetal. Las nanopartículas bimetálicas fueron caracterizadas por microscopía electrónica, DRX y diferentes técnicas de espectroscopía.

Los espectros UV-Vis mostraron que la banda de absorción típica de AgNPs y AuNPs disminuye con la adición de los precursores H_2PtCl_6 y K_2PdCl_4 , respectivamente, lo que indica la formación de una cubierta sobre las nanopartículas monometálicas. Los patrones DRX mostraron que las NPs bimetálicas tienen una estructura cúbica centrada en las caras con una preferencia de sus reflexiones hacia las posiciones ideales del elemento que forma la coraza.

Los análisis MEB y MET indicaron que la mayoría de las partículas obtenidas con corazas de Pt tienen una morfología tipo dendrítico irregular con tamaños de partículas inferiores a 100 nm, mientras que las partículas con corazas de Pd, forman coberturas homogéneas con tamaños dentro del rango nanométrico. La espectroscopía FT-IR determinó que los grupos funcionales de compuestos fenólicos son responsables de la bioreducción química de las sales precursoras para la formación de corazas, los cuales están presentes en el extracto de *S. Molle*.

La metodología experimental desarrollada para obtener nanopartículas bimetálicas se aplicó en la decoración de NTC con NPs para formar nanocompuestos, que se caracterizaron por técnicas de UV-Vis y microscopía electrónica. Los resultados relacionados con la adhesión, distribución, tamaño y forma de los NPs sobre la superficie de los NTC determinaron la idoneidad de los procesos de funcionalización de nanotubos.

Finalmente, todas las muestras derivadas de la funcionalización de los NTC se evaluaron de acuerdo con su capacidad para degradar diversos colorantes orgánicos como el azul de metileno, la rodamina B y el índigo carmín. La técnica de espectroscopía UV-Vis analizó la eliminación del colorante en función del tiempo (cinética de degradación).

Palabras Clave: Nanopartículas Bimetálicas; Metales de Transición; Síntesis Verde; *Schinus Molle* L; Actividad Catalítica.

ABSTRACT.

Recent advances in the synthesis of transition metal nanoparticles have generated a growing interest due to their unusual properties and possible applications in different fields. However, their chemical preparation by conventional methods involves the use of toxic substances and by-products harmful to the environment, limiting their applications. On the other hand, synthesis methods free of toxic, ecological, and low-cost agents lead to the use of living organisms such as medicinal plants.

The current research project focuses on the study of the synthesis, characterization, and evaluation of the catalytic properties of bimetallic transition metal nanoparticles (Ag, Au, Pt, and Pd), through an ecological approach.

For the preparation of bimetallic nanoparticles a two-step strategy was followed. The first step consisted of the synthesis of Ag and Au nanoparticles, which was done by mixing the aqueous leaf extract of *Schinus molle* L. with the precursor salts of AgNO_3 and HAuCl_4 . Moreover, different molar concentrations were tested varying the rate EP/SP (extract of plant/salt precursor). The products derived from the synthesis were characterized by ultraviolet-visible spectroscopy (UV-Vis), X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM).

The UV-Vis spectra showed absorption bands typical of AgNPs and AuNPs with different intensities depending on the EP/SP ratio indicating changes in their size and shape. XRD patterns proved that the nuclei of Ag^0 and Au^0 have a cubic structure centered on the faces fcc.

The SEM and TEM analyzes showed the morphological nature of the nanoparticles. AgNPs showed a quasispheric morphology with a size range from 5 to 40 nm. Similarly, AuNPs showed multiple icosahedral morphologies. Besides, an increase in the concentration of the SP increases the radius of the products; nevertheless, an increase in the EP reduces the final size of the NPs. On the other hand, FT-IR spectroscopy showed that the phenolic compounds functional groups are responsible for the chemical bioreduction of the monometallic NPs.

In a second step, several concentrations of H_2PtCl_6 and K_2PdCl_4 salts were added to grow up the platinum and palladium shell, on the previously synthesized Ag and Au seeds, achieving the

following configurations: Ag@Pt, Ag@Pd, Au@Pt and Au@Pd, without further addition of plant extract. The bimetallic nanoparticles were characterized by electron microscopy, XRD, and different spectroscopies techniques.

UV-vis spectra showed that the typical absorption band of AgNPs and AuNPs decreases with the addition of H₂PtCl₆ and K₂PdCl₄ precursors, respectively, indicating the formation of a shell on the monometallic nanoparticles. XRD patterns showed that bimetallic NPs have a cubic structure centered on the faces with a preference of their reflections towards the ideal positions of the element that forms the shell.

The SEM and TEM analyses indicated that most of the particles obtained with Pt shells have an irregular dendritic type morphology with particle sizes below 100 nm, while particles with Pd shells form homogeneous coverages with sizes within the nanometric range. FT-IR spectroscopy results show that the phenolic compounds functional groups are responsible for the chemical bioreduction of precursor salts for nuclei formation, present with the *S. Molle* extract.

The experimental methodology developed to obtain bimetallic nanoparticles was applied in the CNT nanoparticles decoration to form nanocomposites, which were characterized by UV-Vis and electron microscopy techniques. The results related to the adhesion, distribution, size, and shape of the NPs on the CNT surface, determined the nanotube functionalization processes suitability.

Finally, all specimens derived from the functionalization of the CNT were evaluated according to their ability to degrade various organic dyes such as methylene blue, rhodamine B, and indigo carmine. UV-Vis spectroscopy technique analyzed the dye removal as a function of time (degradation kinetics).

Keywords: Bimetallic nanoparticles; Transition Metals; Green Synthesis; *Schinus Molle* L; Catalytic Activity.

CAPITULO I. INTRODUCCIÓN.

Los recientes avances en la investigación de nanopartículas (NPs) metálicas han generado un creciente interés debido a sus propiedades únicas y posibles aplicaciones en diferentes campos [1, 2]. Las propiedades fisicoquímicas de las NPs están sujetas a su composición química, tamaño, distribución de tamaño, forma y estructura. Las NPs de metales de transición, tales como las de Pt, Pd, Au y Ag, muestran las actividades catalíticas más altas [3]. Destacando el Pt sobre los demás elementos, aunque es escaso y caro, lo que disminuye sus posibles aplicaciones [4].

Por otro lado, las nanopartículas bimetálicas se han convertido en una alternativa interesante para su implementación en aplicaciones catalíticas debido a sus múltiples características brindadas por los efectos sinérgicos entre sus componentes. En particular, se tiene un singular interés en la formación de estructuras bimetálicas del tipo núcleo-coraza, ya que se mejoran significativamente las propiedades de las nanopartículas. Investigaciones anteriores documentaron bien la mejora de las propiedades catalíticas en una distribución de tipo núcleo-coraza compuesta de metales preciosos. La configuración tipo núcleo-coraza proporciona funcionalidades adicionales debido a las nuevas interfaces activas entre el núcleo y la coraza. Es posible obtener una mejora del efecto catalítico del metal más activo (coraza) utilizando el metal menos activo (núcleo) como base. Mediante la implementación de sistemas núcleo-coraza, se espera que la densidad electrónica aumente la capacidad en la movilidad de los electrones conduciendo a la mejora de la transferencia de electrones y por lo tanto mejore el desempeño catalítico de los elementos, además de la ventaja de representar un menor costo de síntesis [5, 6].

En particular, las nanopartículas bimetálicas de metales de transición (Ag, Au, Pd y Pt) se han convertido en candidatos prometedores debido a sus excelentes propiedades, que aumentan su uso en campos como la medicina, la farmacéutica y la electrónica [7, 8]. Muchos estudios se centran en medir la cinética de la reacción y determinar la selectividad cuando se usan NPs como catalizadores en las reacciones de oxidación; Esto tiene aplicación en el desarrollo de celdas de combustible que funcionan en base a la generación de hidrógeno a través de reacciones de oxidación de CO [9, 10].

Según varios trabajos, los sistemas bimetálicos en una configuración núcleo-coraza se pueden obtener en diferentes formas ya sea dendrítica o polinuclear, esféricas o irregulares, dependiendo de los surfactantes utilizados durante el proceso de reducción y estabilización. Por otro lado, los

crecimientos dendríticos afectan las propiedades catalíticas de las partículas bimetálicas de manera positiva en comparación con las contrapartes monometálicas, lo que mejora significativamente el área de superficie expuesta y, por lo tanto, los puntos activos para la transferencia de electrones en reacciones redox [11, 12].

La síntesis de nanopartículas bimetálicas por métodos de reducción química tradicionales a veces implica el uso de sustancias tóxicas y subproductos que son perjudiciales para el medio ambiente, lo que restringe sus aplicaciones potenciales [13].

Los procesos de síntesis verde libres de agentes tóxicos, ecológicos conduce al uso de la biodiversidad natural de las plantas medicinales [14-16].

Además, la síntesis biológica se puede aplicar para producir grandes cantidades de nanopartículas, con un control de tamaño y morfología comparativamente buenos [17]. Así, en este estudio, mostramos los resultados obtenidos en la novedosa preparación ecológica de nanopartículas bimetálicas en una configuración tipo núcleo-coraza empleando el extracto acuoso de hojas de *Schinus molle* L. Esta planta contiene diferentes flavonoides, terpenoides y taninos [18], que son sustancias que posiblemente pueden actuar como agentes reductores y estabilizantes.

1.1 Justificación.

Las nanopartículas metálicas de elementos de transición tienen una gran variedad de aplicaciones en el área de la catálisis debido a su gran desempeño como catalizadores en diferentes reacciones oxido-reducción, sin embargo, el envenenamiento del Pt y Pd por especies intermedias quimisorbidas durante los procesos de descomposición afectan la vida útil y actividad del catalizador. Además, el Pt y Pd son elementos muy efectivos como catalizadores aunque hay poca disponibilidad en la tierra por lo que son caros.

Debido a lo anterior, la implementación de núcleos de Ag y Au en la síntesis de nanopartículas bimetálicas base Pt y Pd ofrece un doble beneficio, el de la reducción de la cantidad de metal noble utilizado y el incremento en la vida útil del catalizador debido a una sinergia entre el núcleo y la coraza combinando la actividad catalítica de la coraza y la resistencia al envenenamiento del núcleo. Por otra parte, los métodos de síntesis hasta ahora empleados, requieren materiales costosos y tóxicos al medio ambiente, los cuales limitan en gran medida la aplicación de las nanopartículas

en diversas áreas. Por lo tanto, existe un gran interés en métodos de síntesis de nanopartículas empleando materiales orgánicos, los cuales sean económicos, no tóxicos y cuyos subproductos sean amigables con el medio ambiente.

El presente trabajo, pretende la síntesis de nanopartículas de plata y oro las cuales puedan ser aplicadas en el campo de la catálisis, específicamente que actúen como núcleo para la síntesis de nanopartículas bimetálicas de metales transición (Pt, Pd), los cuales son comúnmente utilizados en diferentes reacciones de catalíticas y representan uno de los componentes de mayor costo. La implementación de nanopartículas con una configuración tipo núcleo-coraza permitirá reducir el costo y cuantía de los catalizadores empleados comúnmente, para lo cual se emplearán sustancias orgánicas, como agentes reductores y estabilizadores de las sales precursoras, provenientes de extractos acuosos de *S. molle* el cual contiene compuestos que pueden funcionar para la síntesis de nanopartículas metálicas.

1.2 Objetivo.

Sintetizar estructuras tipo núcleo-coraza: Ag@Pt, Ag@Pd, Au@Pt y Au@Pd, empleando el extracto acuoso de *Schinus molle* L. (*S. Molle*), mediante nucleación homogénea y su nucleación heterogénea sobre nanotubos de carbono NTC, para disminuir la cantidad de metal noble y evaluar su actividad catalítica en la reducción de colorantes orgánicos.

1.2.1 Objetivos particulares.

- 1) Sintetizar y caracterizar nanopartículas monometálicas de oro y plata por medio de soluciones acuosas de las sales metálicas y extracto de *Schinus molle* L.
- 2) Sintetizar nanopartículas bimetálicas tipo núcleo-coraza: Ag@Pt, Ag@Pd, Au@Pt y Au@Pd.
- 3) Caracterizar los productos por técnicas de espectroscopia: UV-Vis, IR; de microscopía: MEB, MET y DRX, para determinar su estructura, tamaño, morfología, distribución, composición y concentración.
- 4) Evaluar y determinar la influencia de factores durante la reacción de síntesis, tales como la concentración del extracto y sal metálica.

- 5) Emplear las nanopartículas monometálicas y bimetálicas en la decoración de nanotubos de carbono.
- 6) Evaluar la actividad fotocatalítica de las nanopartículas monometálicas, bimetálicas y nanotubos decorados en la degradación de colorantes orgánicos: Azul de metileno, rodamina B e índigo carmín.

1.3 Hipótesis.

Los potenciales de reducción sinérgicos del extracto incluyendo diferentes flavonoides, terpenoides y taninos presentes en las hojas y tallos del *S. Molle*, permitirá reducir las sales de plata y oro, para producir nanopartículas monodispersas para sus potenciales aplicaciones como agentes de nucleación heterogénea, en la síntesis de nanopartículas bimetálicas tipo núcleo-coraza de los metales de transición Pd y Pt sin afectar su actividad catalítica.

CAPITULO II. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA.

2.1 Clasificación de los nanomateriales.

La síntesis de nanomateriales es actualmente una de las ramas más activas dentro de la nanociencia. La definición de nanomateriales engloba aquellos en los que al menos una de sus dimensiones se encuentra en el rango nanométrico, es decir, entre 1 y 100 nanómetros. La cualidad más importante y sorprendente de estos materiales es el desarrollo de importantes propiedades dependientes de su tamaño y sus dimensiones. Una de las clasificaciones propuestas más acertada para los nanomateriales los divide en base a sus dimensiones de alguno de sus componentes. Se establecen así cuatro categorías: 0D, 1D, 2D y 3D, indicándose con esta nomenclatura cuántas de las dimensiones de la nanoestructura superan el rango nanométrico. Así, y según la definición de nanomateriales dada con anterioridad, no se deberían incluir en la categoría de nanoestructuras los materiales llamados 3D, ya que todas sus dimensiones serán mayores de 100 nm. Sin embargo, se consideran materiales nanoestructurados 3D a aquellos en los que se utilizan nanoestructuras (0D, 1D o 2D) como bloques de construcción, replicándose en las 3 direcciones del espacio de forma ordenada.

2.2 Nanopartículas metálicas.

Una nanopartícula es una partícula nanoscópica con todas sus dimensiones inferiores a 100 nm y se puede definir como una entidad cero-dimensional. Las nanopartículas son de gran interés científico ya que cierran la brecha entre los materiales a granel y las estructuras atómicas o moleculares. El material a granel tiene propiedades físicas constantes independientes de su tamaño, pero en la nanoescala a menudo este no es el caso y sus propiedades estarán determinadas principalmente por la alta relación volumen/área-superficial y su morfología, por lo que dependen enormemente de su tamaño, forma y composición [19, 20]. Desde hace varios años hasta la fecha grandes avances se han logrado en el conocimiento de las nanopartículas metálicas. Se han desarrollado diversos métodos de síntesis químicos y físicos con la finalidad de poder diseñar sus

dimensiones, forma, composición y superficie y así como controlar su comportamiento frente a diversos estímulos externos. Uno de parámetros importantes de las nanopartículas metálicas es el comportamiento óptico que presentan, el cual está relacionado a los plasmones de superficie (SRP), definidos como oscilaciones colectivas de los electrones libres en la banda de conducción brindando diferentes coloraciones a las dispersiones que las contienen [21, 22]. Evidenciando de esta manera la obtención de nanopartículas en suspensión durante las reacciones de síntesis.

2.2.1 Propiedades físicas y químicas de las nanopartículas.

La respuesta de las nanopartículas a diferentes estímulos externos depende no solo por la porción de átomos en la superficie, sino también por su orientación cristalográfica [23]. Las múltiples aplicaciones de las nanopartículas en la actualidad dependen en gran medida de su composición, tamaño, forma, naturaleza del estabilizante y las propiedades que presentan en función de estas. Una gran cantidad de trabajos de investigación han sido realizados sobre los efectos del tamaño de la partícula y la influencia en sus propiedades.

Un ejemplo típico, es el efecto del límite cuántico en metales de tamaño pequeño de cristal y semiconductores [34]. El cambio de los niveles de energía de los electrones como una función del tamaño de la partícula da un aumento en la emisión de fotones con longitudes de ondas extraordinarias, potencialmente usadas para optoelectrónica.

2.2.1.1 Propiedades ópticas.

Las propiedades ópticas de las nanopartículas de los metales nobles se basan en la oscilación colectiva de electrones de conducción libres como resultado de su interacción con la radiación electromagnética. El campo eléctrico de la radiación electromagnética induce la formación de un dipolo en la nanopartícula creándose una fuerza restauradora en la nanopartícula que intenta compensar ese efecto, resultando en una longitud de onda de resonancia que confiere el color característico a las disoluciones coloidales de nanopartículas de metales nobles [24, 25].

Las aplicaciones potenciales de estos sistemas se asocian principalmente con la dependencia inusual del tamaño de partícula con las propiedades ópticas y electrónicas. Por ejemplo, las nanopartículas de oro menores a 5 nm de diámetro no muestran ninguna absorción de plasmones, pero las nanopartículas de oro de 5-50 nm muestran una aguda banda de absorción en el región de 520 a 530 nm. Como las partículas aumentan de tamaño, la banda de absorción se amplía comprendiendo el rango visible [26]. En la Figura 2.1 se presenta un esquema donde se observa la diferencia que presentan los átomos, nanopartículas y el metal a granel con respecto a la densidad de los estados electrónicos y la susceptibilidad a estímulos externos para pasar de un estado basal a uno de mayor excitación.

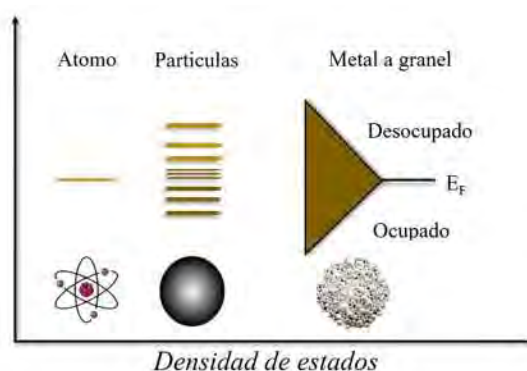


Figura 2.1 Imagen representativa de los niveles de energía en átomos, nanopartículas metálicas y metal a granel [26].

2.2.1.2 Propiedades catalíticas.

Las reacciones catalíticas se pueden clasificar en homogéneas, enzimáticas y heterogéneas. En la catálisis heterogénea la reacción tiene lugar en presencia de catalizadores sólidos, mientras que reactivos y productos se encuentran en fase líquida o gaseosa. La mayoría de los catalizadores heterogéneos son metales, óxidos metálicos o ácidos. Los catalizadores metálicos más usuales son Fe, Co, Ni, Pt, Pd, Cr, Mn, W, Ag, Au y Cu. Generalmente metales de transición con orbitales d parcialmente desocupados [27].

La catálisis por nanopartículas de metales de transición depende de la morfología de estas, sobre todo de su superficie expuesta, la cual está compuesta usualmente de planos de índice bajo favorecidos termodinámicamente [28]. La gran área de superficie que presentan las nanopartículas mejora el contacto entre los reactivos y el catalizador dramáticamente e imitan los catalizadores homogéneos. Sin embargo, su insolubilidad en disolventes de reacción los hace fácilmente separable de la mezcla de reacción como los catalizadores heterogéneos, que a su vez hace que la etapa de aislamiento del producto se realice sin esfuerzo. Además, la actividad y selectividad del nano-catalizador pueden ser manipuladas mediante la adaptación de las propiedades físicas, como el tamaño, forma, composición, morfología y su química [29].

El mecanismo de la catálisis heterogénea en reacciones en fase fluida catalizada por sólidos considera cinco etapas elementales:

1. Difusión de los reactivos hacia la superficie.
2. Quimiadsorción de al menos uno de los reactivos sobre la superficie.
3. Reacción química entre los reactivos adsorbidos (adsorbatos) o entre un reactivo adsorbido y moléculas en fase fluida que chocan contra la superficie.
4. Desorción de los productos de reacción de la superficie.
5. Difusión de los productos hacia la fase fluida.

En la Figura 2.2 se presenta el mecanismo general de la catálisis heterogénea para dos especies en reacción donde se consideran las 5 etapas elementales.

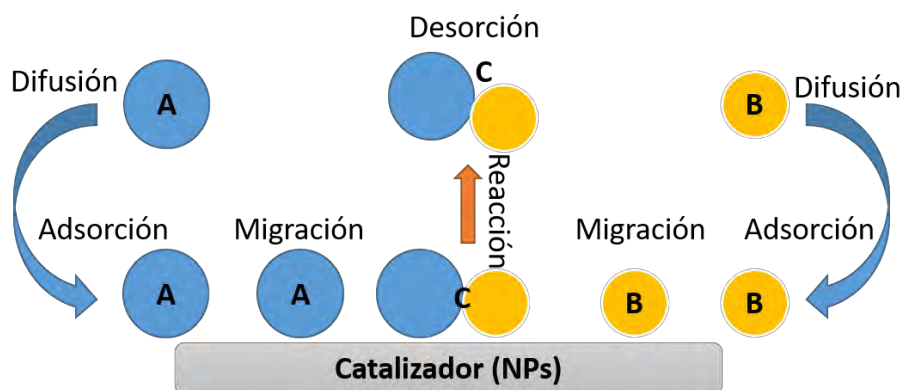


Figura 2.2 Mecanismo de reacción para dos especies en presencia de un catalizador.

2.2.1.3 Propiedades foto-catalíticas.

Las nanopartículas basadas en metales nobles poseen la capacidad de absorber la luz visible debido a la resonancia de plasmones de superficie localizada. Por lo tanto, las nanopartículas metálicas (mono y multimetálicas) combinadas podrían utilizar la interacción de la nanoestructura con la luz a través de una excitación del SPR. Además, las nanopartículas de metales nobles depositadas en semiconductores tienen altas barreras de Schottky y por lo tanto, actúan como trampa de electrones, facilitando y promoviendo el proceso de transferencia electrónica [30]. Por lo tanto, las nanopartículas bimetálicas podrían mejorar la actividad fotocatalítica tanto bajo la luz UV como la visible. En general, existen muchos procesos fotocatalíticos típicos tales como la división del agua, la degradación de contaminantes, las transformaciones orgánicas y reducción de CO₂ para la generación de combustibles. El rendimiento fotocatalítico de las nanopartículas metálicas depende en gran medida de su estructura óptica y electrónica, propiedades morfológicas, cristalinidad, tamaño (nano), y química de su superficie.

La eficiencia global de los diversos procesos fotocatalíticos se puede describir de la siguiente manera:

$$\eta_c = \eta_{abs} \times \eta_{cs} \times \eta_{cmt} \times \eta_{cu}$$

Donde η_c es la eficiencia de conversión de la energía solar, η_{abs} es la eficiencia de absorción de la luz, η_{cs} es la eficiencia de excitación/separación de la carga, η_{cmt} es la eficiencia de transporte y migración de la carga, y η_{cu} es la eficiencia de uso de la carga para las reacciones de fotocatalisis.

Entre los diferentes parámetros de eficiencia, la alta eficiencia de separación de carga (η_{cs} y η_{cmt}) y la eficiencia de la reacción catalítica de superficie (relacionada con η_{cu}) son los factores clave que determinan la eficiencia general de los procesos fotocatalíticos [31]. Por otro lado, para abordar el problema de la vida útil del catalizador, una estrategia eficiente es cargar co-catalizadores capaces de acelerar la cinética de la reacción superficial y minimizar el envenenamiento de los mismos. Varios co-catalizadores, incluyendo metales nobles y metales abundantes en la tierra, se han desarrollado para mejorar la evolución de la actividad fotocatalítica [32].

2.3 Métodos de síntesis de nanopartículas.

Los métodos para la fabricación de nanopartículas generalmente pueden implicar ya sea un enfoque de "arriba hacia abajo" o un enfoque de "abajo hacia arriba" [33]. En la Figura 2.3 se presenta un esquema de las diferentes técnicas de cada uno de los enfoques antes mencionados.

En la síntesis de arriba hacia abajo (Top Down) se producen nanopartículas por reducción de tamaño de un material de partida adecuado (Figura 2.4) [34]. La reducción de tamaño se logra mediante diferentes tratamientos físicos y químicos. Los métodos de producción por reducción de tamaño introducen imperfecciones en la estructura de la superficie del producto y esta es una de las principales limitaciones debido a que la química de la superficie y las otras propiedades físicas de nanopartículas son altamente dependientes de la estructura superficial [20].

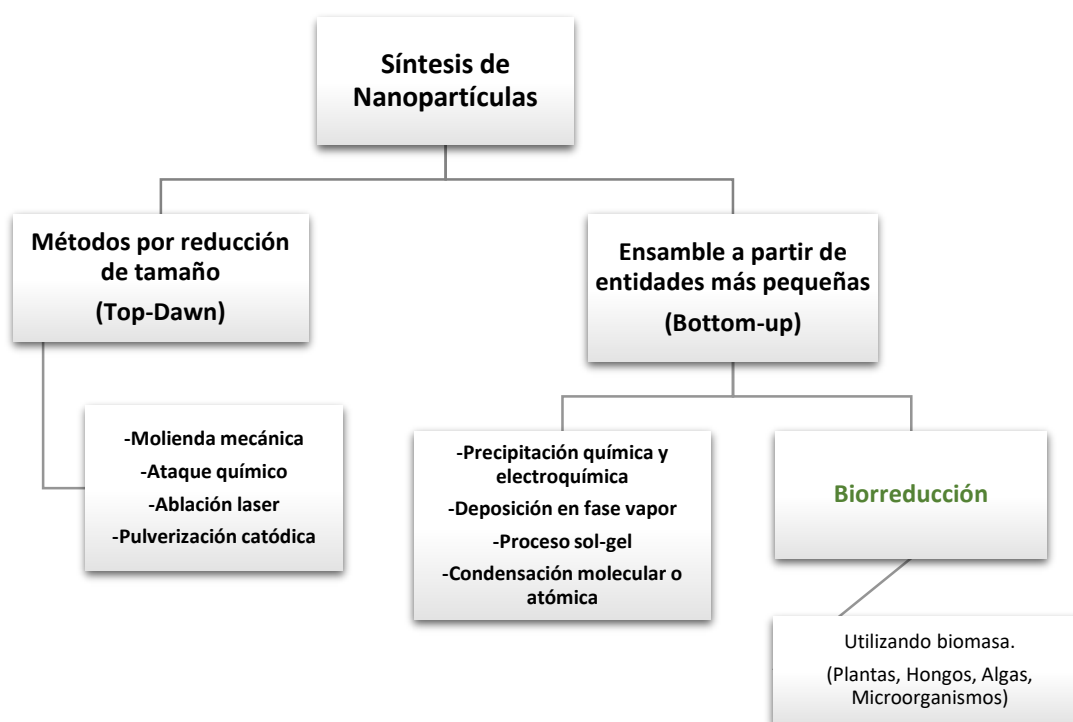


Figura 2.3 Diagrama de la clasificación de los diferentes métodos de síntesis desde un enfoque de arriba-abajo y de abajo-arriba.

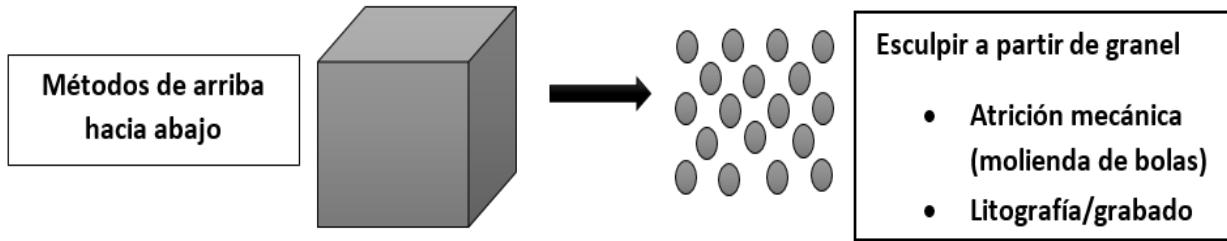


Figura 2.4 Métodos de síntesis de nanopartículas por métodos de arriba hacia abajo.

En la síntesis de abajo hacia arriba (Bottom Up), las nanopartículas se construyen a partir de entidades de menor tamaño, por ejemplo al unirse átomos, moléculas y partículas más pequeñas [35]. En la síntesis de abajo hacia arriba, primero se forman los bloques de construcción nanoestructurados y a partir del montaje de estos se forman la partícula final [20]. La síntesis de abajo hacia arriba se basa principalmente en química y métodos biológicos de producción. El mecanismo probable de síntesis de nanopartículas por el enfoque de abajo hacia arriba se muestra en la Figura. 2.5.

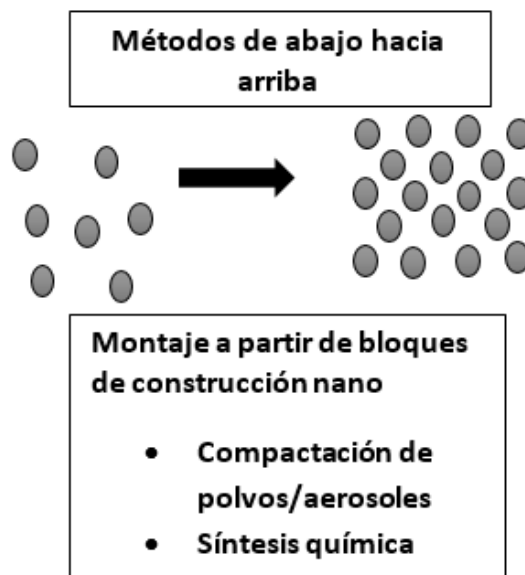


Figura 2.5 Métodos de síntesis de nanopartículas por métodos de abajo hacia arriba.

2.3.1 Síntesis química de nanopartículas.

En general, la síntesis de nanopartículas metálicas en disolución se lleva a cabo mediante el empleo de los siguientes componentes: i) precursor metálico; ii) agente reductor, iii) agente estabilizante. El mecanismo de formación de las disoluciones coloidales a partir de la reducción de iones de sales metálicas consta de dos etapas diferentes: nucleación y crecimiento. El proceso de nucleación requiere una alta energía de activación mientras el proceso de crecimiento requiere una baja energía de activación. El tamaño y la forma de las nanopartículas dependerá de las velocidades relativas de estos procesos que pueden ser controladas a través de la modificación de los parámetros de reacción (concentración, temperatura, pH, poder reductor, etc.) [36].

La reducción química de sales de metales ha llegado a ser la síntesis más común en el campo de la obtención de nanopartículas debido a que es una de las técnicas más ampliamente usadas para generar suspensiones coloidales, por sus ventajas tales como el empleo de precursores comerciales, el uso de un medio acuoso o alcohólico y por qué permite trabajar en condiciones de temperatura y presión ambiente [37].

2.3.1.1 Teoría de la nucleación y crecimiento.

La teoría clásica de la nucleación considera la formación de pequeños núcleos estables por medio de los cuales los átomos en fase líquida se unen y crecen en grupo [38]. En la actualidad, la teoría clásica de nucleación y crecimiento se basa en una parte estática y otra dinámica. En la primera, los cambios de energía libre se asocian con la formación de un clúster, (Teoría de Gibbs) [39]. En la parte dinámica, se analiza la cinética de la decadencia de la solución, la cual se describe como una distribución dada de microclusters sin interacción mutua en términos del tiempo de evolución, (Teoría de Volmer y Weber). Las limitaciones de esta teoría se encuentran en la consideración de la forma y composición química del núcleo, así como la energía interfacial de la intercara de la matriz nueva. La nucleación puede ser homogénea o heterogénea. La nucleación homogénea se produce en sistemas puros y la nucleación heterogénea en agentes ajenos a la matriz.

La nucleación característica en la síntesis de nanopartículas monometálicas es de tipo homogénea debido a que los núcleos son formados a partir de la matriz que contiene la sal precursora y no requieren de algún agente nucleante o impureza externa para alcanzar el radio crítico. Para la formación de nanopartículas por nucleación homogénea se debe generar la sobresaturación de especies en crecimiento. Esto puede conseguirse por diferentes medios, bien mediante una reducción de la temperatura en una disolución saturada en equilibrio o generando una sobresaturación ya sea a través de reacciones químicas “in situ” que transformen reactivos altamente solubles en otros menos solubles o por la implementación de un ion común para lograr la sobresaturación. A través de la nucleación homogénea, se pueden sintetizar nanopartículas en medio líquido, gas y sólido aunque los fundamentos de la nucleación y el crecimiento son esencialmente los mismos [40].

2.3.1.1.1 Aspectos energéticos.

Cuando la concentración de un soluto en un disolvente dado excede su solubilidad o cuando su temperatura desciende por debajo del punto de transición de fase, aparece una nueva fase. Un ejemplo concreto de este tipo de procesos es el caso de la nucleación homogénea de una fase sólida desde una disolución sobresaturada. Desde el punto de vista termodinámico puede afirmarse que una disolución sobresaturada posee una elevada energía libre de Gibbs. La energía global del sistema puede disminuir por la formación de una fase sólida manteniéndose la concentración de equilibrio en la disolución. El cambio en el potencial químico posee dos contribuciones, un término volumétrico debido al crecimiento de la fase sólida y que supone una estabilización en la medida en que disminuye la cantidad de soluto sobresaturado y un término superficial que cuantifica el efecto de crear nueva superficie y que tiene un efecto desestabilizador. Consideremos ambos separadamente. El cambio en la energía libre de Gibbs por unidad de volumen de fase sólida, ΔG_v , depende de la concentración del soluto [40]:

$$\Delta G_v = \frac{KT}{\Omega} \ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = -\frac{KT}{\Omega} \ln(1 + \sigma) \quad \text{Ecc. (1)}$$

Donde C es la concentración del soluto, C_0 la concentración de equilibrio o solubilidad, k la constante de Boltzmann, T la temperatura, Ω el volumen atómico y σ la sobresaturación, definida por $(C-C_0)/C_0$. Si no hay sobresaturación (esto es, $\sigma = 0$), ΔG_v es cero y no se produce nucleación. Cuando $C > C_0$, $\Delta G_v < 0$ y la nucleación se produce espontáneamente. Asumiendo un núcleo esférico de radio r , el cambio en la energía libre de Gibbs o energía volumétrica, $\Delta\mu_v$, puede describirse:

$$\Delta\mu_v = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r^3 \cdot \Delta G_v \quad \text{Ecc. (2)}$$

Por otra parte, la formación de la nueva fase supone un incremento en la energía superficial del sistema, dado por:

$$\Delta\mu_s = 4 \cdot \pi \cdot r^2 \cdot \gamma \quad \text{Ecc. (3)}$$

Así, el cambio global asociado a la formación de núcleos viene dado por:

$$\Delta G = \Delta\mu_v + \Delta\mu_s = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r^3 \cdot \Delta G_v + 4 \cdot \pi \cdot r^2 \cdot \gamma \quad \text{Ecc. (4)}$$

En la Figura 2.6 se puede observar que los núcleos que se formen deberán exceder un tamaño crítico de radio, r^* , que viene dado por:

$$r^* = -2 \cdot \frac{\gamma}{\Delta G_v} \quad \text{Ecc. (5)}$$

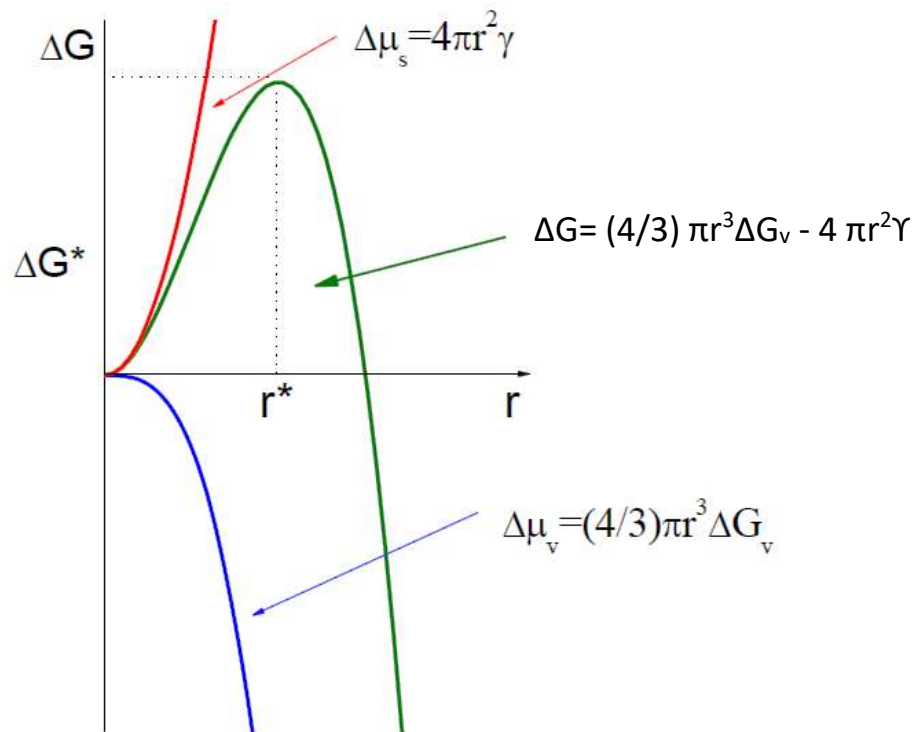


Figura 2.6 Cambio en la Energía libre volumétrica, $\Delta\mu_v$, Energía superficial, $\Delta\mu_s$ y Energía libre total, ΔG , en función del radio del núcleo.

Por lo tanto los núcleos menores que r^* se disolverán para disminuir la energía libre global (la relación superficie/volumen a esos valores de tamaño es demasiado elevada como para hacer estable la formación de los núcleos). Por el contrario, los núcleos mayores que r^* serán estables y continuarán creciendo. En la síntesis de nanopartículas mediante nucleación desde disoluciones sobresaturadas, el tamaño crítico r^* representa, por tanto, el límite de tamaño inferior que puede alcanzarse. Para reducir el tamaño y la energía críticos, es necesario aumentar ΔG_v y disminuir la energía superficial de la nueva fase, γ [40].

En cuanto a la síntesis de nanopartículas con una distribución de tamaños uniforme (monodispersidad), conviene que todos los núcleos se formen al mismo tiempo. En este caso, todos los núcleos tendrán probablemente el mismo o similar tamaño, puesto que se habrán formado bajo las mismas condiciones. Además, todos los núcleos tendrán el mismo crecimiento subsiguiente [40].

El proceso de crecimiento de los núcleos involucra múltiples etapas, siendo las principales:

- (i) La generación de las especies de crecimiento.
- (ii) La difusión de dichas especies desde el seno de la disolución hasta la superficie en crecimiento.
- (iii) Su adsorción sobre la superficie en crecimiento.
- (iv) El crecimiento superficial a través de la incorporación irreversible de tales especies sobre la superficie del sólido.

Estos pasos pueden agruparse en dos: la “difusión”, que supone el abastecimiento de la superficie en crecimiento y que incluye las etapas de generación, difusión y adsorción y la incorporación de las especies de crecimiento adsorbidas sobre la superficie en la estructura sólida y la etapa que se denomina “crecimiento”. Dependiendo de que el crecimiento esté limitado por uno u otro proceso, se obtiene una distribución de tamaños diferente.

2.3.1.2 Gráfica de LaMer.

Como se mencionó anteriormente en una síntesis típica de nanocristales inorgánicos, el compuesto precursor en solución se descompone para generar átomos seguido por la precipitación a partir de átomos disueltos como bloques de construcción para formar los nanocristales. El proceso de precipitación consiste básicamente en un paso de nucleación seguido por etapas de crecimiento de cristales. En general, hay tres tipos de procesos de nucleación: nucleación homogénea, la nucleación heterogénea, y de nucleación secundaria. Para la síntesis de nanocristales coloidales, la nucleación homogénea se produce en ausencia de una interfaz sólida mediante la combinación de moléculas de soluto para producir núcleos. La nucleación homogénea se produce debido que la solución sobresaturada no es estable termodinámicamente y procede la formación de semillas de acuerdo con el modelo LaMer Figura 2.7 [41].

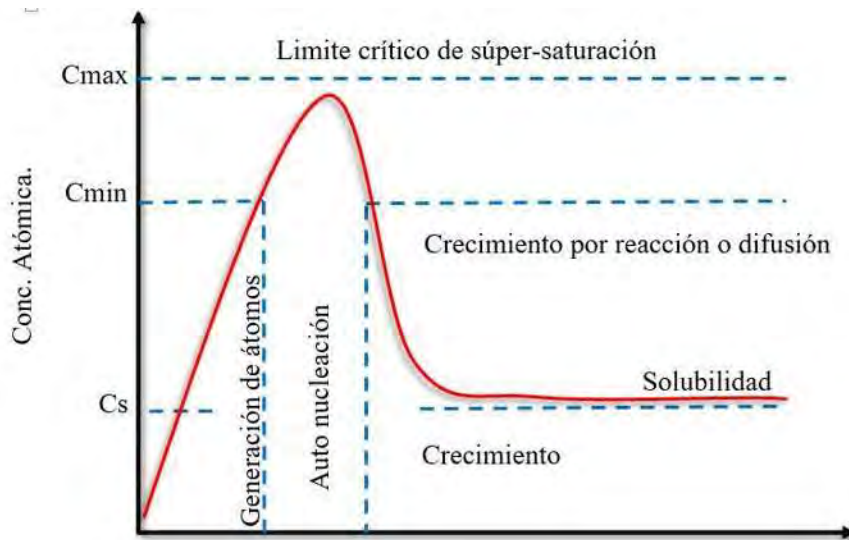


Figura 2.7 Grafica de LaMer en donde se observa la formación de núcleos y crecimiento de los mismos en función de la concentración precursora.

Este mecanismo reportado en la década de los 50 sobre la base del estudio de cristalización de la síntesis de coloides (LaMer y Dinegar 1950) [41, 42]. Según LaMer para el proceso de nucleación de cristales, en el que la concentración de átomos aumenta constantemente con el tiempo, la formación de nanocristales coloidales comprende los tres pasos siguientes:

- (i) Los átomos comienzan a agregarse en los núcleos a través de auto- nucleación cuando el aumento de la concentración de monómero en la solución llega a los niveles de la sobresaturación.
- (ii) Los monómeros continuamente agregados sobre los núcleos o semillas pre-existentes conduce a la disminución gradual en la concentración de monómero. Mientras la concentración de los reactivos se mantiene por debajo del nivel crítico, la nucleación se ve disminuida.
- (iii) Con un suministro continuo de átomos a través de la descomposición precursor en curso, los núcleos se convertirán en nanocristales de tamaño cada vez mayor hasta que se alcance un estado de equilibrio entre los átomos en la superficie del nanocristal y los átomos en la solución.

Después de la formación de núcleos, las etapas de crecimiento posteriores también gobiernan fuertemente la morfología final de los nanocristales. Generalmente, el crecimiento nanocristalino puede ocurrir bajo dos regímenes diferentes, ya sea en un régimen de crecimiento termodinámicamente controlada o cinéticamente controlada. La manipulación de los regímenes de crecimiento termodinámico y cinético es un factor crítico en la determinación de la forma de nanopartículas. Los núcleos pueden tomar una variedad de formas determinadas por los potenciales químicos de las diferentes caras cristalográficas, que son a su vez dependientes en gran medida del medio de reacción tal como temperatura y concentración de soluto. Con la presencia de un agente tensoactivo en la solución, los productos son limitados por moléculas del tensoactivo, resultando en la restricción del crecimiento de partículas, así como la buena dispersión. Para obtener un rendimiento altamente monodisperso de nanocristales, la nucleación debe ocurrir rápidamente y de forma instantánea y el crecimiento lento [41, 42].

2.3.1.3 Agentes reductores y estabilizantes.

Cuando se habla de agentes reductores y estabilizantes dentro de la síntesis química de nanomateriales se menciona de manera inherentemente la velocidad de reacción, control del tamaño y forma. Aunque la velocidad de reacción también es dependiente de un conjunto de variables tales como la temperatura, solvente, concentración, superficie de contacto, etc. El agente reductor tiene una gran influencia en la velocidad de reacción.

En la síntesis de nanopartículas los agentes reductores son un elemento químico que suministra electrones al medio, aumentando su estado de oxidación, es decir oxidándose y la sal disuelta en iones metálicos adquieren los electrones donados es decir se reducen. Los agentes reductores utilizados en la síntesis de nanopartículas metálicas dependerán del tipo de sal que se pretenda reducir. En un caso específico, algunos de los agentes reductores que han sido empleados y reportados son: monóxido de carbono, borohidruro de sodio (NaBH_4), borohidruro de potasio (KBH_4), Citrato de sodio ($\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7$), hidracina (N_2H_4) o alcoholes en reflujo prolongado [37].

En los procesos de estabilización de nanopartículas las sustancias que actúan como estabilizadores controlan tanto la velocidad de reducción de los iones metálicos como el proceso de agregación de los átomos metálicos, la agregación comprende un rango amplio de procesos físicos y químicos incluyendo interacciones de corto y largo alcance como lo son la formación de enlaces químicos, la adsorción y desorción de iones y especies neutras, entre otros [43]. Las nanopartículas metálicas presentan un área superficial muy grande con respecto a su masa por lo que tienen un exceso de energía libre superficial en comparación a su energía de formación haciéndolas termodinámicamente inestables, por lo tanto, deben de ser estabilizadas tanto cinética como termodinámicamente por agentes protectores los cuales son capaces de superar las fuerzas atractivas de Van der Waals que existen entre las partículas a través de fuerzas repulsivas electrostáticas y estéricas determinadas por los iones adsorbidos y los contra-iones asociados. La reducción de esta energía de superficie es importante y se efectúa a través de dos mecanismos: a) sinterización, que es un proceso en el cual las estructuras individuales se funden en una sola y b) Ostwald ripening en donde las estructuras relativamente grandes crecen a expensas de partículas mucho más pequeñas. El crecimiento de partículas se produce generalmente por cualquiera de estos dos efectos, hasta llegar a superficies más estables y que deben ser estabilizadas por agentes adicionales para evitar un crecimiento excesivo de las partículas [44, 45].

La estabilización de las nanopartículas metálicas se puede realizar mediante 4 formas generales [28]:

- ***Estabilización electrostática***

También llamada inorgánica o de carga, se da a través de la adsorción de iones a la superficie metálica electrofílica. Esto conlleva a la formación de una doble capa eléctrica, lo cual determina a su vez una fuerza de repulsión coulombica entre las partículas individuales Figura 2.8.

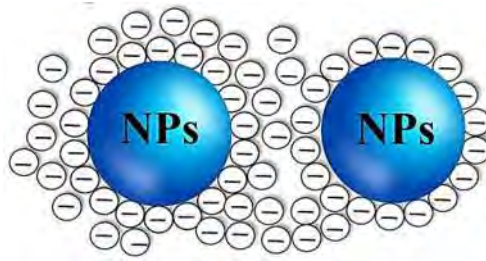


Figura 2.8 Representación gráfica de la estabilización electrostática de nanopartículas metálicas.

- ***Estabilización estérica***

Esta estabilización consiste en rodear los centros metálicos por capas de materiales que son estéricamente voluminosos, tales como polímero y surfactantes. Ellos proveen una barrera estérica que previene el contacto próximo entre los centros metálicos de las partículas ver Figura 2.9.

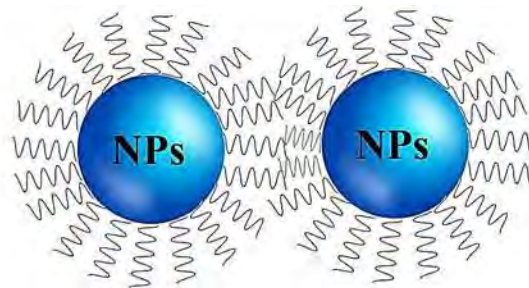


Figura 2.9 Representación gráfica de la estabilización estérica de nanopartículas metálicas.

- ***Estabilización electroestérica***

Se da principalmente por el uso de surfactantes como los haluros de tetraoctilamonio, los cuales se enlazan a la superficie metálica a través de los haluros cargados negativamente. Además, las cadenas alquílicas largas crean una barrera estérica que apantalla al núcleo metálico, en la Figura 2.10 se muestra una imagen donde se representa la estabilización electroestérica de nanopartículas metálicas.

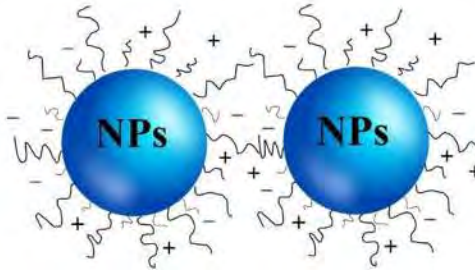


Figura 2.10 Representación gráfica de la estabilización electroestérica de nanopartículas metálicas.

- ***Estabilización con ligandos***

En esta estabilización se utilizan ligandos orgánicos, por lo general portan átomos donadores de P, N y S, como son las fosfinas, aminas, alcanotioles y tioéteres ver Figura 2.11.

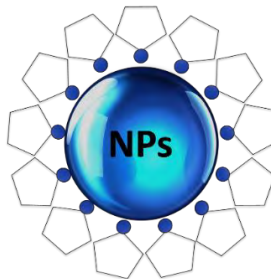


Figura 2.11 Representación gráfica de la estabilización de nanopartículas metálicas mediante ligandos.

2.3.1.4 Factores que influyen en la síntesis química.

Para que se produzca la reacción es necesario que las moléculas de los reactantes choquen entre sí, ya que es la única manera de que puedan intercambiar átomos para dar los productos. Ésta es una condición necesaria pero no suficiente ya que el choque debe darse con una energía mínima para que los enlaces de los reactivos se puedan romper y les permita unirse para formar las moléculas de los reactivos. Si se dan todas las condiciones hablaremos de choque efectivo. Se ha encontrado que la velocidad de una reacción depende de la naturaleza de los reactivos, estado físico, grosor de partícula, la concentración de los reactivos, temperatura y los catalizadores [46].

- **Concentración de los reactivos.**

La teoría cinética química es relativa a la ecuación de velocidad, la velocidad de una reacción química es proporcional a la concentración de uno o de todos los reactivos implicados. Es decir, de forma general se puede decir que a mayor concentración de reactivo mayor será la velocidad de reacción. La ecuación de velocidad para una reacción del tipo $A + B \rightarrow C$ la podemos escribir como:

$$V = k[A]^\alpha[B]^\beta$$

Donde la constante de velocidad k , depende de la temperatura, α y β son exponentes que no coinciden necesariamente con los coeficientes estequiométricos de la reacción general antes considerada.

α : orden o grado de la reacción respecto de A

β : orden o grado de la reacción respecto de B

$\alpha+\beta$: orden o grado total de la reacción

- **Temperatura.**

La relación de la velocidad de reacción con la temperatura viene determinada por la denominada ecuación de Arrhenius. Por norma general, la velocidad de reacción aumenta con la temperatura porque al aumentar incrementa la energía cinética de las moléculas. Con mayor energía cinética, las moléculas se mueven más rápido y chocan con más frecuencia y con más energía.

$$k = A. e^{-Ea/RT}$$

Donde k es la constante de velocidad, A es el denominado factor de frecuencia, E_a es la energía de activación, R la constante de los gases y T la temperatura.

- ***Presencia de catalizadores.***

Los catalizadores son sustancias que aumentan o disminuyen la rapidez de una reacción sin transformarse. La forma de acción de los mismos es modificando el mecanismo de reacción, empleando pasos elementales con mayor o menor energía de activación (Figura 2.12). En ningún caso el catalizador provoca la reacción química y no modifican la entalpía, la entropía o la energía libre de Gibbs de los reactivos. Ya que esto únicamente depende de los reactivos. Los catalizadores se añaden en pequeñas cantidades y son muy específicos; es decir, cada catalizador sirve para unas determinadas reacciones. El catalizador se puede recuperar al final de la reacción, puesto que no es reactivo ni participa en la reacción.

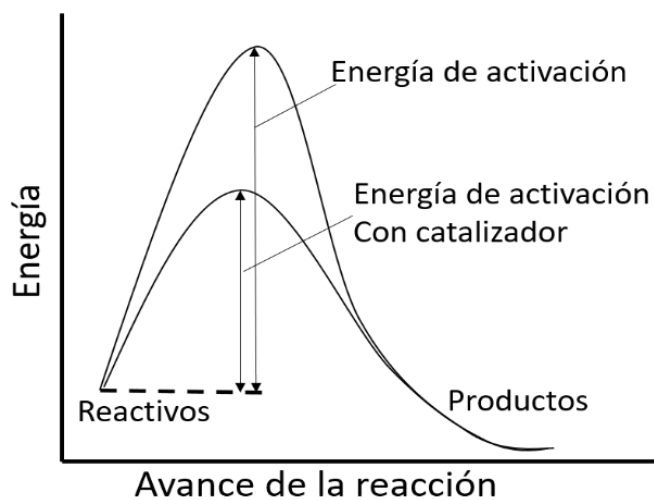


Figura 2.12 Grafica representativa de la energía de activación requerida para el avance de una reacción en ausencia y presencia de un catalizador.

- ***Grado de división, naturaleza y estado de agregación de los reactivos.***

Las condiciones más favorables para que se produzcan choques eficaces entre las sustancias reaccionantes, son aquellas en las que las moléculas se encuentran en estado gaseoso o bien disueltas formando iones. Si consideramos un sistema en el que reaccionan gases, la velocidad aumentará si aumenta la presión. Esto se debe a que un aumento de la presión conllevará un mayor número de moléculas por unidad de volumen (mayor concentración) y por tanto aumentará el

número de choques entre ellas. En cambio, las reacciones entre sólidos se darán más lentamente, pues la zona de contacto entre los reactivos solo será la superficie externa de los mismos. Así, de forma general, cuanto mayor es la superficie de contacto entre los reactivos mayor será la velocidad de reacción. Por tanto, cuanto más finamente esté dividido un sólido más rápido reaccionará.

2.3.2 Síntesis ecológica de nanopartículas metálicas.

La mayoría de los métodos químicos utilizados para la síntesis de nanopartículas son demasiado caros e involucran el uso de sustancias tóxicas que son responsables de varios riesgos biológicos. Esto mejora la creciente necesidad de desarrollar procesos respetuosos con el medio ambiente a través de la síntesis verde y otros enfoques biológicos. El avance de la síntesis verde sobre los métodos químicos y físicos es amigable con el medio ambiente, rentable y fácilmente escalable para la obtención a gran escala de nanopartículas, además, no es necesario utilizar productos químicos de alta temperatura, presión, energía y además tóxicos [47]. En la actualidad la aplicación de la síntesis ecológica en la investigación, ha crecido de una forma importante por lo que se han desarrollado varios procesos, gracias a estas alternativas se logra manipular o controlar los materiales a un nivel atómico o molecular empleando una diversidad de sustancias contenidas en la biomasa [48]. Varias rutas han sido desarrolladas para la síntesis verde de nanopartículas a partir de sales metálicas; para esto se han empleado bacterias, hongos, frutos, extractos de plantas y algas marinas, los cuales actúan como agentes reductores y estabilizadores [49, 50]. La síntesis de NPs empleando biomasa son métodos ecos amigables y eficaces, además que las nanopartículas no se ven afectadas en sus propiedades.

Hoy en día, estos métodos están siendo ampliamente aplicados en los campos de los medicamentos para los tratamientos del cáncer, SIDA, epilepsia, etc. [51]. La síntesis de nanopartículas utilizando varias plantas y sus extractos puede ser ventajosa sobre otras síntesis biológicas debido a que se involucran procesos y procedimientos muy complejos de mantenimiento de cultivos microbianos. Ya se han iniciado muchos de estos experimentos, como la síntesis de varias nanopartículas metálicas utilizando hongos como *Fusarium oxysporum*, *Penicillium*. y algunas bacterias como *Bacillus subtilis*, etc [52].

2.3.2.1 Síntesis mediante extracto de plantas.

La habilidad de los extractos de plantas para reducir iones metálicos se sabe desde inicios de 1900, aunque la naturaleza de los agentes reductores involucrados no está bien entendida. En vista de su simplicidad, el uso de plantas vivas o de extractos de plantas completas y tejidos de plantas para reducir sales metálicas a nanopartículas a atraído considerable atención en los últimos 30 años [53, 54]. Comparado con el uso de extractos de plantas completas, tejidos de plantas y otros organismos, el uso de extractos de plantas para fabricar nanopartículas es más simple [55, 56].

Los procesos para fabricar nanopartículas usando extractos de plantas son escalables y pueden ser menos caros comparados con los métodos relativamente caros que se basan en procesos microbianos y plantas completas [57, 58]. Los extractos de plantas pueden actuar tanto como agente reductor como también agente estabilizador en la síntesis de nanopartículas [59].

La fuente del extracto de planta influye las características de las nanopartículas; esto se debe a que diferentes extractos contienen diferentes concentraciones y combinaciones de agentes reductores orgánicos. Debido al número de diferentes químicos involucrados, el proceso de biorreducción es relativamente complejo en la Figura 2.13 se muestra de manera general el mecanismo de síntesis y estabilización de las nanopartículas metálicas [59].

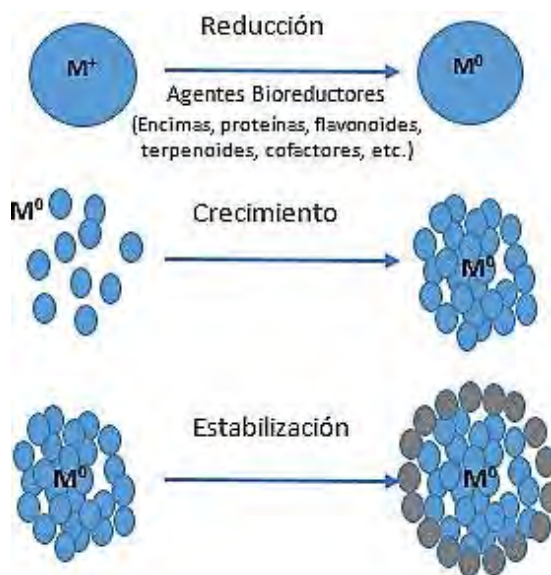


Figura 2.13 Esquema del mecanismo de síntesis y estabilización de nanopartículas metálicas mediante el empleo de extractos de plantas.

Una gran diversidad de plantas han sido investigadas en la síntesis y estabilización de nanopartículas metálicas, en la Tabla 2.1 se muestran diversos trabajos reportados en la literatura.

Tabla 2.1 Síntesis de NPs metálicas de Ag y Au mediante extractos de plantas reportados en la literatura.

Planta	Nanopartícula	Tamaño (nm)	Forma	Referencia
<i>Argyreia nervosa</i>	Ag	5 a 40	Esférica 	[60]
<i>Punica granatum</i>	Ag	~ 35 a 60	Esférica 	[61]
<i>Crab shell</i>	Ag	30 a 50	Esférica 	[62]
<i>Eucalyptus macrocarpa</i>	Au	20 a 100	Esférica, triangular, Hexagonal 	[63]
<i>Aloe vera</i>	Au & Ag	50 a 350	Esférica, triangular 	[64]
<i>Diopyros Kaki</i>	Pt	15 a 19	Esférica 	[65]
<i>Watermelon rind</i>	Pd	96	Esférica 	[66]
<i>Gelatin/pectin</i>	Pd	2 a 5	Esférica 	[67]
<i>Jasminum sambac leaves</i>	Au	20 a 50	Esférica 	[68]
<i>Lansium domesticum fruit peel</i>	Au/Ag alloy	150 a 300	Esfera ramificada	[69]

2.4 Posibles compuestos responsables de la síntesis de nanopartículas empleando plantas.

Desde hace tiempo se sabe que las plantas son capaces de reducir iones metálicos, sin embargo, debido a la complejidad y vasta diversidad de los sistemas de las plantas, es difícil identificar un compuesto en particular que podría ser responsable de la formación de nanopartículas. Algunas biomoléculas tales como terpenoides, flavonoides, polisacáridos y proteínas son generalmente considerados como potenciales agentes bioreductores y estabilizadores que podrían hacer la formación de nanopartículas [70]. Es muy probable que el proceso de biorreducción de iones metálicos sea en realidad una interacción de varios componentes activos presentes en el extracto de la planta.

2.4.1 Flavonoides.

Los flavonoides son un grupo de compuestos polifenólicos que comprenden varias clases: antocianinas, isoflavonoides, flavonoles, calconas, flavonas y flavanonas, que pueden reducir los iones metálicos a nanopartículas. Los flavonoides contienen varios grupos funcionales capaces de formar nanopartículas. Se ha postulado que las transformaciones de los flavonoides de la forma enol a la forma ceto pueden liberar un átomo de hidrógeno reactivo que puede reducir los iones metálicos para formar nanopartículas. Por ejemplo, se cree que en el caso de los extractos de *Ocimum basilicum* (albahaca dulce) los flavonoides luteolina y ácido rosmarínico desempeñan un papel clave en la formación de nanopartículas de plata de Ag. [71]. Además, es probable que el mecanismo interno de la conversión de cetonas en ácidos carboxílicos en flavonoides esté involucrado en la reducción del ion Au^{3+} . Curiosamente, algunos flavonoides son capaces de reducir iones metálicos con sus grupos carbonilo o electrones π . Por ejemplo, la quercetina es un flavonoide con una actividad muy fuerte, ya que puede quelarse en tres posiciones que involucran a los carbonilos e hidroxilos. Estos grupos quela varios iones metálicos como Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Pb^{2+} y Co^{2+} . La presencia de tales mecanismos puede explicar la capacidad de los flavonoides para ser adsorbidos en la superficie de las nanopartículas. Esto probablemente sugiere que los flavonoides están involucrados en las etapas de inicio de la formación de nanopartículas (nucleación) y agregación adicional, además de la etapa de biorreducción. Además, los flavonoides aislados y los glucósidos de flavonoides tienen la capacidad de inducir la formación de nanopartículas metálicas. Por ejemplo, se extrajo apiin (glucósido de apigenina) de *Lawsonia*

inermis (lawsonite thornless, henna) y se usó para la síntesis de oro anisotrópico y nanopartículas de plata casi esféricas con un tamaño promedio de 21-30 nm [72]. El análisis FTIR reveló que la apiina se unía a las nanopartículas a través de un grupo carbonilo Figura 2.14.

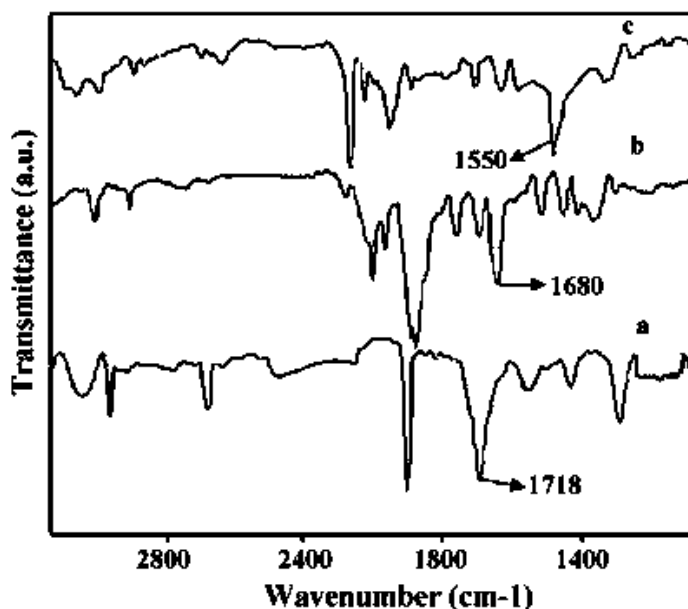


Figura 2.14 Espectros FT-IR de apiina pura (a), nanopartículas de plata (b) y nanopartículas de oro [72].

2.4.2 Terpenoides.

Mediante el uso de espectroscopia FTIR en nanopartículas sintetizadas empleando extractos de plantas, se ha demostrado que los terpenoides a menudo se asocian con las nanopartículas. Los terpenoides son una clase de polímeros orgánicos diversos sintetizados en plantas a partir de unidades de isopreno de cinco carbonos, que muestran una fuerte actividad antioxidante. Shankar y col. [73] inicialmente sugirió que los terpenoides desempeñan un papel clave en la transformación de iones de plata a nanopartículas en reacciones que utilizan extractos de hojas de geranio. Se determinó que el eugenol el cual es el terpenoide principal de los extractos de *Cinnamomum zeylanisum* (canela), desempeña el papel principal en la bio-reducción de HAuCl_4 y AgNO_3 a s

nanopartículas. Sobre la base de los datos de espectroscopia FTIR, se sugirió que la disociación de un protón del grupo eugenol OH da como resultado la formación de estructuras de resonancia capaces de proporcionar oxidación adicional. Este proceso está acompañado por la reducción activa de iones metálicos, seguida por la formación de nanopartículas [74].

2.4.3 Azúcares reductores.

Existen datos según los cuales los azúcares presentes en los extractos de plantas también pueden inducir la formación de nanopartículas metálicas. Se sabe que los monosacáridos como la glucosa pueden actuar como agentes reductores. La fructosa, puede actuar como antioxidantes solo cuando se han sometido a una serie de transformaciones de una cetona a un aldehído. Además, la capacidad de reducción de disacáridos y polisacáridos depende de la capacidad de cualquiera de sus componentes monosacáridos individuales para adoptar una forma de cadena abierta dentro de un oligómero, para proporcionar acceso (de un ion metálico) a un grupo aldehído. Por ejemplo, los disacáridos maltosa y lactosa tienen capacidad de reducción, ya que al menos uno de sus monómeros puede asumir una forma de cadena abierta. La sacarosa, en contraste, no tiene capacidad para reducir los iones metálicos, porque los monómeros de glucosa y fructosa están unidos de tal manera que la forma de cadena abierta no está disponible [75]. Se encontró que la glucosa es capaz de participar en la síntesis de nanopartículas metálicas de diversas morfologías, mientras que la fructosa puede actuar en la síntesis de nanopartículas de oro y plata monodispersas. También se observó que la glucosa es un agente reductor más fuerte que la fructosa, debido a que presenta un potencial antioxidante mayor al de la fructosa. Por otro lado, se demostró que la sacarosa es incapaz de reducir el nitrato de plata o el cloruro de paladio a nanopartículas [75]. Sin embargo, cuando estas sales metálicas se reemplazaron por los ácidos tetracloroáurico y tetracloroplatínico, se formaron nanopartículas en presencia de sacarosa, que probablemente se deba a la hidrólisis ácida de la sacarosa en glucosa y fructosa, que tienen una estructura de forma de cadena abierta. Actualmente se cree que el grupo aldehído del azúcar se oxida en un grupo carboxilo a través de la adición nucleófila de OH^- , que a su vez conduce a la reducción de iones metálicos y a la síntesis de nanopartículas.

2.4.4 Proteínas.

Durante análisis FTIR de nanopartículas sintetizadas en plantas o extractos de plantas se reveló que las nanopartículas formadas se encuentran muy frecuentemente asociadas con proteínas [76]. Se determinó que los aminoácidos difieren en su capacidad para unirse a iones metálicos y reducirlos. Por ejemplo, los aminoácidos como la lisina, la cisteína, la arginina y la metionina son capaces de unirse a los iones de plata [77]. Otros estudios han demostrado que el aspartato puede reducir el ácido tetracloroaurico para formar nanopartículas [78].

Tan y col. [79] analizaron 20 α -aminoácidos naturales para determinar su potencial de reducción o unión con iones metálicos. Establecieron que el triptófano es el agente reductor más fuerte para los iones Au, mientras que la histidina es uno de los agentes de unión más fuertes para los iones Au. Los aminoácidos pueden unirse a los iones metálicos a través de los grupos amino y carbonilo de la cadena principal o a través de las cadenas laterales, como los grupos carboxilo del ácido aspártico y glutámico. Otras cadenas laterales que se unen a los iones metálicos incluyen los grupos tiol (cisteína), tioéter (metionina), hidroxilo (serina, treonina y tirosina) y carbonilo (asparagina y glutamina)[80]. Un estudio de la capacidad para reducir los iones metálicos indicó que los grupos hidroxilo de tirosina y los grupos carbonilo de glutamina y asparagina están involucrados en el proceso de reducción de los iones Ag. Los grupos laterales de tiol (por ejemplo, la cisteína) y los grupos amino también son responsables de la reducción de los iones metálicos.

2.5 Mecanismo de reacción en la síntesis de nanopartículas empleando extractos de plantas.

Como se mencionó anteriormente, varios metabolitos de plantas, incluyendo terpenoides, polifenoles, azúcares, alcaloides, ácidos fenólicos y proteínas, juegan un papel importante en la bio-reducción de iones metálicos para la producción de nanopartículas, desempeñando un doble papel al actuar como agentes reductores y estabilizadores en el proceso de síntesis [81, 82]. En la Figura 2.15 se muestran algunos ejemplos de los principales tipos de compuestos capaces de reducir los iones metálicos. No obstante, el mecanismo fundamental exacto para la preparación de nanopartículas a través de extractos de plantas todavía no es completamente comprendido.

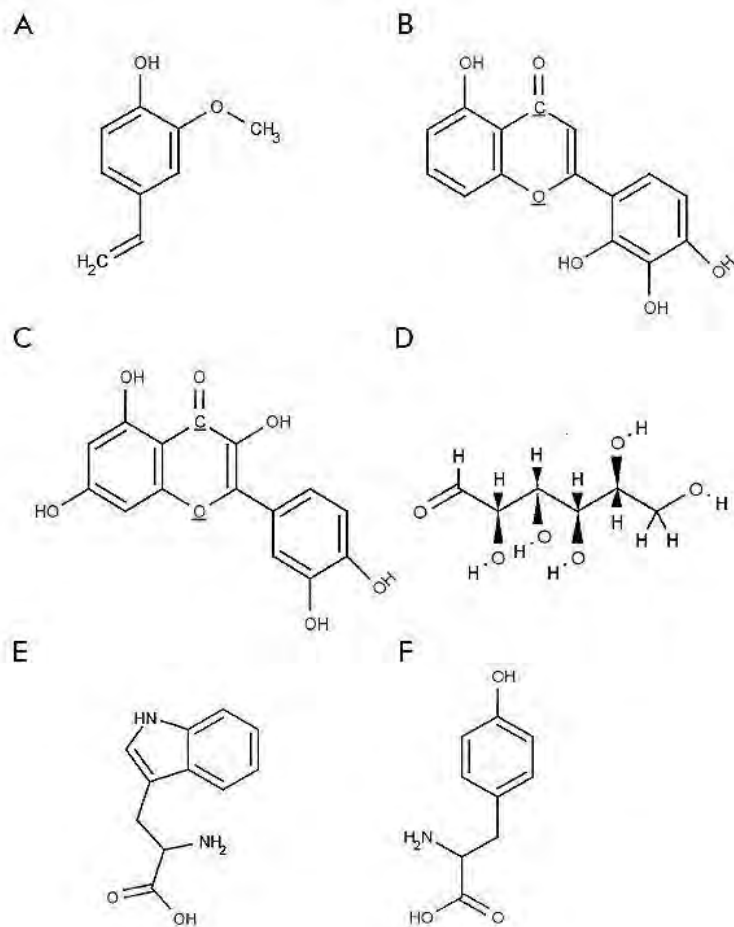


Figura 2.15 Principales metabolitos presentes en las plantas involucrados en la síntesis de nanopartículas metálicas: A - terpenoides (eugenol); B, C - flavonoides (luteolina, quercetina); D - una hexosa reductora con la forma de cadena abierta; E, F - aminoácidos (E) triptófano y (F) tirosina [81].

Independientemente del tipo de compuesto responsable en la reducción de los iones metálicos, en la mayoría de los estudios, la reducción se lleva a cabo por la donación de electrones de los átomos de hidrógeno provenientes de la ruptura de grupos OH [83]. Además, las proteínas con grupos amino funcionalizados ($-NH_2$) disponibles en extractos de plantas pueden participar activamente en la reducción de iones metálicos. Por otro lado, los grupos funcionales (como $-C-O-C-$, $-C-O-$, $-C=C-$ y $-C=O-$) presentes en los compuestos fitoquímicos como flavonas, alcaloides, fenoles y antracenos pueden ayudar en la generación de nanopartículas metálicas [84]. Ramesh Kumar Petla y col., sintetizaron nanopartículas de Pd mediante el uso del extracto acuoso de *Glycine max*. En la investigación, se determinó que la reducción de los iones metálicos se realizaba

predominantemente por varios aminoácidos presentes en la hoja de *Glycine max*. Mediante un análisis FTIR investigaron las interacciones de los aminoácidos con los iones metálicos. Entre los 20 aminoácidos esenciales que presentaba la planta, 8 actuaron de manera activa, los cuales son glutámicos, aspárticos, arginina, lisina, tirosina, histidina, asparagina y glutamina. Durante la reducción, el grupo funcional -OH presente en la tirosina se convirtió en un grupo -COOH el cual es asignado a los estrechamientos simétricos y asimétricos del C=O. Los autores presentaron un posible mecanismo de síntesis de las nanopartículas de Pd a partir de la molécula de tirosina, el cual se presenta en la Figura 2.16 [85]. Por último, las nanopartículas de paladio fueron caracterizadas por DRX y MET confirmando la fase fcc y determinaron que el tamaño promedio de las PdNPs fue de 15 nm.

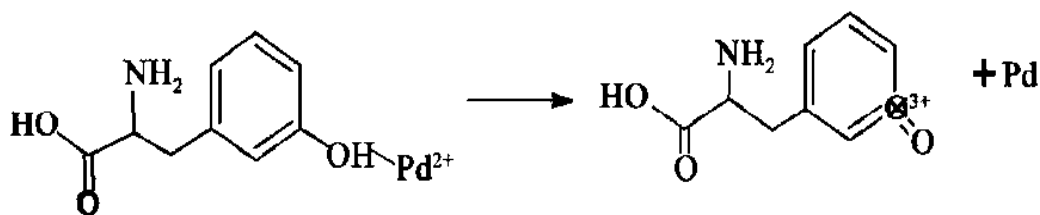


Figura 2.16 Posible reacción de reducción entre tirosina y los iones de paladio [85].

En el trabajo reportado por Guowu Zhan y col. [86], emplearon un extracto acuoso de *Cacumen Platycladi* para sintetizar AuNPs en donde sus componentes activos fueron investigados a fondo. Sobre la base de los análisis, concluyeron que los flavonoides y azúcares reductores son los principales ingredientes en el extracto de hoja de *C. Platycladi*, en donde el hidrato de rutina y β -D-glucosa representan los agentes reductores y estabilizantes de las AuNPs (Figura 2.17). Durante la reacción de síntesis variaron factores como la temperatura y el pH, determinando que la modificación del pH es el factor de mayor importancia en la reducción de las AuNPs logrando obtener tamaños de partículas de alrededor de 18.6 nm con una buena dispersión las cuales se muestran en la Figura 2.18.

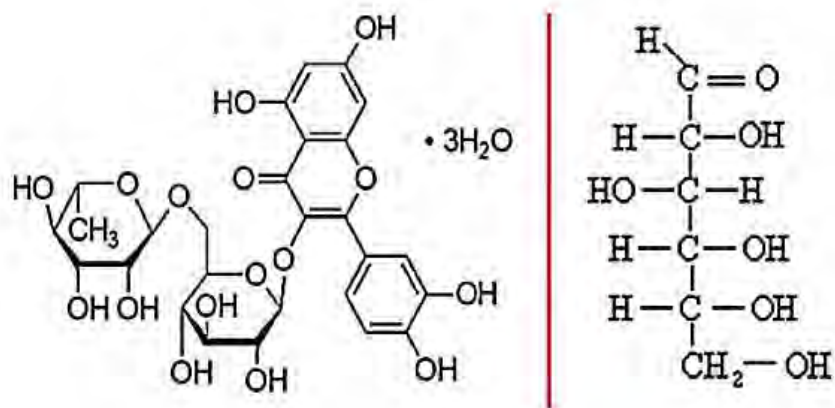


Figura 2.17 Fórmulas estructurales del hidrato de rutina (izquierda) y β -D-glucosa (derecha) [86].

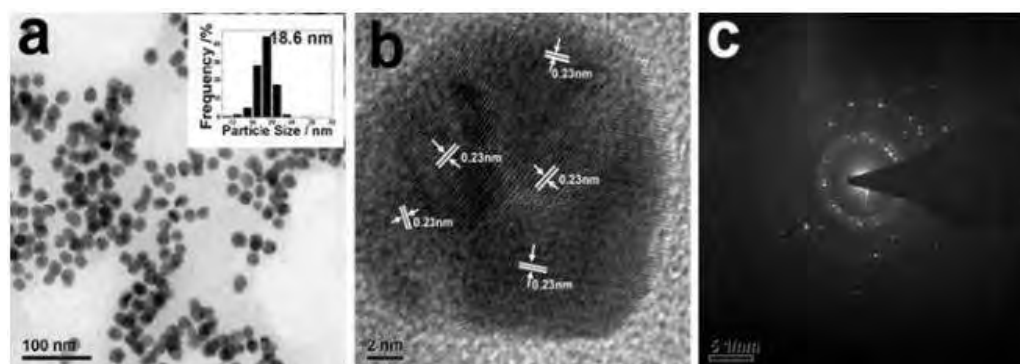


Figura 2.18 Micrografías por MET (a) Campo claro, (b) alta resolución, y (c) patrón SAED [86].

Qixin Zhou y col. [87], reportaron la síntesis ecológica de AuNPs mediante el extracto de *pueraria lobata*, obteniendo tamaños de partícula de 18 nm, El análisis de la composición de *Pueraria lobata* mostró que contenía una gran cantidad de flavonoides, entre los cuales los principales ingredientes activos fueron puerarin, puerarin-7-xylosido, daidzein, daidzin, y múltiples alcoholes, grupos hidroxilo y grupos aldehído. El efecto de los componentes activos del extracto sobre las AuNPs se evaluó por FT-IR antes y después de la síntesis, determinaron que los grupos poli-hidroxilo y aldehído en el extracto son los responsables de estabilizar y reducir las AuNPs proponiendo de esta manera un posible mecanismo de síntesis Figura 2.19.

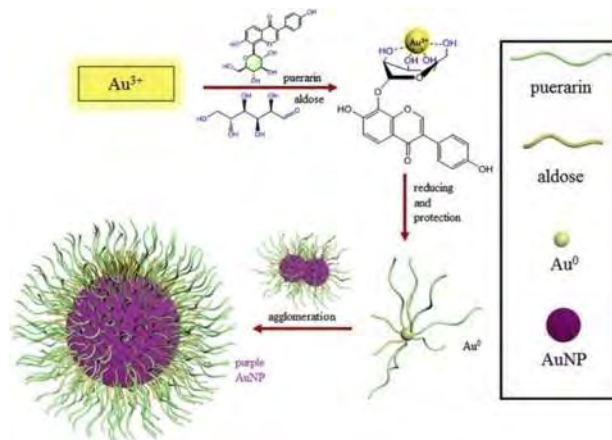


Figura 2.19 Posible mecanismo de síntesis de AuNPs a partir del extracto de *pueraria lobata* [87].

En general, para la síntesis y estabilización de nanopartículas metálicas a partir de extractos de plantas hay tres fases [88]:

- Fase de activación (Biorreducción de iones metálicos/sales y proceso de nucleación de los iones metálicos reducidos a partir de los metabolitos presentes en las plantas)
- Fase de crecimiento (Las pequeñas nanopartículas adyacentes se unen espontáneamente en partículas de un tamaño mayor por medio de la nucleación y crecimiento heterogéneos por un proceso denominado maduración Ostwald, que se acompaña por un aumento en la estabilidad termodinámica de las nanopartículas)
- Fase de terminación (define la forma final de las nanopartículas)

2.6 Influencia de los factores en la formación de nanopartículas por medio de plantas.

El proceso de reducción de iones metálicos para la formación de nanopartículas se ve influenciado por un gran número de factores; además de la naturaleza de un extracto vegetal que contiene biomoléculas activas en diferentes combinaciones y concentraciones (cuyos efectos se describieron anteriormente ver sección 2.4), estos incluyen el pH de la mezcla de reacción, la temperatura, el tiempo de reacción, la concentración y el potencial electroquímico de un ion metálico [89, 90].

2.6.1 Efecto del pH.

El valor de pH de un extracto de planta ejerce una gran influencia en la formación de nanopartículas [91, 92]. Un cambio en el pH da como resultado un cambio de carga en los agentes fitoquímicos naturales contenidos en un extracto, que afecta su capacidad para unirse y reducir los iones metálicos en el curso de la síntesis de nanopartículas y esto a su vez puede afectar la forma, el tamaño y el rendimiento de las nanopartículas. Por ejemplo, como reportó Armendariz y col. [93] quien empleo extracto de Avena sativa (avena común) para la obtención de nanopartículas, se formaron más nanopartículas de oro de tamaño pequeño a pH 3.0 y 4.0, mientras que se observó más agregación de partículas a pH 2.0. Por lo tanto, se ha sugerido que la agregación de nanopartículas es dominante sobre el proceso de reducción y nucleación de átomos reducidos a valores de pH muy ácidos. Esto puede estar relacionado con el hecho de que un mayor número de grupos funcionales que se unen y nuclean con los iones del ácido tetracloroaurico se vuelven activos a un pH entre 3.0 y 4.0 que a un pH de 2.0. A un pH 2.0, los iones metálicos más accesibles aparentemente están involucrados en un número menor de eventos de nucleación, lo que conduce a la aglomeración del metal. En contraste, se demostró usando extractos del fruto de la pera la formación nanoplacas hexagonales y triangulares de oro a valores de pH alcalinos, mientras que las nanopartículas no se forman a pH ácidos. En el caso de los iones de plata (1^+) y el polvo del tubérculo de Curcuma longa (cúrcuma), se sintetiza un número sustancialmente mayor de nanopartículas de plata a pH alcalinos, en los cuales los extractos pueden contener grupos funcionales con carga negativa logrando una unión y reducción eficientes. De iones de plata [94]. Lo anterior se debe a que para pHs alcalinos, un gran número de grupos funcionales cargados negativamente están disponibles para la unión de Ag, facilitando una mayor cantidad de Ag catiónica para unirse y formar un gran número de nanopartículas con diámetros más pequeños debido a la mayor tendencia de nucleación en lugar de agregación. Sin embargo, a pHs ácidos, la agregación de las nanopartículas de plata para formar nanopartículas más grandes.

2.6.2 Efecto de la temperatura.

La temperatura es otro factor importante que afecta la formación de nanopartículas mediante extractos de plantas [95-97]. En general, la elevación de la temperatura aumenta la velocidad de reacción y la eficiencia de la síntesis de nanopartículas. Se encontró que mediante el uso de la planta de alfalfa (*M. sativa*) se obtuvieron nanopartículas de plata triangulares solo a temperaturas superiores a 30 °C [96]. Además, los experimentos sobre la síntesis de nanopartículas de plata empleando extractos de verbena de limón (*Aloysia citrodora*) demostraron que el aumento de la temperatura de reacción se acompaña de un aumento en la eficiencia de la reducción de iones de plata [98]. Se supone que elevar la temperatura aumenta la velocidad de nucleación. En experimentos con extractos de *Cassia fistula* (árbol de lluvia dorado), se encontró que la temperatura también puede afectar la forma estructural de las nanopartículas sintetizadas, por lo que las nanopartículas esféricas de plata se forman principalmente a temperatura ambiente, mientras que las nanocintas predominan a temperaturas superiores a 60 °C [97]. En este caso, se cree que las temperaturas más altas alteran la interacción de los fitoquímicos con la superficie de las nanopartículas, además, en algunas situaciones, las temperaturas más altas pueden facilitar el proceso de nucleación, el decremento del proceso de reducción secundaria y la condensación adicional de un metal en la superficie de las nanopartículas nacientes.

2.6.3 Potencial electroquímico de los iones.

Debido a que algunas plantas presentan una capacidad limitada para reducir iones metálicos, la eficiencia de la síntesis de nanopartículas metálicas también depende del potencial electroquímico de un ión. Por lo tanto, la capacidad de un extracto vegetal para reducir efectivamente los iones metálicos puede ser significativamente mayor en el caso de los iones que tienen un gran potencial electroquímico positivo (por ejemplo, Ag^+) que en el caso de los iones con un potencial electroquímico bajo, tal como ($[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$) [99].

2.6.4 Influencia del tiempo de reacción.

Un estudio reciente de Ahmad y col. [100], determinaron que el tiempo de reacción para sintetizar nanopartículas de Ag esféricas utilizando extracto de *Ananas comosus* (piña) es un factor de gran importancia. En este caso particular, produjo un cambio de color rápido en 2 min. El AgNO_3 en el medio de reacción acuoso se redujo rápidamente y las nanopartículas aparecieron en 2 min. La reacción continuó hasta 5 minutos, pero después solo se pudo observar una ligera variación en el color. Las nanopartículas producidas eran esféricas y tenían un tamaño medio de 12 nm. En un estudio similar realizado por Dwivedi y col., se utilizó extracto de hoja de *Chenopodium* para producir nanopartículas de Ag y Au. Durante la síntesis, las nanopartículas aparecieron después de 15 minutos y continuaron formándose durante un período de 2 h. Más allá del período de 2 h, se produjeron muy pocas nanopartículas [101]. Por otra parte, un estudio de Prathna y col., revelaron que cuando el extracto de hoja *Azadirachta indica* y AgNO_3 se combinaron, los tiempos de reacción largos tendían a producir partículas de mayor tamaño. El tiempo de reacción se varió entre 30 min y 4 h para producir un cambio en el tamaño de partícula de 10 a 35 nm (Figura 2.20) [102].

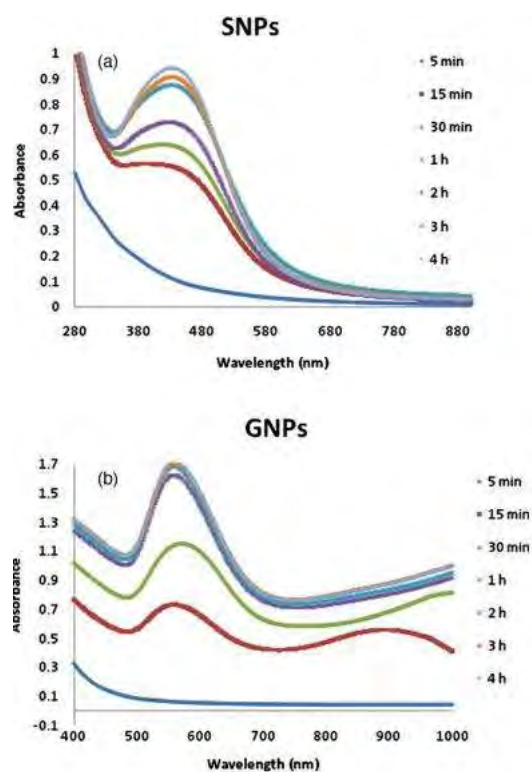


Figura 2.20 Efecto del tiempo reacción en la síntesis de NPs 5, 15, 30 min, 1, 2, 3, 4 h. (a) AgNPs y (b) AuNPs [102].

2.6.5 Relación extracto de la planta-sal metálica.

De acuerdo a la teoría clásica de nucleación y crecimiento de LaMer anteriormente descrita, para que suceda la formación de nanopartículas, la concentración del agente precursor debe de estar dentro de un rango apropiado cerca de la sobresaturación para que la nucleación proceda. Por otro lado, la nucleación también dependerá de los agentes reductores y estabilizantes que determinarán si los precursores metálicos pueden ser reducidos para la formación de nanopartículas [70].

La concentración de biomoléculas encontradas en extractos de plantas puede influir significativamente en la formación de nanopartículas metálicas. En el estudio de Huang y col. [103] determinaron que al variar la cantidad de extracto de hoja de canela (alcanfor), se podría influir significativamente en la forma de las nanopartículas de Au y Ag sintetizadas. Por ejemplo, cuando el ácido cloroaúrico precursor se sometió a concentraciones mayores de extracto, la forma de la nanopartícula resultante cambió de triangular a esférica Figura 2.21. De manera similar, variando la cantidad de extracto de hoja de Aloe vera en el medio de reacción que contiene iones cloroaurato, Chandran y col. [64] fueron capaces de influir en la relación de las placas triangulares de oro a las nanopartículas esféricas. El estudio también encontró que los compuestos carbonílicos presentes en el extracto ayudaron a dar forma al crecimiento de partículas. Mientras se cambia la concentración de extracto se modula el tamaño de partícula entre 50 y 350 nm y con ello su interacción con el espectro del UV-Vis ver Figura 2.22. Además, se han producido formas de nanopartículas de Ag decaédricas, hexagonales, triangulares y esféricas variando la concentración de extracto de hoja de *Plectranthus amboinicus* en el medio de reacción [104].

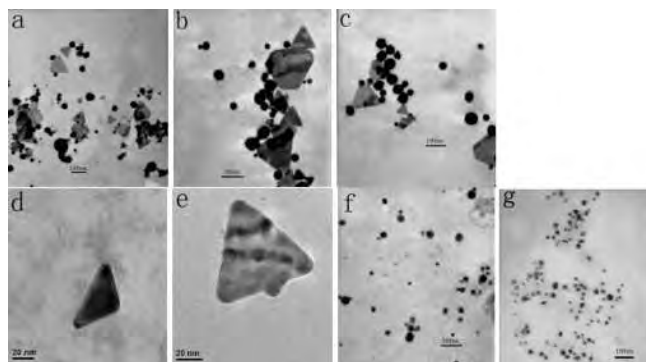


Figura 2.21 Micrografías de MET que ilustran la formación de nanopartículas de oro obtenidas a diferentes concentraciones de extracto de alcanfor (a) - (e) 0,1 g, (f) 0,5 g, biomasa a 50 ml, 1 mM acuoso [103].

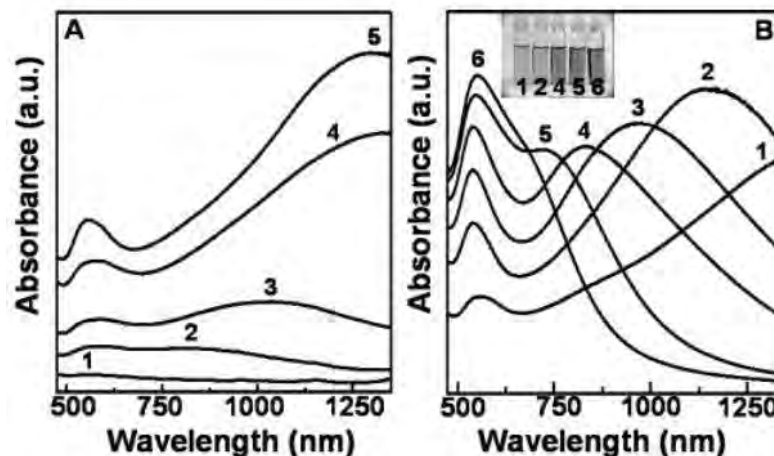


Figura 2.22 (A) Espectros de absorción UV-Vis de nanopartículas de oro sintetizadas con extracto de Aloe Vera a) 5, 7.5, 8, 9 y 25 h de reacción, (B) diferentes cantidades de extracto 0.5, 1, 1.5, 2, 3 y 4 mL [64].

Por lo tanto, se puede concluir que la concentración del extracto de la planta usado durante la síntesis, no debe pasarse por alto ya que determina la cantidad de agentes fitoquímicos involucrados en la reducción y estabilización afectando directamente las formas y tamaños finales de las nanopartículas.

2.7 Estrategias en la síntesis de nanopartículas bimetálicas.

De acuerdo a la literatura, la reducción química en solución acuosa sigue siendo uno de los métodos más utilizados para la preparación de nanopartículas bimetálicas. Este método permite obtener NPs bimetálicas en forma de conglomerados aleados y núcleo-coraza con diferentes morfologías: forma de esferas, cubos, alambres y estructuras con forma de flor. La química involucrada en el proceso de reducción se basa en la transferencia de un electrón del agente reductor (donador de electrones) a los iones metálicos (receptores de electrones). La preparación de nanopartículas bimetálicas a partir de sales metálicas se puede dividir en dos grupos; Co-reducción y reducción sucesiva de dos sales metálicas. La reducción conjunta o Co-reducción es el método más simple para la preparación de nanopartículas bimetálicas, es decir, el mismo que el de las nanopartículas monometálicas. La única diferencia es el número de precursores metálicos en solución, por lo que la reducción de estos dependerá del potencial redox de cada elemento, ver Tabla 2.2. Generalmente, se lleva a cabo una

reducción sucesiva para preparar nanopartículas bimetálicas con estructuras del tipo núcleo-coraza, este tipo de estructura se obtienen mediante la reducción del primer metal para formar un núcleo, seguida de la reducción de los iones metálicos secundarios para recubrirlo, ya que las NPs aleadas se obtienen mediante la reducción simultánea de ambos iones metálicos [105].

Tabla 2.2 Propiedades fisicoquímicas de diferentes metales individuales [106-108].

Tipo de metal	Radio atómico	Potencial de reducción estándar (V) ^a	
		Reacción	Potencial (V)
Ag	144	$\text{Ag}^+ + e \leftrightarrow \text{Ag}$	0.7996
		$\text{Ag}^{2+} + e \leftrightarrow \text{Ag}^+$	1.98
Au	144	$\text{Au}^+ + e \leftrightarrow \text{Au}$	1.692
		$\text{Au}^{3+} + 3e \leftrightarrow \text{Au}$	1.498
Pd	137	$\text{Pd}^{2+} + 2e \leftrightarrow \text{Pd}$	0.951
Pt	138	$\text{Pt}^{2+} + 2e \leftrightarrow \text{Pt}$	1.18

2.7.1 Método de reducción sucesiva de sales.

La reducción sucesiva de dos sales metálicas se puede considerar como uno de los métodos más adecuados para preparar partículas bimetálicas con estructura tipo núcleo-coraza Figura 2.23. Los átomos de un metal se pueden depositar sobre un grupo preformado de otro metal a través del proceso denominado "germinado de semilla" propuesto por Schmid y sus colegas [109, 110] en el que un grupo metálico sin ligandos pasivantes experimenta una segunda etapa de reducción en presencia de sales de otro metal. Por otro lado, la llamada descripción del "living metal polymer" [111] es análoga a la descripción de germinado de semilla, aunque enfatiza el enlace con los polímeros orgánicos. Watzky y col. [112] postularon que debería ser posible utilizar la idea del polímero de metal vivo para generar, por ejemplo, todas las posibles estructuras de nanopartículas en forma de cebolla para un sistema trimetálico A-B-C. En 1970, Turkevich y col. [113] depositaron oro en nanopartículas de Pd para obtener nanopartículas de Pd con capas de oro. La deposición de un elemento metálico sobre nanopartículas monometálicas preformadas de otro metal parece ser muy efectiva. Para este propósito, el segundo elemento debe depositarse sobre la superficie de los núcleos monometálicos y rodear químicamente el elemento depositado.

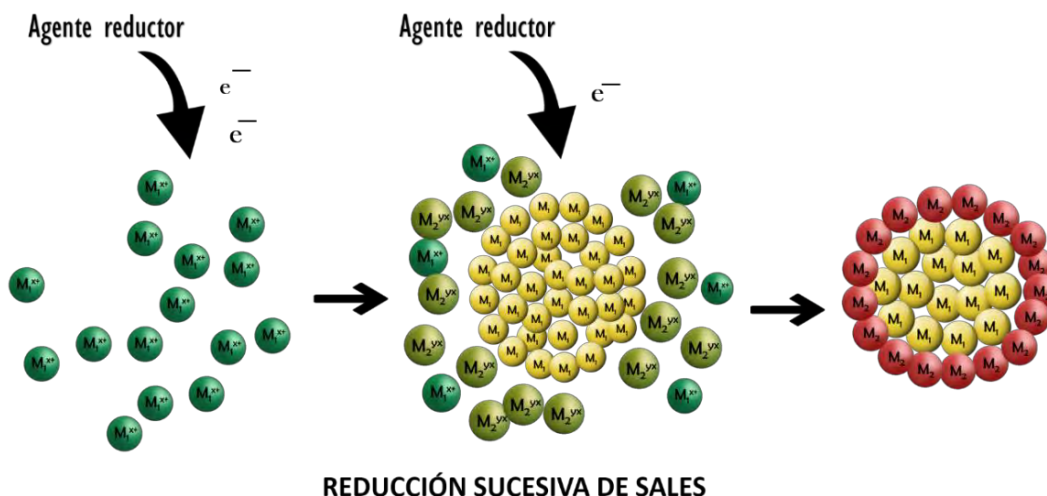


Figura 2.23 Esquema de la formación de nanopartículas bimetálicas por el método de reducción sucesiva de sales.

2.7.2 Método de co-reducción.

Los coloides bimetálicos se pueden preparar fácilmente mediante reducción química de la mezcla de sales en una fase de solución utilizando agentes reductores de naturaleza química u orgánica como lo son: NaBH_4 , N_2H_4 (hidracina) y extractos de plantas [111, 114, 115]. Durante el proceso de reducción, las especies metálicas con el mayor potencial redox generalmente precipitaran primero, formando un núcleo sobre el cual se deposite el segundo componente como una cubierta. El orden de deposición se puede cambiar al realizar la reducción en presencia de un ligando (surfactante) que se una más fuertemente al metal con el mayor potencial redox, estabilizando la disposición de núcleo de una manera inversa [115, 116]. Mediante este método de reducción los productos se pueden presentar tanto en una configuración tipo núcleo-coraza como en una nanoaleación Figura 2.24. Richard y col. [117] lograron preparar nanopartículas bimetálicas de Pt-Ru mediante la reducción conjunta de las sales metálicas correspondientes en presencia de glucosa. Los resultados indicaron la existencia de un enlace entre el Pt-Ru, lo que demostró la formación de nanopartículas bimetálicas.

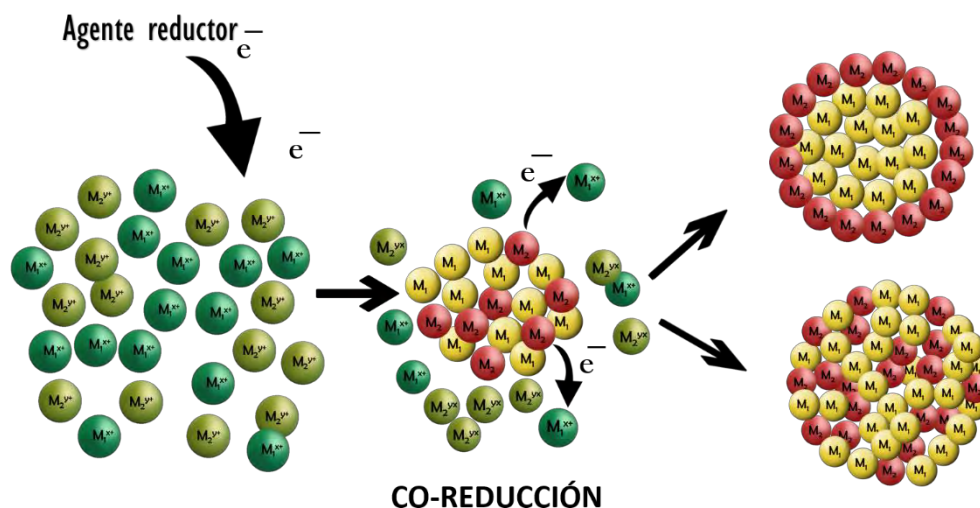


Figura 2.24 Esquema de la formación de nanopartículas bimetálicas por el método de co-reducción de sales.

2.8 Aplicaciones de las nanopartículas.

La diversidad de extractos de plantas y tipos de sales metálicas, aunado a la capacidad de alterar la composición de una mezcla de reacción y las condiciones de reacción a través de cambios en la temperatura, el pH y la inclusión de aditivos de origen biológico, permiten producir nanopartículas de varios metales con forma y tamaño bien definidos [81]. De acuerdo a lo anterior, se puede destacar que las nanopartículas metálicas sintetizadas mediante un enfoque verde tiene una mayor gama de aplicaciones a sus contraparte reducidas químicamente, debido a que no se emplean sustancias tóxicas y peligrosas, por cual pueden ser aplicables en el área de la medicina.

Evidentemente las nanopartículas frecuentemente desempeñan un rol clave en diversas aplicaciones debido a sus propiedades inherentes únicas como son su fuerte absorción o dispersión óptica, emisión fluorescente, magnetismo, etc., además la capa del ligando y su modificación no sólo determina la estabilidad de las nanopartículas, sino su interacción con el medio, especialmente en los sistemas biológicos. Las aplicaciones más comunes de las nanopartículas metálicas pueden ser observadas en la Figura 2.25, en donde destacan las múltiples aplicaciones catalíticas [43]. Algunas otras aplicaciones de las nanopartículas metálicas son en la terapia contra el cáncer, el suministro dirigido de fármacos, imágenes moleculares, tratamiento de aguas residuales,

desarrollo de biosensores, obtención de combustibles, recubrimientos, cosméticos y como antisépticos.

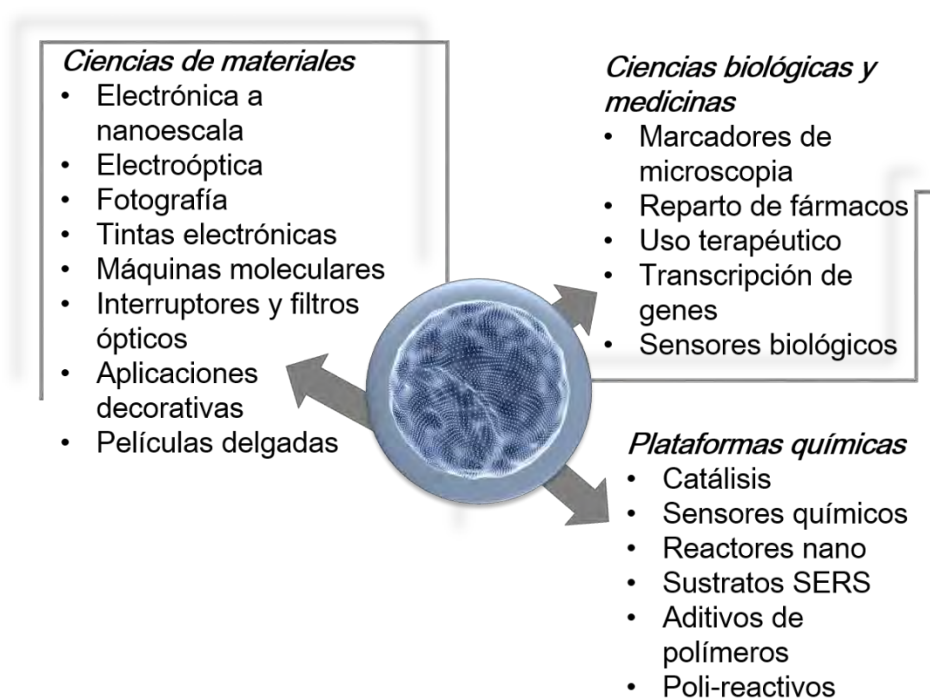


Figura 2.25 Esquema de las aplicaciones de las nanopartículas metálicas en diferentes áreas.

2.8.1 Aplicaciones ópticas.

Desde 1857, Michael Faraday hizo notable la observación de que el oro se reduce en partículas extremadamente finas que difunden y producen un fluido de diferentes tonalidades. Las diversas preparaciones del oro coloidal se pueden presentar ya sea en tonalidades rubí, verde, violeta o azul, las cuales consisten en el estado del oro metálico [118]. En la actualidad se comprenden los colores de las suspensiones o coloides en términos de fuertes bandas de absorción en la región visible del espectro causadas por los plasmones de superficie. Mientras que para los grupos de metales pequeños, el espectro electrónico consiste en una serie de líneas bien definidas, correspondientes a las transiciones entre niveles de energía cuantificados y bien separados, en grupos de metales de tamaño mediano y grande que lleva un solo modo de plasmón de superficie, por lo que se observa

un solo pico en el espectro electrónico [119]. El plasmón de superficie se debe a una extensa correlación electrónica y corresponde a una excitación colectiva de electrones débilmente ligados en relación con los núcleos iónicos, es decir, el movimiento correlacionado de los electrones es debido a los núcleos iónicos cargados positivamente. Debido a las propiedades ópticas que presentan las nanopartículas de metales nobles, sus posibles aplicaciones han sido enfocadas al área de la medicina, la electrónica y la detección e imagen, en la Figura 2.26 se presenta un diagrama de las aplicaciones ópticas más desarrolladas.

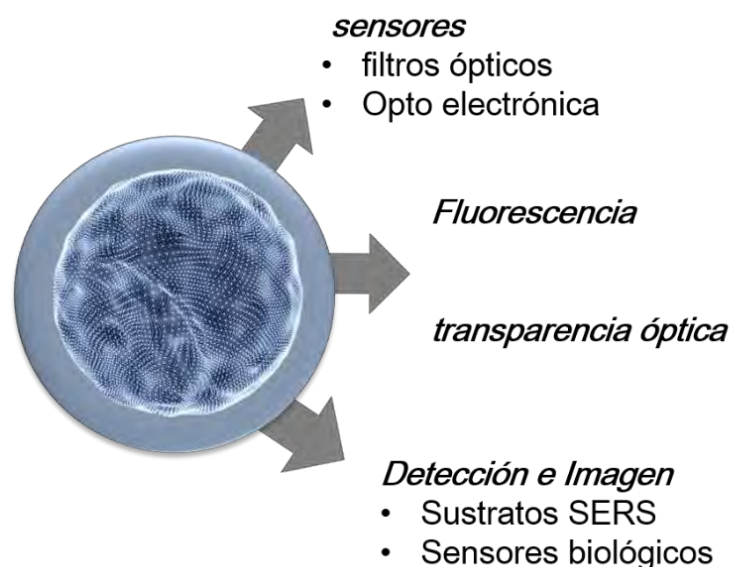


Figura 2.26 Aplicaciones ópticas de las nanopartículas metálicas.

Una aplicación óptica fue desarrollada por Kim y col. [120], quienes implementaron una técnica colorimétrica para la detección de bajas concentraciones de iones de metales pesados en un medio acuoso mediante UV-Vis, entre los metales tóxicos se encontraba el mercurio, plomo y cadmio. El método se basó en la adición de nanopartículas metálicas, funcionalizadas con un receptor selectivo a estos iones, a una disolución acuosa de sus cationes divalentes. Mediante un proceso de quelación, se provocaron cambios en el espectro de absorción de las nanopartículas el cual fue fácilmente detectable. Se emplearon nanopartículas de oro de 13.6 nm de diámetro las cuales presentaron un espectro de absorbancia mediante una banda intensa y una coloración roja de la solución. Al adicionar una disolución de iones Pb^{2+} se observó un corrimiento de la banda de absorción, tornando la disolución resultante una coloración azul. Por otro lado, en el trabajo reportado por

Kyeong y col. [121], estudiaron las aplicaciones de sensores químicos y biológicos, mediante la respuesta espectral de la superficie de las nanopartícula al entorno local y la facilidad de monitorear la señal de luz debido a su dispersión o absorción. Investigaron la dependencia de la sensibilidad y la respuesta de la resonancia de plasmón (frecuencia y ancho de banda) a los cambios en su entorno y la contribución relativa de la dispersión óptica a la extinción total en relación al tamaño y la forma de los nanorodillos de Au y Ag. Encontraron que la sensibilidad es linealmente proporcional al tipo de metal y a la relación de aspecto de los nanorodillos, que es un parámetro geométrico. Por otro lado, los nanorodillos con mayor concentración de Ag muestran una gran mejora en la magnitud y la nitidez de la banda de resonancia de plasmón, lo que proporcionara una mejor resolución de detección a pesar de una respuesta de plasmón similar al oro. Además, los nanorodillos de Ag presentaron una ventaja adicional como mejores dispersores en comparación con los nanorodillos de Au del mismo tamaño.

2.8.2 Aplicaciones catalíticas.

La catálisis es probablemente la aplicación química más importante de las nanopartículas metálicas, siendo extensivamente estudiada. Las nanopartículas de metales de transición exhiben propiedades catalíticas para muchas reacciones orgánicas con alta actividad y selectividad utilizándose en solución (catálisis homogénea) o absorbida sobre un soporte sólido (catálisis heterogénea). Su alta eficiencia catalítica se explica en función a su alta relación superficie a volumen en comparación con otros sistemas. La catálisis mediante nanopartículas de metales de transición depende de la morfología, la cual está compuesta usualmente de planos de índice bajo favorecidos termodinámicamente.

Las propiedades catalíticas de los metales puede modificarse y ajustarse con precisión mediante la formación de aleaciones o configuraciones tipo núcleo-coraza, es decir, formando sólidos bimetalicos [122]. Las pequeñas partículas metálicas y las agrupaciones en el campo de la nanocatálisis actualmente está atrayendo mucho la atención [122]. Según Schmid [123], en el campo de la catálisis, la influencia de diferentes átomos vecinos puede conducir a un comportamiento catalítico diferente y con frecuencia mejor que el de los grupos monometálicos, es decir, se observa un “efectos sinérgico”. Los grupos bimetalicos en capas (núcleo-coraza) ofrecen perspectivas fascinantes para el diseño de nuevos catalizadores. Los catalizadores bimetalicos que contienen Pt

con Ir o Re han encontrado un amplio uso en el reformado de productos petroquímicos, mientras que los grupos bimetálicos y trimetálicos que contienen Pt, Pd y otros metales son importantes en los convertidores catalíticos de automóviles.

Las nanopartículas de Ag y Au han sido empleadas exitosamente en la degradación de colorantes orgánicos tales como lo son el azul de metileno y naranja de metilo, estos compuestos son empleados en la industria textil para proporcionar color a las prendas, sin embargo, los residuos al ser tóxicos representan riesgo al medio ambiente por lo que deben de ser tratados (degradados) [124]. En el trabajo reportado por V.S.Suvith y col. [125], lograron degradar el azul de metileno mediante el uso de nanopartículas de Ag y Au en presencia de NaBH_4 en diferentes lapsos de tiempo para cada sistema y determinando de esta manera que la disminución en el tamaño de las nanopartículas metálicas favorece el aumento en el número de átomos coordinados y el aumento en la adsorción de reactivos en la superficie catalítica, por lo tanto, mejora la velocidad de reacción. Por otro lado, las nanopartículas de paladio montadas en grafeno también se han utilizado como catalizador heterogéneo reciclable para la reducción de nitroarenos utilizando borohidruro de sodio [126]. Debido a que el catalizador recuperado se puede reutilizar durante cinco ciclos, puede ser empleado en la reducción a gran escala de nitroarenos. También se ha utilizado en la reducción de azul de metileno, naranja de metilo y nitrofenol. Las nanopartículas mostraron una excelente degradación de los colorantes anteriores, por lo tanto, pueden usarse para tratar afluentes que contengan colorantes. Tanto el paladio como el platino se utilizan ampliamente en la adición oxidativa y la eliminación reductora del hidrógeno [127].

2.8.3 Aplicaciones electrónicas.

El tamaño tan pequeño de las NPs bimetálicas ofrece una mayor área de superficie, lo que a su vez les proporciona una alta conductividad. Como resultado de esto, se utilizan en la producción de dispositivos eléctricos, están fácilmente disponibles y son de bajo costo, por lo tanto, son accesibles para todos. Debido a la gran superficie disponible, ayudan en la producción de supercondensadores. Algunas de las principales ventajas de las nanopartículas bimetálicas en electrónica incluyen el aumento de la densidad de la memoria, el peso reducido, el grosor reducido, la mejora de las

pantallas de visualización, minimizando el tamaño de los transectos utilizados en los circuitos integrados y el consumo de energía reducido, etc [128].

2.9 Nanopartículas monometálicas.

En la actualidad una amplia investigación sobre la síntesis ecológica de nanopartículas monometálicas tales como: oro, plata, paladio y platino a partir de extractos vegetales se está llevando a cabo, debido al gran potencial que estas presentan en áreas como lo son: la medicina, sector energético, óptica, remediación de aguas, catálisis, etc.

2.9.1 Nanopartículas de plata y oro.

Se ha comprobado que las nanopartículas de plata tienen excelentes actividades catalíticas para algunas reacciones tales como la oxidación de metanol a formaldehído y etileno a óxido de etileno[91]. Por otro lado, Las propiedades únicas de las nanopartículas de oro y su habilidad para catalizar reacciones a baja temperatura, tales como la hidrogenación han atraído el interés para su investigación. Además, la actividad catalítica de las nanopartículas de oro y plata es dependiente de su tamaño y forma. Por ejemplo, se ha observado que las nanoesferas de oro catalizan la reducción de compuestos aromáticos con una mayor velocidad que cuando se emplean nanoprismas y nanorodillos [129]. En otro trabajo, el poder catalítico de las nanopartículas de oro fue evaluado por Shufen Wu y col. [130], que utilizaron un edulcorante no calórico (espartame) como agente reductor, el rango de tamaños de partícula que obtuvieron fue de 1.2 a 50 nm los cuales son apreciables en la Figura 2.27. Además determinó que las nanopartículas de oro sintetizadas a través de espartame mostraron tener buena actividad catalítica para la reducción de p-nitrofenol a p-aminofenol en presencia de NaBH_4 .

Por otro lado, Sandip Saha y col. [131], obtuvieron nanopartículas de plata y oro por medio de una síntesis verde asistida fotoquímicamente, ver Figura 2.28, utilizaron alginato como un agente reductor y estabilizador. Al caracterizar las nanopartículas por técnicas de microscopía,

encontraron que presentaban formas esféricas en su mayoría con tamaños <10 nm. Evaluaron la eficacia de las nanopartículas estabilizadas con alginato como catalizadores para la reducción de 4-nitrofenol (4-NP) a 4-aminofenol (4-AP) y determinaron que la reacción fue mucho más rápida en el caso de las nanopartículas de Ag en comparación con la de Au. Mencionaron que la razón detrás de esto puede deberse a que la plata es un mejor catalizador o pudiera ser debido a una diferencia en la cobertura de la superficie. En ambos casos, la reacción fue muy eficiente y siguió una cinética de orden cero. Por último determinaron que la plata como catalizador mostró mucha mayor eficiencia que el oro. Los nuevos catalizadores basados Ag y Au preparados en biopolímeros son estables, ecológicos, fácil de preparar y reciclables, por lo tanto tienen potencial para aplicaciones industriales.

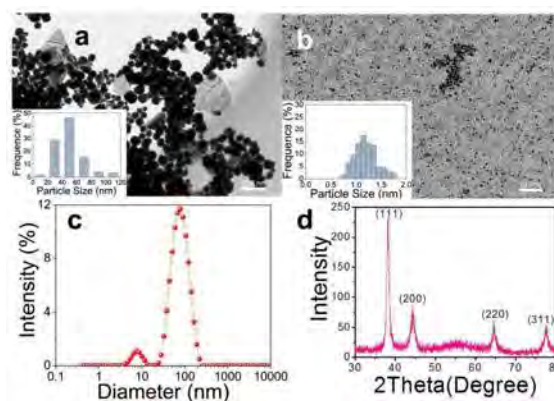


Figura 2.27 Caracterización de nanopartículas de Au por diferentes técnicas: a, b) imágenes de transmisión y sus respectivos histogramas, c) análisis por DLS y d) patrón de DRX [131].

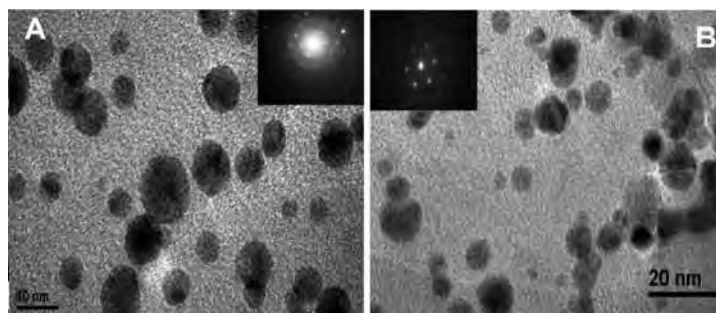


Figura 2.28 Imágenes obtenidas por microscopía electrónica de transmisión donde se aprecian las NPs de: A) Ag y B) Au [131].

Finalmente en la tabla 2.3, se presenta un condensado de los trabajos relacionados a la síntesis ecológica de nanopartículas monometálicas de Ag y Au reportadas recientemente, en donde se describe el tipo de planta empleada, el tamaño de partícula y la aplicación que le dieron los autores.

Tabla 2.3 Trabajos relacionados a la síntesis ecológica de nanopartículas monometálicas de Ag y Au recientemente reportados.

Planta	Metal	Forma y Tamaño	Aplicación	Referencia
<i>Croton Caudatus Geisel</i>	Au	esférica de 20 a 50 nm	Actividad de citotoxicidad in vitro y actividad antimicrobiana in vitro.	2019 [132]
<i>Chenopodium murale</i>	Au	de 8 a 27 nm esférica, hexagonal e irregular	Películas poliméricas para aplicaciones optoelectrónicas y ópticas.	2019 [133]
<i>Hibiscus sabdariffa</i>	Au	Esférica de 7 ± 2 nm	Actividad electrocatalítica de la electro oxidación de nitrito.	2019 [134]
<i>Solanum nigrum</i>	Au	Esférica 23 nm and 16 nm	Almacenamiento de energía electroquímica.	2019 [135]
<i>Agarose</i>	Au	Irregular 10 a 100 nm	Reducción de p-nitrofenol en modo de flujo continuo.	2019 [136]
<i>Extracto de desechos de uva y naranja</i>	Ag	Esférica de 3 a 14 nm y 5 a 50 nm	Actividad antimicrobiana contra patógenos transmitidos por los alimentos.	2019 [137]
<i>Berberis vulgaris</i>	Ag	Esférica de 30 a 70 nm	Actividad antibacterial	2019 [138]
<i>Passiflora edulis f. flavicarpa</i>	Ag	Esférica de 3 a 7 nm	Actividad antioxidante y fotocatalítica	2019 [139]
<i>Eriobotrya japonica</i>	Ag	9.26 nm	Degradación de colorantes reactivos rojo 120 y negro 5	2019 [140]

2.9.2 Nanopartículas platino y paladio.

La síntesis de nanopartículas de platino (PtNPs y PdNPs) con tamaños y formas controladas es un objetivo atractivo para el desarrollo de catalizadores de gran actividad para la síntesis de multi productos químicos [141]. Las NPs Pt bien dispersadas también son un importante catalizador para reacciones en celdas de combustible tipo PEM, debido a que catalizan la oxidación de hidrógeno en el ánodo y la reducción de oxígeno en el cátodo. En la reacción de reducción de oxígeno (RRO), la superficie del catalizador de platino tiende a ser protegida por el electrolito o una capa hidroxí.

Como resultado, los sitios activos sobre la superficie de platino se reducen en número, y la eficiencia del catalizador es limitada. Para mejorar la actividad de la RRO, los catalizadores de platino deben ser aleados con diversos metales de transición, o hechos con formas controladas a reducir la fuerza de unión entre los átomos de platino y las especies adsorbidas [142, 143]. En la tabla 2.4 se muestran algunos de los trabajos relacionados a la síntesis verde de nanopartículas de Pd y Pt reportados recientemente. De acuerdo a la tabla se puede observar que la mayoría de los trabajos reportan aplicaciones catalíticas y biomédicas.

Tabla 2.4 Condensado de los trabajos relacionados a la síntesis ecológica de nanopartículas monometálicas Pd y Pt reportados recientemente.

Planta	Metal	Forma y Tamaño	Aplicación	Referencia
<i>Filicium decipiens</i>	Pd	Esféricas de 2 a 22 nm	Actividad antibacterial en bacterias Gram positivas y negativas	2017 [144]
<i>Aspalathus linearis</i>	PdO	Tetragonal de 22.7 nm	Actividad Electroquímica	2018 [145]
<i>Catharanthus roseus</i>	Pd	Esférica de 38 nm.	Degradación del rojo fenol	2015 [146]
<i>Pistacia Atlantica Fruit Broth</i>	Pd	Esféricas de 15 nm	No Aplica	2018 [147]
<i>Piper nigrum</i>	Pd	Esféricas de 2 a 7 nm	Reacción de acoplamiento de Hiyama	2018 [148]
<i>Garcinia mangostana L.</i>	Pt	nano-aglomerados 20 y 25 nm	Actividad antibacterial sinérgica combinada con diferentes clases de antibióticos.	2019 [149]
<i>Dates</i>	Pt	Esférica de 1.3 a 2.6 nm	Tratamiento de células cancerosas	2019 [150]
<i>Sterculia Acuminata Fruits Extract</i>	Pt	Amorfo de 3.4 nm	Reducción catalítica de contaminantes orgánicos	2018 [151]
<i>Croton Caudatus Geisel</i>	Pt	Esférica de 10 nm	Aplicaciones biomédicas y biotecnológicas.	2018 [152]

En el trabajo reportado por Chao Wang y col. [153], sintetizaron nanopartículas de platino por reducción de acetilacetato de platino, en presencia de ácido oleico, oleilamina, y una pequeña cantidad de pentacarbonilo de hierro, las nanopartículas presentaron tamaños de 3 a 7 nm con diferentes formas (Figura 2.29).

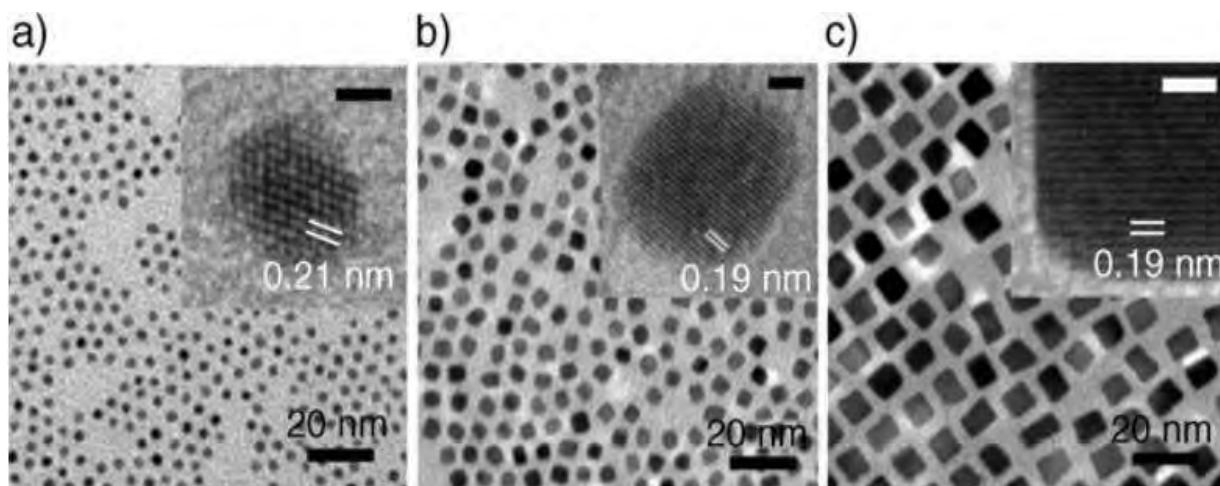


Figura 2.29 Micrografías de MET representativas de las NPs de Pt en sus diferentes formas: a) poliédrica 3 nm b) cúbicas truncadas 5 nm y c) cúbicas 7 nm [153].

Realizaron pruebas de electrodo de disco rotatorio (RDE) para analizar la actividad intrínseca de la reacción de reducción del oxígeno de los catalizadores de platino. La densidad de corriente de la RRO para los nanocubos de platino fue cuatro veces mayor que para las NPs poliédricas o las cúbicas truncadas, lo que indica que la actividad RRO depende de hecho de la forma, no en el tamaño, de las NPs de Pt.

Por otro lado, dentro de las investigación (investigaciones) relacionadas con las nanopartículas de Pt se encuentra la realizada por Radha Narayanan y col. [154], evaluaron la propiedad catalítica de las partículas en función de su forma. Para la reducción de las sales emplearon una concentración de $8 \times 10^{-5} \text{M}$ y realizaron dos métodos de síntesis el método de reducción H_2 con la cual obtuvieron formas tetraédricas y cúbicas al variar la concentración del agente estabilizante PVP (polivinilpirrolidona) y realizando un ajuste del pH a 9, el segundo método de síntesis fue una reducción de los iones Pt_2^+ mediante etanol con el cual lograron obtener formas cuasiesféricas. Los coloides fueron analizados por MET, mediante las imágenes obtenidas determinaron el tamaño promedio de las nanopartículas en sus diferentes formas teniendo tamaños de 4.8 nm para las tetraédricas, 7.1 nm las cubicas y 4.9 nm en las esféricas, en la Figura 2.30 se presentan imágenes de transmisión donde se aprecian las diferentes formas de partícula que obtuvieron.

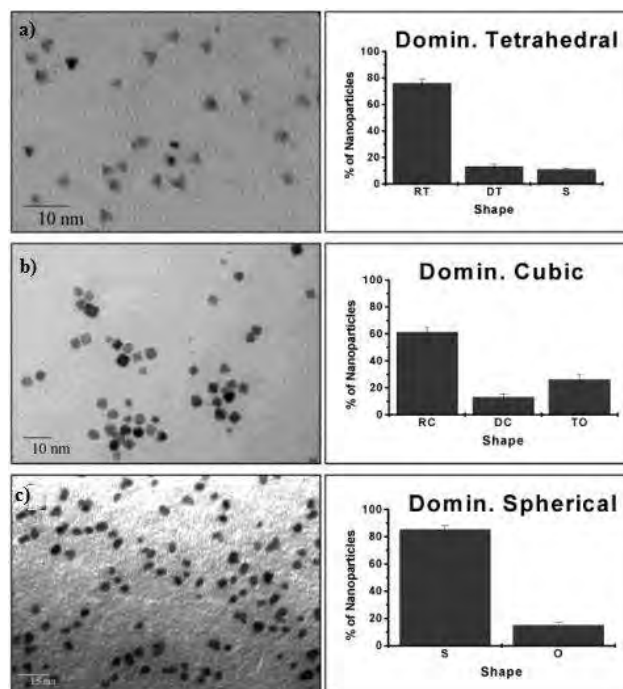


Figura 2.30 Micrografías de MET y distribuciones de forma predominantemente a) tetraédrica, b) cúbica y c) cuasi esférica [154].

Para determinar la actividad catalítica de las nanopartículas determinaron la fracción de átomos de la superficie, situados en las esquinas y los bordes para las tres formas tomando como referencia nanopartículas del mismo tamaño, obteniendo como resultado: $\sim 35\%$ para el tetraedro, $\sim 13\%$ para cuasiesférica, y $\sim 6\%$ para las partículas cúbicas, lo que sugiere que las nanopartículas tetraédricas son las más activas, seguido por las nanopartículas esféricas, y a continuación, las nanopartículas cúbicas. Por último determinó que a medida que el $\%$ de átomos de la superficie en las esquinas y bordes aumenta, la constante de velocidad aumenta exponencialmente. Esto confirma que para nanopartículas de diferentes formas, pero del mismo tamaño, cuanto mayor es el porcentaje de átomos en el borde y esquinas de una nanopartícula, más catalíticamente activa es.

En estudios reportados sobre la actividad catalítica de las nanopartículas de paladio Mahmoud Nasrollahzadeh y col. [155], presentaron la síntesis verde de nanopartículas de paladio utilizando un extracto de hoja *Hippophae rhamnoides* (Figura 2.31) y su aplicación como catalizadores heterogéneos para el acoplamiento de Suzuki-Miyaura en agua. La reacción de acoplamiento de Suzuki-Miyaura catalizada por paladio (Pd) en la presencia de ligandos de fosfina es una de las herramientas de gran alcance para la formación selectiva de enlaces C-C para la construcción de

esqueletos biaril, que a menudo se consideran como estructuras parciales en productos farmacéuticos, productos naturales, polímeros y ciencia de los materiales.



Figura 2.31 Imagen de la planta de *Hippophae rhamnoides* Linn donde se aprecian sus hojas y fruto.

Las nanopartículas sintetizadas se caracterizaron por diferentes técnicas determinando de esta manera que la distribución de tamaño de partícula se encontraba en el intervalo de 2.5 a 14 nm presentándose en su mayoría con formas esféricas, además, establecieron que las nanopartículas de Pd son un catalizador eficiente, estable y reciclable para la reacciones de acoplamiento de Suzuki-Miyaura. Por ultimo mencionaron que el método presenta una amplia variedad de funcionalidad, y una excelente capacidad de reutilización del catalizador.

2.10 Nanopartículas bimetálicas.

Como se discutió anteriormente algunos inconvenientes de los catalizadores puros de Pt son: el alto costo, baja abundancia en la Tierra, la baja utilización y la eficiencia, por lo que se encuentra limitada la aplicación práctica a gran escala, por lo tanto, las investigaciones se han enfocado a mejorar la actividad catalítica del Pt y Pd para reducir su consumo [156]. Por otro lado, las nanopartículas bimetálicas en una configuración tipo núcleo-coraza presenta una gran variedad de

aplicaciones catalíticas debido a la sinergia entre los elementos involucrados, de esta manera, la mejora en las propiedades de estos compuestos se ve favorecida positivamente en comparación a sus contrapartes monometálicas, por lo cual, la comunidad científica ha prestado un gran interés en los últimos años a la síntesis, caracterización y aplicaciones de dichas configuraciones. Sin embargo, las investigaciones sobre el tema son mínimas con respecto al empleo de métodos ecológicos. A continuación en la Tabla 2.5 se presentan algunos de los trabajos relacionados a nanopartículas bimetálicas publicados en la literatura.

Tabla 2. 5. Nanopartículas bimetálicas tipo núcleo-coraza y aleaciones de metales de transición reportadas en la literatura.

Composición	Estructura	Forma	Tamaño	Referencia
Pd@Au	Aleación	Forma irregular	5.1 nm	[157]
Au@Pd	Núcleo-coraza	Forma de los icosaedros regulares.	11.5 nm	[158]
Au@Pd	Aleación	Forma indefinido	tamaño indefinido	[159]
Au@Pt	Aleación y núcleo-coraza	Forma irregular	2 nm	[160]
Pt@Ag	Aleaciones	uniforme y esférica	5–3 nm	[161]
Pd@Ag	Aleación	Esférica	15 nm	[162]
Pt@Ag	Núcleo-coraza	Esférica	1.9/3.5 nm	[163]
Ag/Pd	Núcleo-coraza	Esférica	2.4/ 3.2 nm	[164]
Au@Pd Ag@Pd	Clúster	Esférica	2/5 nm	[165]
Au/Pt	Aleación	Esférica	7.3 nm	[166]
Au@Pd	Tres capas núcleo-coraza	octaedro	5 nm	[167]
Pt/Au	Aleación	Cúbica	2.0 nm	[168]

2.10.1 Nanopartículas núcleo-coraza Ag@Pt.

En las NPs bimetálicas tipo núcleo-coraza conformadas de metales de transición, el espesor de la coraza tiene un papel de gran importancia en las propiedades finales de las nanopartículas; a medida que incrementa este espesor, los efectos en las propiedades se modifican. En el caso en particular de las NPs bimetálicas núcleo@coraza Ag@Pt reportadas por Viktoria Grasmik y col. [169], lograron obtener nanopartículas con diámetros entre 15 y 25 nm mediante el uso de borohidruro de sodio como agente reductor, sintetizaron partículas con diferentes composiciones nominales de Ag y Pt desde una composición de Ag10Pt90 hasta Ag90Pt10 y las analizaron mediante UV-Vis (Figura 2.32). Por otro, lado utilizando técnicas de microscopía determinaron que las partículas con un alto contenido de platino presentaron una morfología en su mayoría esféricas ver Figura 2.33.

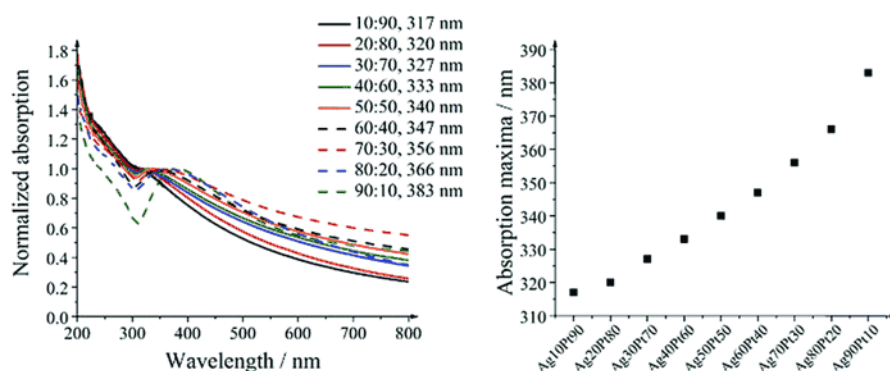


Figura 2.32 Espectros UV-Vis de nanopartículas plata-platino (izquierda) y el cambio en la función de absorción máxima en función a la composición (derecha) [169].

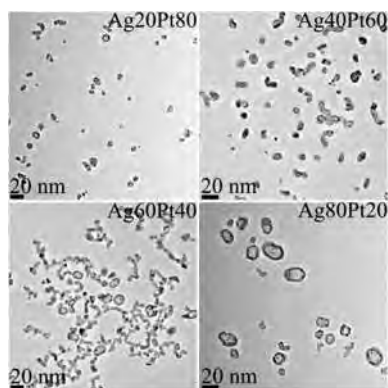


Figura 2.33 Micrografías electrónicas de transmisión representativas de nanopartículas de plata-platino [169].

Finalmente, determinaron que las partículas fueron citotóxicas para las células madre mesenquimales humanas por encima de 50% en moles de plata. Esto lo explicaron mediante experimentos de disolución en el que la plata solo se liberaba al 50% en moles y por encima. En contraste, las partículas ricas en platino (menos del 50% en moles de plata) no liberaron iones de plata. Esto indica que la presencia de platino modificó las propiedades de las nanopartículas inhibiendo la disolución oxidativa de la plata. Por otro lado, hablando de las propiedades catalíticas de las nanopartículas bimetálicas el acoplamiento de estos dos metales no solo puede reducir el costo del catalizador, sino también mejorar eficientemente los rendimientos catalíticos del Pt debido al efecto sinérgico entre Pt y el metal de acoplamiento. En el trabajo reportado por Caiqin Wang y col. [170], sintetizaron nanopartículas Ag@Pt con una morfología dendrítica mediante una reacción de reemplazo galvánico, el procedimiento se observa en la Figura 2.34.

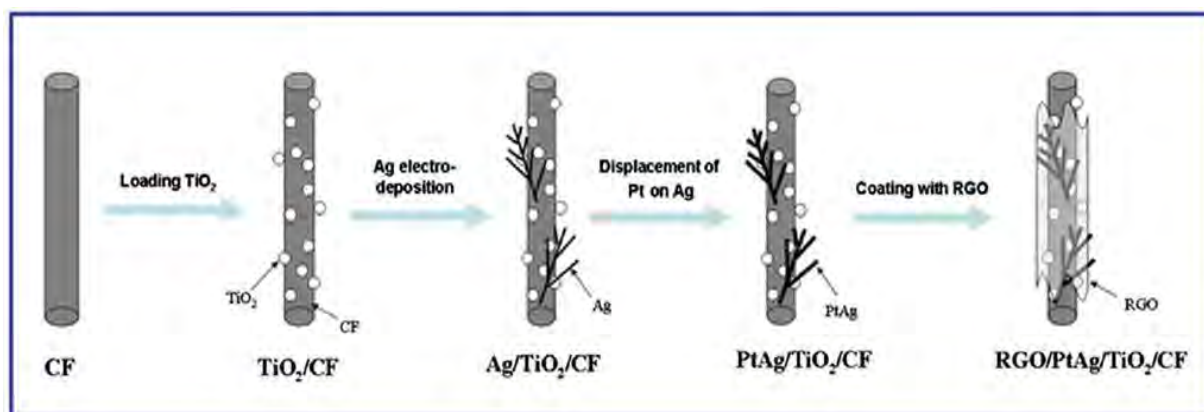


Figura 2.34 Esquema de preparación del electrodo RGO/Ag@Pt/TiO₂ [170].

Aplicaron un mapeo químico elemental por EDX para confirmar la estructura bimetálica Ag@Pt desde la perspectiva de la distribución de los elementos Figura 2.35, el cual reveló una distribución similar entre la Ag y Pt, ambos en un perfil dendrítico. La distribución de elementos indicó que el Pt se depositó con éxito sobre la superficie del sustrato de la plata dendrítica, formando un núcleo de Ag y una cubierta de Pt. Indicaron que la propiedad única de la estructura puede dar lugar a un efecto combinado, que no puede lograrse fácilmente con una composición monometálica.

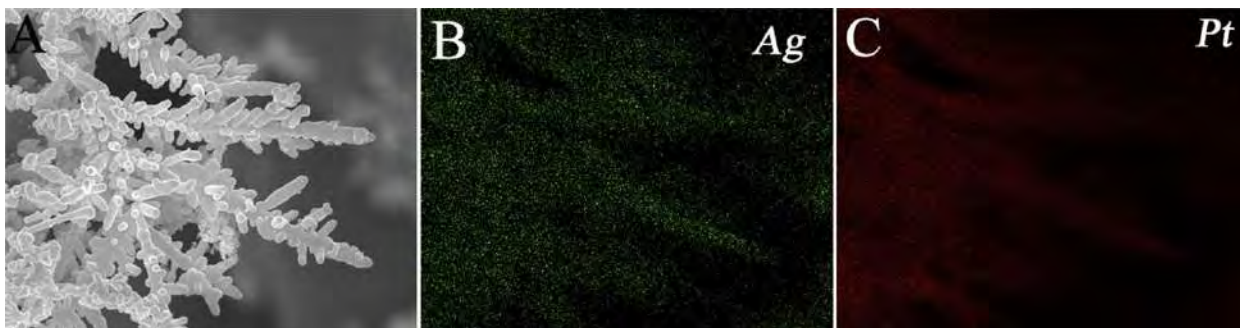


Figura 2.35 Mapeo químico por EDX de la estructura dendrítica Ag@Pt (A) y su distribución de elementos (B) Ag y (C) Pt [170].

Finalmente, estudiaron el rendimiento foto-electrocatalítico del conjunto bimetalico y su estabilidad frente a la oxidación del metanol mediante voltametría y cronoamperometría. Evaluaron factores como la superficie y su actividad electroquímica, la densidad de corriente máxima, la tolerancia al envenenamiento contra agregados de CO y la estabilidad a largo plazo, determinando que el rendimiento foto-electrocatalítico de las partículas Ag@Pt mejora con la radiación UV en comparación con su contrapartes: el electrodo Pt y el electrodo Ag.

2.10.2 Nanopartículas núcleo-coraza Ag@Pd.

Actualmente, el paladio (Pd) se ha desarrollado ampliamente como uno de los sustitutos más adecuados para los catalizadores base Pt, sin embargo, el Pd monometálico exhibe propiedades electroquímicas limitadas, ya que su estructura electrónica no es favorable para la transferencia de electrones durante procesos de electrooxidación largos [171, 172]. Actualmente, se han desarrollado muchas estrategias para modular la estructura electrónica del Pd y uno de los enfoques más eficientes es incorporar un segundo metal al Pd para formar catalizadores bimetalicos. Por otro lado, debe de haber un ajuste en la superficie del electrocatalizador para obtener áreas de alta superficie activa y facetas específicas para mejorar sus propiedades electroquímicas y aumentar sus aplicaciones comerciales [173]. Chia-Cheng y col. [174], sintetizaron nanopartículas de Ag-Pd empleando un surfactante conocido como dodecil sulfato de sodio (SDS), sin la presencia de un agente reductor externo. Tanto los espectros de absorción UV-Vis como los patrones de difracción de rayos X (Figura 2.36) para las mezclas bimetalicas y físicas de nanopartículas individuales

revelaron la formación de una estructura bimetalica. Además, las nanopartículas de Ag-Pd mostraron una excelente actividad catalítica. Del mismo modo, se reportó la preparación de nano plaquetas de Ag/Pd dispersas mediante la aplicación de la mezcla de alícuotas de nitratos metálicos y ácido ascórbico en una solución de ácido nítrico que contenía goma árabe. Al analizar la forma y el tamaño de los platos por microscopía electrónica de barrido, ver Figura 2.37, determinaron que las nanopartículas bimetalicas variaron con la relación de las sales plata/paladio y la concentración de ácido nítrico. El estudio concluyó que ambos parámetros desempeñaban un papel crítico en la nucleación y el crecimiento de las partículas de bimetalicas [175].

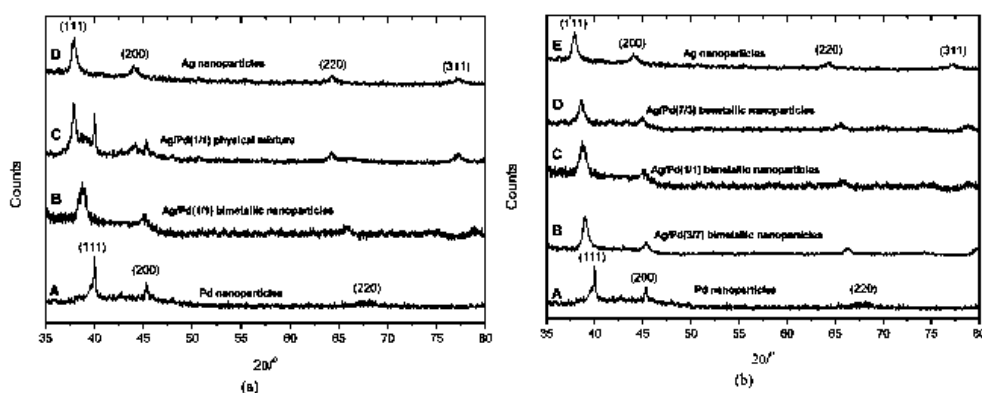


Figura 2.36 Patrones de DRX (a) NPs de Ag, Pd, mezcla de Ag/Pd, así como nanopartículas de Ag/Pd (1/1); (b) Nanopartículas de Ag/Pd en diferentes fracciones molares [174].

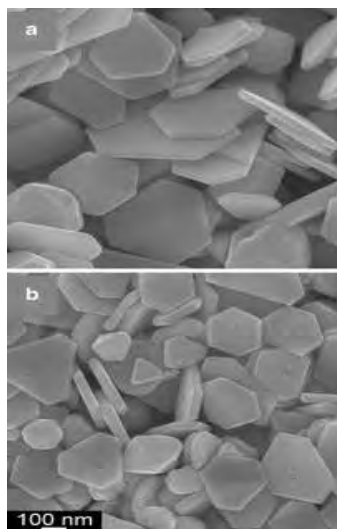


Figura 2.37 Nanoplaquetas de Ag y nanoplaquetas AgPd obtenidos mediante nucleación controlada y crecimiento por difusión en soluciones ácidas [175].

Felora y col. [162], también prepararon NPs de Ag/Pd a través de un sistema de microemulsión, se prepararon nanopartículas bimetálicas con varias relaciones de concentración de iones de plata adicionales a iones de paladio mediante un método de reducción autorregulado. El tamaño de las nanopartículas bimetálicas, dependía de la relación molar de Ag^+ a Pd^{2+} . Además, los espectros de resonancia de plasmón de superficie confirmaron que las nanopartículas bimetálicas preparadas eran estructuras enriquecidas con una coraza de Pd.

2.10.3 Nanopartículas núcleo-coraza Au@Pd.

Dentro de los trabajos reportados en la síntesis de nanopartículas núcleo-coraza de Au-Pd se encuentra la realizada por Guowu Zhan y col. [176], que sintetizaron nanopartículas mediante el extracto acuoso de hojas secas de *Cacumen Platycladi* (CP), que fungió como agente reductor y estabilizante de las partículas. Las nanopartículas fueron preparadas en un solo paso al mezclar las sales precursoras en una solución acuosa con un volumen de 40 ml, conteniendo 0,25 mM de HAuCl_4 y 0,25 mM PdCl_2 y la solución con el extracto acuoso de CP. Dentro de los resultados que obtuvieron para estas condiciones fue un tamaño de partícula de 7.4 nm y una forma esférica bien definida. Los espectros de UV-Vis mostrados en la Figura 2.38a presentaron una resonancia en el plasmón de superficie a 531 nm que corresponde a la del Au puro, el Pt no presentó ninguna banda de resonancia. Además caracterizaron las NPs bimetálicas Au-Pd por DRX (Figura 2.38b), las cuales exhibieron en el patrón de difracción una banda ancha a $39,0^\circ$ (2θ), más cerca de los valores medios del Au (111) ($38,3^\circ$, 00-004-0784) y Pd puro ($40,0^\circ$, 00-046-1043), reflejando la formación de las NPs de Au-Pd.

Finalmente, concluyeron que la biorreducción simultánea de una mezcla acuosa de $\text{HAuCl}_4/\text{PdCl}_2$ con CP produjo con éxito nanopartículas bimetálicas esféricas de Au-Pd con unos tamaños de diámetro pequeño y la distribución de tamaños estrecha, por lo que podrían ser utilizadas como potenciales agentes para la catálisis de diversas reacciones.

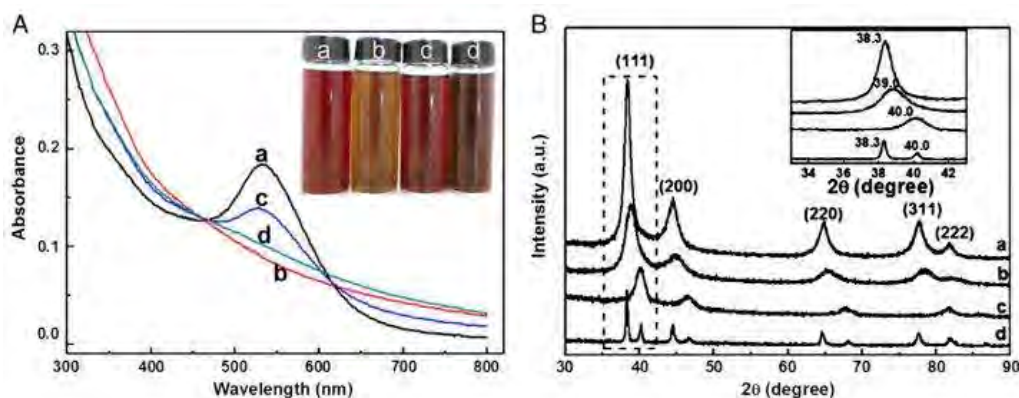


Figura 2.38 Imágenes donde se aprecian dos técnicas de caracterización para las NPs tipo núcleo-coraza de Au-Pd a) Espectros de UV-Vis y b) patrones de DRX [176].

Jie-Ning Zheng y col. [177], sintetizaron nanopartículas bimetalicas núcleo de Au y coraza de Pd mediante el uso de ácido etanosulfónico (HEPES), el cual utilizó como un agente reductor y un agente estabilizante. Realizaron el análisis correspondiente por microscopía de transmisión y los tamaños medios de partícula que obtuvieron en sus histogramas fueron de alrededor de 38,39 nm para el Au y 36,53 nm para el Pd, ver Figura 2.39.

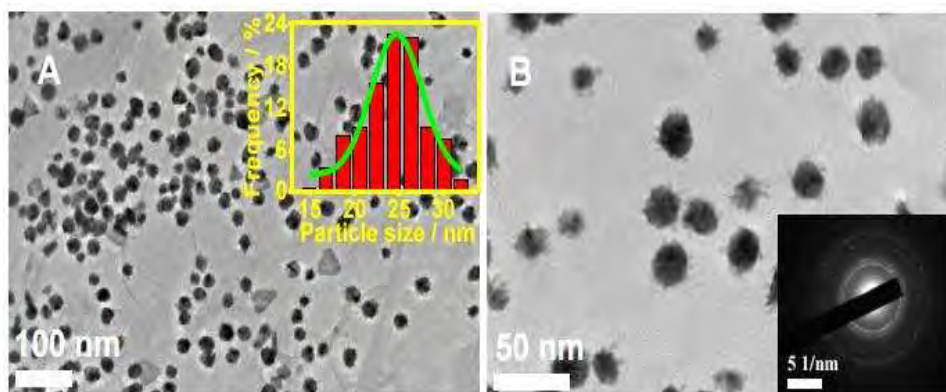


Figura 2.39 Imágenes de MET donde se observan nanopartículas bimetalicas tipo núcleo-coraza de Au-Pd acompañadas de: a) histograma y b) patrón de difracción de electrones [177].

Por último, depositaron las nanopartículas en grafeno para probar su actividad catalítica en la reacción de reducción de oxígeno y la oxidación del metanol en un medio alcalino, concluyeron que las partículas exhibieron una actividad catalítica mejorada en medios alcalinos, en comparación

con catalizadores comerciales de Pd. Esto se atribuye a la gran área de superficie y los efectos sinérgicos entre Au, Pd. El enfoque desarrollado se puede utilizar para la preparación de catalizadores basados en el grafeno eficientes en celdas de combustible.

2.10.4 Nanopartículas núcleo-coraza Au@Pt.

En el estudio desarrollado por Guojun Zhang y col. [178], presentan un método de síntesis verde para la fabricación de nanopartículas tipo núcleo-coraza de Au-Pt con una alta dispersión implementando temperatura y ácido gálico (AG) como agente reductor y estabilizante. La síntesis propuesta fue realizada en un solo paso al hacer uso de las diferencias en los potenciales de reducción de las sales metálicas AuCl_4^- y PtCl_6^{2-} , donde los iones AuCl_4^- se reducen preferentemente a núcleos de Au y los iones de PtCl_6^{2-} se depositan continuamente sobre la superficie del núcleo de Au como una coraza de Pt.

Reportaron que al analizar las nanopartículas obtenidas por la técnica de UV-Vis en sus diferentes condiciones referentes a las relaciones de radios núcleo-coraza 9:1, 1:1 y 1:9 mostrados en la Figura 2.40, la resonancia del plasmon se veía influenciada de manera significativa presentando una resonancia a 522 nm para la relación de radios 9:1 la cual es representativa de las nanopartículas de Au puras, con forma la capa de recubrimiento de paladio se incrementa la resonancia del plasmon que prevalece se encontraba a 600 nm siendo este el de las NPs de Pt.

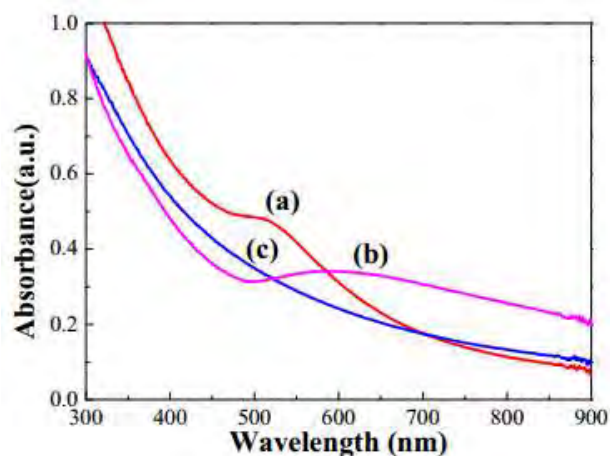


Figura 2.40 Espectros de absorción UV-Vis de los nanocoloides Au-Pt preparados usando AG como reductor y estabilizante en diferentes relaciones de radio: a) 9: 1, b) 1: 1 y c) 1: 9 [178].

Por último, concluyeron en base a los estudios de microscopía de transmisión que a medida que la temperatura de reacción aumentó, la velocidad de reducción fue más rápida permitiendo obtener tamaños de partículas más pequeños acompañados por una dispersión más fina, además al modificar la molaridad de las sales se obtuvo un control sobre la relación de radios núcleo-coraza.

Por otro lado, Ali A. Alshatwi y col. [179], sintetizaron ecológicamente nanopartículas bimetálicas Au-Pt mediante el uso de un té de polifenoles, el cual actuó como agente reductor y estabilizante. La síntesis fue llevada a cabo en un solo paso al mezclar 25 ml de solución acuosa de cada una de las sales precursoras a una concentración de 0.001 M. las nanopartículas obtenidas presentaron formas esféricas en su mayoría y con tamaños en el rango de 20–50 nm. Mediante el análisis de los coloides por UV-Vis determinaron que la resonancia del plasmon para las partículas se encontraba a 580 nm ver Figura 2.41. La intensidad máxima mostró un desplazamiento función del tiempo, lo que confirmó la formación de nanoestructuras Au-Pt con el aumento de tamaño de partícula. Con respecto a la caracterización por DRX se analizó la naturaleza cristalina de las partículas de Au-Pt. El patrón de DRX de la muestra Figura 2.42 presentó 4 picos a 39,5 (111), 44,39 (200), 64,58 (220) y 77,55 (311), que corresponden a los picos de las nanopartículas de oro y de platino, los picos con mayor intensidad corresponden a la coraza, los cuales se encontraron ligeramente desplazados debido a la formación de las partículas tipo núcleo-coraza de Au-Pt. En resumen, concluyeron en que se puede lograr una síntesis de nanopartículas bimetálicas fácil y reproducible del tipo núcleo-coraza a temperatura ambiente empleando TPP como agente reductor y estabilizante la cual podría ser escalable a nivel industrial.

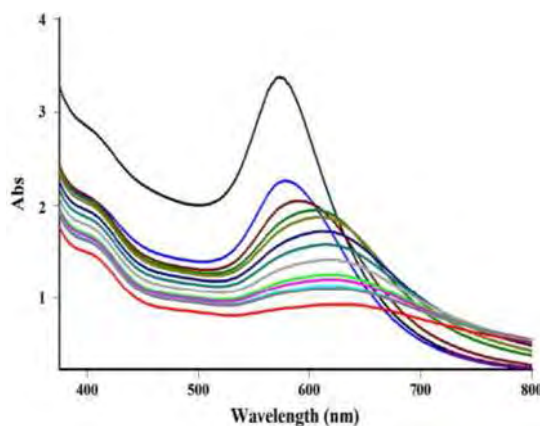


Figura 2.41 Espectros UV-Vis de la síntesis de nanopartículas bimetálicas Au-Pt en función del tiempo [179].

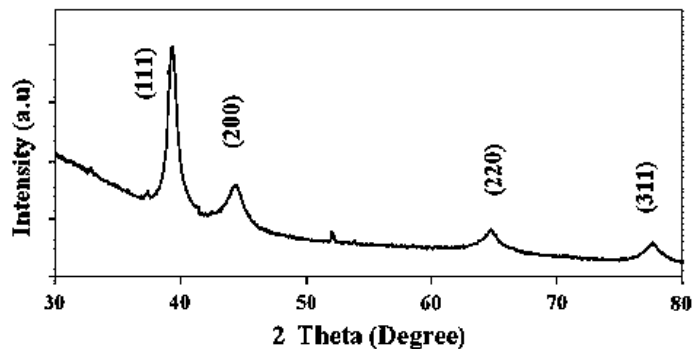


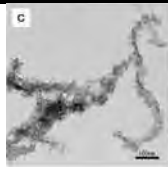
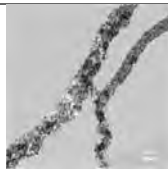
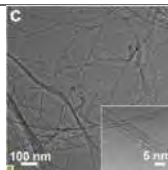
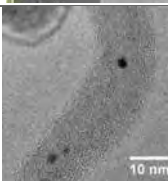

Figura 2.42 Patrón de DRX donde se presentan los picos característicos de las nanopartículas bimetálicas Au-Pt indexados con los elementos puros del Au y el Pt [179].

2.11 Decoración de nanotubos de carbono con nanopartículas metálicas.

Las propiedades electrónicas y mecánicas de los nanotubos de carbono (NTC), fueron reportadas por primera vez en 1991 por Iijima [180], desde esa fecha se ha generado una gran atención interdisciplinaria dirigida a los NTC. En los últimos años, se han desarrollado metodologías de modificación química, dirigidas a la generación de características más atractivas de los NTC. Con este fin, se han preparado y caracterizado una amplia gama de derivados que exhiben aplicaciones en biotecnología, conversión de energía/almacenamiento de combustibles, catálisis, nano dispositivos electrónicos, etc [181]. Debido a las múltiples propiedades electrónicas, ópticas, magnéticas y catalíticas de las nanopartículas metálicas y sus aplicaciones en áreas, desde química, física, ciencias de materiales, biología y medicina [182]. Los investigadores se han centrado en la combinación de las dos clases de materiales (NTC y NPs) logrando una integración exitosa de las propiedades de los dos componentes en nuevos materiales híbridos que presentan características importantes para la catálisis y la nanotecnología. Los compuestos de los NTC con NPs, se pueden lograr a través de dos vías principales. En la primer vía, mediante una nucleación heterogénea, las NPs se sintetizan directamente sobre la superficie de los NTC mediante la reducción de las sales metálicas en un medio que contenga los NTC dispersos, en este caso, actuarán las fuerzas de van der Waals, que en algunos casos son lo suficientemente fuertes como para garantizar una adhesión significativa de las NPs. En el segundo enfoque, las NPs se forman previamente y se unen a los NTC utilizando un enlace covalente a través de moléculas orgánicas [183]. Se han utilizado

diversos metales nobles (Pt, Au, Pd, Ag, Rh, Ru), comúnmente empleados en reacciones catalíticas heterogéneas para la decoración de NTC como materiales de soporte mejorando así sus propiedades catalíticas. Se han reportado aplicaciones de estos materiales híbridos en componentes funcionales como lo son: supercapacitores, sensores de gas, biosensores, almacenamiento de hidrógeno [184]. En la Tabla 2.6 se presentan algunos de los trabajos relacionados a la decoración de nanotubos de carbono con nanopartículas metálicas en la cual se observan los métodos empleados y los resultados obtenidos, así como sus aplicaciones.

Tabla 2.6 Trabajos relacionados a la decoración de nanotubos de carbono con nanopartículas metálicas.

NTC/NPs	Método	Tamaño de partícula	Micrografía MET	Aplicación	Referencia
NTC/ Ag-PtNPs	Polimerización oxidativa química in situ y método de co-reducción química	6.8 nm		Rendimiento electroquímico por voltametría cíclica	2018 [185]
NTC/PtNPs	Reducción directa del Pt mediante una lámina de zinc en solución de HCl al 2%	2.45 nm		Oxidación del metanol en electrolito alcalino	2019 [186]
NTC/AuNPs	NTC sumergidos en una solución de HAuCl ₄ -4H ₂ O a 10 mM durante 1 h	4 nm		Rendimiento de la conductividad eléctrica y térmica.	2019 [187]
NTC(MW)/Ag-PtNPs	Síntesis inter matriz para la carga del primer metal y un reemplazo galvánico para el segundo metal	2.9 nm		Reducción de 4-nitrofenol	2019 [188]
NTC(MW)/Ag	Biosíntesis con el extracto de hojas de Pistacia atlantica.	No específica		Degradación de colorantes orgánicos en agua.	2019 [189]

CAPÍTULO III. METODOLOGIA EXPERIMENTAL.

En este capítulo se describe la metodología llevada a cabo durante la experimentación, en la Figura 3.1 se presenta un diagrama de flujo donde se observa de manera general los pasos que se desarrollaron en esta etapa. En primera instancia, se seleccionó la planta a utilizar en base a criterios relacionados con la química de las plantas y el origen de las mismas (Especie endémica), para posteriormente realizar una molienda mecánica de alta energía con el fin de facilitar la extracción de los agentes reductores y estabilizantes de la planta, seguido de la caracterización por espectroscopia de infrarrojo por Transformadas de Fourier (FT-IR) para determinar los grupos funcionales presentes en la misma. Posteriormente, se prepararon las soluciones precursoras de las sales metálicas correspondientes y una vez preparados tanto los extractos como las soluciones precursoras, se llevó a cabo la síntesis de las nanopartículas monometálicas y bimetálicas, las cuales fueron caracterizadas por UV-Vis, DRX, IR, MEB y MET. Finalmente, se evaluó la actividad fotocatalítica en la degradación de colorantes orgánica.

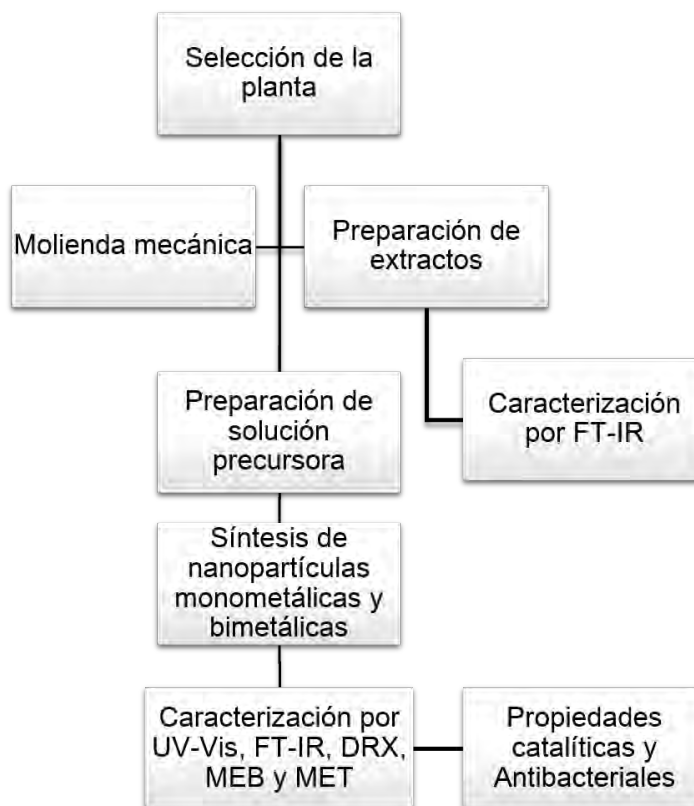


Figura 3.1 Diagrama de flujo de la experimentación llevada a cabo.

3.1 Selección de plantas.

La planta que se empleó es típica de las regiones de México, por lo que la adquisición es fácil y económica, el criterio de selección de la planta es en base a su química, esto es, mediante estudios fitoquímicos previamente reportados se pretendió que la planta contuviera por lo menos uno de los múltiples metabolitos atribuidos a la reducción química de sales metálicas, ya sean: flavonoides, terpenoides, proteínas o azúcares reductores. En base a los criterios antes mencionados, la planta seleccionada para obtención del extracto acuoso fue la siguiente:

Pirul: El nombre científico de este árbol es *Schinus molle* L, presenta hojas alargadas y un fruto en color rojizo (Figura 3.2). Su distribución en México se ha registrado en Guanajuato, Guerrero, Hidalgo, Estado de México, Jalisco, Michoacán, Morelos, Puebla, Querétaro, San Luis Potosí. Sus hojas y fruto contienen un aceite esencial rico en mono y sesquiterpenos. En el aceite esencial de la hoja se han identificado los monoterpenos car-3-ene, carvacrol, alfa-felandreno, y el lignano croweacín. Otros componentes de este órgano son el sesquiterpeno iso-precalamenediol, los flavonoides, quercetín y rutín y el estero, beta-sitosterol. En este grupo el compuesto alfa-amirina se ha detectado en toda la planta, así como el estero beta-sitosterol. En la farmacología de la planta se han confirmado sus propiedades analgésicas, antiinflamatorias, antitumorales, antifúngicas, antivirales, antibacterianas, insecticidas y repelentes [190].



Figura 3.2 *Schinus molle* L. rama con hojas y frutos; flores masculinas y femeninas.

3.2 Preparación de extractos.

Una vez recolectadas las hojas y tallos de la planta seleccionada, se prosiguió a realizar un lavado con agua destilada para eliminar cualquier agente externo (polvo, suciedad) que pudiera interferir en el proceso de síntesis, posterior a este paso se secaron las hojas bajo sombra durante un lapso de 10 a 14 días con el fin de eliminar la humedad contenida proveniente del lavado y la circulación natural de H₂O de la planta, al transcurrir el tiempo de secado las hojas y tallos se sometieron a un proceso de reducción de tamaño por molienda mecánica de alta energía para facilitar la extracción de las sustancias activas, los polvos obtenidos fueron almacenados en un contenedor hermético libre de humedad y refrigerados para su uso posterior, en la Figura 3.3 se muestra un diagrama general del proceso de obtención de los extractos.



Figura 3.3 Imagen donde se describe de manera general la preparación de un extracto acuoso a partir de plantas.

El proceso de preparación de los extractos se realizó por el método de infusión el cual consiste en calentar un volumen de agua destilada en combinación con los polvos de la planta sumergidos suministrando agitación magnética por un lapso de tiempo definido. Con el fin de determinar las condiciones óptimas para la obtención de los extractos acuosos en los experimentos se varió la concentración de la planta, tiempo de permanencia y temperatura, en la Tabla 3.1 se presentan las variables propuestas para la obtención de las infusiones.

Tabla 3.1 Parámetros considerados para la preparación de extractos acuosos en donde se varía la temperatura, tiempo y peso de las plantas.

Planta	Peso en g.	Volumen de agua en ml	Temperatura en °C	Tiempo de permanencia
<i>S. Molle.</i>	2, 4, 6, 8, 10	100	50, 60, 80	15, 25, 35

Las infusiones obtenidas se filtraron con papel Whatman n° 41 para descartar cualquier sólido proveniente de los polvos de las plantas y así evitar la contaminación al momento de proceder con la síntesis de las nanopartículas.

3.3 Preparación de las soluciones precursoras.

Las sales precursoras para sintetizar los núcleos monometálicos de Plata, Oro y las corazas de Platino y Paladio son mostradas en la Tabla 3.2. Estas sales fueron obtenidas en forma de cristales de la empresa “Reactivos Meyer”. Los precursores fueron preparados en solución acuosa en frascos ámbar de 250 ml para evitar la degradación por la luz solar. Cada solución fue preparada a un volumen final de 100 ml, de tal forma que se adicionaron los gramos correspondientes para obtener diferentes concentraciones molares para cada una de ellas, tomando en cuenta los pesos moleculares de cada sal.

Tabla 3.2 Sales metálicas precursoras y su peso en gramos para preparar diferentes concentraciones molares de las mismas.

Sal Metálica Núcleo	Peso molecular g/mol	mg de sal para 1 mM	mg de sal para 3 mM	mg de sal para 5 mM	
AgNO ₃	169.87	16.987	50.961	84.935	
HAuCl ₄	339.78	33.978	101.934	169.89	
Sal metálica Coraza	Peso molecular g/mol	mg de sal para 0.25 mM	Gramos de sal para 0.5 mM	mg de sal para 0.75 mM	mg de sal para 1 mM
H ₂ PtCl ₆	409.81	10.377	20.754	31.132	41.509
K ₂ PdCl ₄	326.42	8.16	16.321	24.482	32.642

3.4 Síntesis de nanopartículas.

La síntesis de las nanopartículas bimetálicas se llevó a cabo al mezclar las sales precursoras en diferentes volúmenes y concentraciones molares con el extracto acuoso de la planta antes descrita, que fungió como agente reductor y estabilizante de las sales metálicas. Se llevó a cabo el método de reducción en dos pasos y se determinaron los parámetros óptimos para la formación de nanopartículas con tamaños monomodales y monodispersos.

Ruta de síntesis en dos pasos:

- Nucleación homogénea de partículas monometálicas correspondientes a los núcleos en la configuración núcleo-coraza, correspondientes a las nanopartículas de oro y plata. La síntesis se llevó a cabo al mezclar las sales precursoras con el extracto de pirul en diferentes relaciones volumétricas asistida mediante agitación magnética para incrementar la velocidad de reacción inicial y fomentar la obtención de tamaños de partícula pequeños y monomodales. El agente reductor fue evaluado en diferentes concentraciones y volúmenes con el fin de determinar la cantidad óptima para lograr una síntesis secundaria correspondiente a la coraza mediante uso del extracto remanente.
- Nucleación heterogénea para lograr la obtención de la coraza en la configuración tipo núcleo-coraza. Se llevó a cabo al adicionar la sal precursora correspondiente al platino o paladio a diferentes concentraciones molares para la formación del coloide conteniendo los núcleos monometálicos previamente sintetizados. La adición se realizó gota a gota mediante una bureta volumétrica, la reacción fue asistida mediante agitación magnética para promover la homogenización y difusión de los iones metálicos a la superficie de las semillas previamente sintetizadas. Se evaluaron diferentes concentraciones de sal para ver su influencia en la formación de corazas con mayor diámetro.

En la Figura 3.4 se observa un esquema general del procedimiento de síntesis de nanopartículas bimetálicas en dos pasos, en donde primero se sintetizan los núcleos y posterior a esto se recubren con una coraza de Pt o Pd.

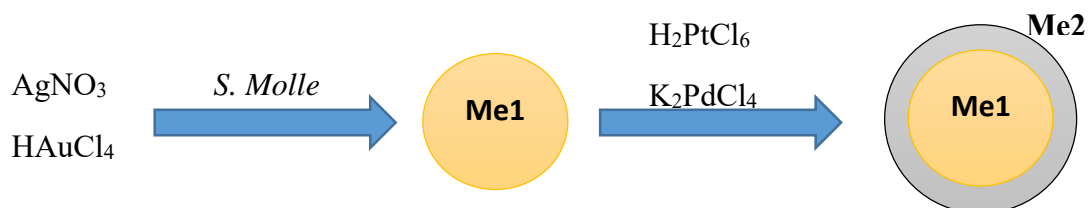


Figura 3.4 Imagen representativa del mecanismo de síntesis en dos pasos de nanopartículas bimetálicas núcleo-coraza.

En las Tablas 3.3 y 3.4 se presentan los parámetros considerados para la síntesis de nanopartículas mono y bimetálicas en relación al volumen de sales precursoras y concentración, para la formación del núcleo y la coraza de las partículas. Para el caso de las nanopartículas monometálicas la relación volumétrica se fijó a un volumen final de 10 mL de los cuales posteriormente se tomaron muestras para adicionar las sales secundarias y obtener nuevas relaciones volumétricas núcleos/sal secundaria.

Tabla 3.3 Variables consideradas para la síntesis de nanopartículas monometálicas.

Síntesis de núcleos	Sal precursora	Concentración mM	Relación de volumen EP/SP ml.
	AgNO_3	1, 3, 5, 7	3:1, 2:1, 1:1, 1:2
	HAuCl_4		

Tabla 3.4 Parámetros considerados para la síntesis de nanopartículas bimetálicas.

Síntesis de corazas	Sal precursora	Concentración mM	Relación de volumen núcleos/Sal Precursora
	K_2PtCl_4	0.25, 0.5, 0.75, 1	4-1, 2-1, 1-1
	PdCl_2		

3.5 Decoración de nanotubos de carbono.

La decoración de nanotubos de carbono (NTC) es un proceso en el cual el objetivo principal es anclar NPs metálicas a su superficie, las cuales confieran y/o mejoren ciertas propiedades a los mismos. Las propiedades que pueden mejorarse dependen del tipo de nanopartículas que se utilicen, de acuerdo a la naturaleza metálica de las NPs empleadas en proyecto de investigación se pretende mejorar sus propiedades catalíticas. En el presente trabajo se decoraron NTC a través de una nucleación heterogénea, se emplearon los mismos parámetros de relación volumétrica antes descritos en la metodología experimental para la obtención de NPs tanto monometálicas como bimetálicas, mediante el uso de una ruta verde con el fin de promover un método fácil y económico. A continuación se presenta el procedimiento seguido para decorar nanotubos con nanopartículas metálicas.

De acuerdo a trabajos previos relacionados con la obtención de NTC realizados dentro del grupo de investigación [191, 192], se determinó que el extracto de *S. molle* puede aplicarse para la síntesis de nanopartículas metálicas en las paredes de los NTC mediante la implementación de los mismos en el sistema mientras se lleva a cabo la reducción de las sales metálicas por los metabolitos presentes en la planta. Los NTC empleados para la decoración fueron sintetizados previamente por el grupo de trabajo, de acuerdo a su estudio realizado, se seleccionaron las muestras mejor dispersas en las cuales se emplearon agentes desaglomerantes lauril sulfato de sodio (LSS) y polivinil pirrolidona (PVP), ambos obtenidos de Sigma Aldrich. Cabe destacar, que los nanotubos se encontraban dispersos en un medio acuoso con el propósito de que el medio de contención fuera afín con el extracto de la planta.

La decoración se llevó a cabo mediante la adición de los NTC en el extracto acuoso de *S. Molle*, se adicionaron 1 mg de nanotubos de carbono dispersos en agua destilada a diferentes volúmenes del extracto para mantener las relaciones volumétricas descritas en las tablas 3.3 y 3.4, posterior a esto se adicionaron las sales metálicas para formar las NPs monometálicas en la superficie de los NTC y para el caso de la formación de las NPs bimetálicas se adicionaron las sales secundarias gota a gota mientras se sometía a baño ultrasónico por 20 min.

3.6 Recuperación de las nanopartículas.

Una vez concluida la reacción de síntesis de las nanopartículas se procedió a recuperarlas, para lo cual se utilizó un método de centrifugación a una velocidad de 6 000 rpm con el objetivo eliminar remanentes de sal precursora, material orgánico proveniente del extracto y subproductos formados durante la reducción de la sales, posterior a esto, se realizó una dispersión por ultrasonido de las muestras en agua desionizada. Este procedimiento se realizó en varias ocasiones lavando las nanopartículas con agua desionizada. Finalmente, se almacenaron las muestras a una temperatura de 4°C para su caracterización posterior.

3.7 Propiedades catalíticas.

La propiedad catalítica de las nanopartículas monometálicas de Ag, Au; bimetálicas Ag@Pt, Ag@Pd, Au@Pt, Au@Pd y nanotubos de carbono decorados fue medida por medio del estudio de la degradación de los colorantes orgánicos: rodamina B, índigo carmín y azul de metileno. Los colorantes orgánicos se prepararon en una solución acuosa a una concentración de 1mM. El análisis se llevó a cabo al mezclar 2.5 ml de los colorantes con 1.5 ml del coloides metálicos en una cubeta de plástico. La mezcla fue monitoreada por UV-Vis en intervalos fijos de tiempo de 10 min hasta lograr la máxima degradación de los colorantes.

3.8 Técnicas de caracterización.

Las muestras obtenidas mediante el procedimiento experimental propuesto fueron caracterizadas mediante diversas técnicas de espectroscopía, microscopía y difracción de rayos-X, las cuales se llevaron a cabo durante y posterior al proceso de síntesis, con dichas técnicas se obtuvo información elemental como: la formación, tamaño, forma, distribución y pureza de las nanopartículas, las cuales se describen a continuación.

3.8.1 Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR).

El fundamento de la espectroscopía infrarroja se centra en las frecuencias a las cuales rotan y vibran moléculas. Pueden distinguirse dos categorías básicas de vibraciones: de tensión y de flexión. Las vibraciones de tensión son cambios en la distancia interatómica a lo largo del eje del enlace entre dos átomos. Las vibraciones de flexión están originadas por cambios en el ángulo que forman dos enlaces. El extracto acuoso de las hojas y tallos del pirul fue evaluado por esta técnica con el fin de conocer los grupos funcionales presentes en el extracto. Así mismo, se caracterizaron los productos de la síntesis para determinar los cambios en las bandas correspondientes a los grupos funcionales previamente identificados y por medio de su comparación, relacionar y concluir que compuestos fungieron como agentes reductores y estabilizantes.

3.8.2 Espectroscopía de absorción Ultra-violeta-visible (UV-Vis).

Esta técnica es de gran relevancia en el estudio de las nanopartículas suspendidas en solución, debido a que se puede realizar el análisis de muestras líquidas en un tiempo relativamente corto. Esta espectrofotometría utiliza radiaciones en el campo de UV entre 80 a 400 nm y de luz visible de 400 a 800 nm. Las nanopartículas metálicas, presentan características que al interactuar con longitudes de onda de la luz, exhiben una banda de absorción característica en el UV-Vis, la cual no se presenta en el espectro del metal a granel. Esta técnica es de gran importancia para determinar la formación de nanopartículas metálicas. Por otro lado, mediante los cambios que presentan los espectros se puede determinar la concentración, forma y tamaño de las nanopartículas metálicas.

3.8.3 Difracción de rayos-X (DRX).

La Difracción de rayos-X de muestras en polvo se trata de una técnica de caracterización básica de todo tipo de material con estructura cristalina. Esta técnica es no destructiva, lo que permite la recuperación del material estudiado sin ningún tipo de deterioro y nos indica el tipo de material que estudiamos. Una vez que se obtuvieron las nanopartículas monometálicas y bimetálicas, se secaron a temperatura ambiente en vasos de precipitado para la obtención de polvos, los cuales

fueron analizados. Mediante esta técnica se puede corroborar que el precipitado correspondió efectivamente al metal o metales de interés. Las muestras fueron colocadas en un portamuestras y corridas en un rango angular 2θ de 20 hasta 90° empleando un tiempo de 3 segundos por paso para obtener una buena colección de datos durante el análisis, debido a que los polvos se encuentran en el rango nanométrico las intensidades de los picos se pueden ver deprimidas.

3.8.4 *Microscopía electrónica de barrido (MEB).*

El análisis por microscopía electrónica de barrido se realizó con el fin de observar el tamaño y dispersión de las nanopartículas, así como realizar un análisis químico mediante el detector de EDS cuya sensibilidad es de alrededor de 1000 ppm corroborando de esta manera los elementos que conforman los productos de la reacción. La preparación se realizó colocando una gota del coloide en una cubierta de carbono, para fijar las nanopartículas, evitar su desprendimiento y principalmente asegurar la conductividad con el portamuestras cilíndrico.

3.8.5 *Microscopía electrónica de transmisión (MET).*

La microscopía electrónica de transmisión es una técnica usada para observar las características de especímenes muy pequeños (nanométricos). El equipo utiliza un haz de electrones acelerado, que pasa a través de un espécimen, habilitando la posibilidad de observar características tales como estructura y morfología. El MET se puede utilizar para observar nanopartículas en un gran aumento (1×10^3 – 2×10^6 x) y una gran resolución (0.21nm). Las micrografías reflejan claramente la morfología y el tamaño de partículas obtenidas, haciendo uso del microscopio electrónico de transmisión se logró obtener las características morfológicas y el arreglo atómico de la red cristalina permitiendo así una caracterización más completa. La preparación de las muestras se llevó a cabo al depositar las nanopartículas metálicas en forma de coloides sobre rejillas de cobre de 3 mm de diámetro cubiertas con una película de carbón amorfo.

CAPÍTULO IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

Después de haber desarrollado la metodología experimental y recolectado la información a través de las técnicas de caracterización, el paso siguiente es el análisis de los resultados constituyendo la parte sustancial de un trabajo de investigación.

Este capítulo contiene los resultados obtenidos en la síntesis verde de nanopartículas monometálicas de Ag, Au; bimetalicas Ag@Pt, Ag@Pd, Au@Pt, Au@Pd y decoración de NTC, empleando el extracto acuoso de *S. Molle*. Además, se presenta una discusión acerca de los resultados en comparación con la literatura reportada en los últimos años haciendo notar las virtudes y/o deficiencias del proceso. Finalmente, se analizan y comparan las aplicaciones que pueden tener los sistemas monometálicos, bimetalicos y NTC decorados como materiales fotocatalíticos para la remoción de colorantes orgánicos.

4.1 Síntesis de nanopartículas monometálicas.

4.1.1 Síntesis de nanopartículas de Ag.

Es bien sabido de la literatura que las AgNPs presentan un color marrón cuando se encuentran en solución acuosa, esto es debido a la excitación de las vibraciones de los plasmones de superficie en las nanopartículas de plata, dado su confinamiento cuántico. Por lo que la reducción de los iones de plata a nanopartículas se puede definir mediante la observación en los cambios de tonalidad de la solución y mediante la técnica de espectroscopía de UV-Vis. La Figura 4.1 muestra el espectro de UV-Vis para las reacciones de síntesis de las nanopartículas de plata, al emplear extracto acuoso de *S. Molle*. Los experimentos en cuestión son correspondientes a una relación de volumen EP/SP: 3-1, 2-1, 1-1, 1-2, para una concentración de AgNO₃ correspondiente a 1mM. Como se puede apreciar en los espectros, las bandas de absorción se encuentran ubicadas dentro de los 400 a 450 nm, las cuales son características de la resonancia del plasmon superficial (SPR) correspondiente a las nanopartículas de Ag [193], indicando, en una primera instancia, que las reacciones de reducción procedieron de manera positiva formando nanopartículas de plata. El ancho de banda se

encuentra directamente relacionado a la concentración del extracto, concentración de las nanopartículas, tamaño y forma. Con lo anterior se puede mencionar que el extracto de *S. Molle* muestra buenas propiedades reductoras para obtener NPs de Ag a partir de los iones de Ag^+ para las condiciones antes mencionadas a las cuales se llevaron a cabo las reacciones. Además, se puede observar que las bandas presentes exhiben diferentes intensidades de absorbancia y se encuentran centradas a diferentes longitudes de onda, lo que sugiere que las características físicas entre las NPs formadas son diferentes. Se puede identificar de acuerdo al semiancho de las bandas que el experimento con una relación EP/SP de 1:2 presenta una polidispersidad más amplia, esto puede ser debido a que la velocidad de reducción se logró llevar a cabo de una manera lenta por la insuficiencia de agente reductores, dando lugar al fenómeno conocido como maduración de Ostwald presentando tamaños de partícula bimodales. Cabe mencionar con respecto a los experimentos, que se presentaron intensidades de absorción más agudas y en un menor rango de longitud onda, a medida que la relación de EP se incrementa, lo cual puede indicar un aumento en la concentración de las nanopartículas producidas y un menor tamaño de las mismas, esto puede tener su explicación al considerar que bajo éstas condiciones hay un aumento de las biomoléculas reductoras que incrementa directamente la velocidad de reducción, repercutiendo en los tamaños finales de partícula.

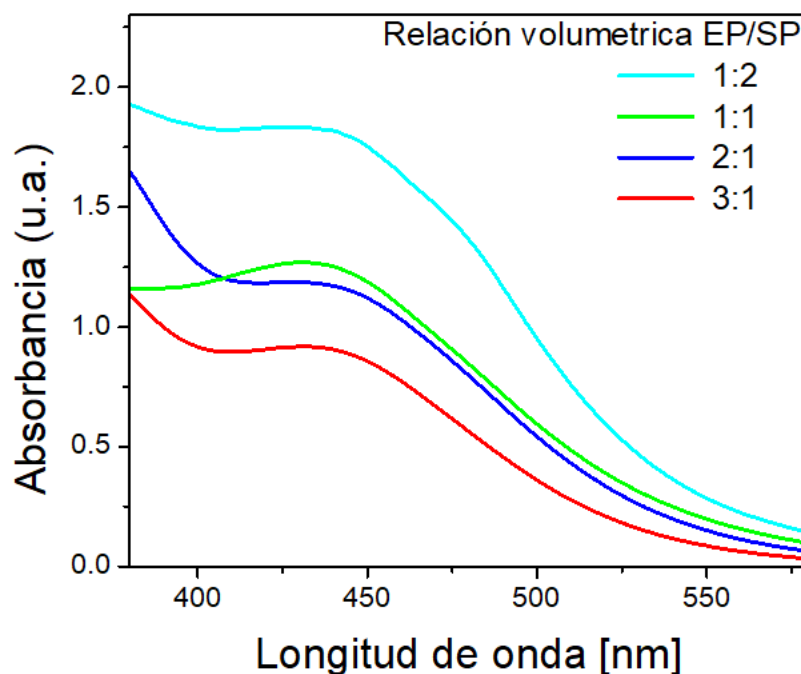


Figura 4.1 Espectros de UV-Vis de las reacciones de síntesis a diferentes relaciones de volumen EP/SP empleando una solución de $AgNO_3$ (1mM) y extracto de hojas y tallo de *S. Molle*.

Debido a que el propósito principal de la síntesis de NPs monometálicas es de emplearlas como semillas en la formación de NPs núcleo-coraza en dos pasos, sin adicionar más agentes bioreductores, se decidió llevar a cabo estudios referentes a una relación EP/SP de 2:1, dado que ésta presentó una banda de absorción con un semiancho más fino similar a la muestra 1:1, empero, utilizando una mayor cantidad de extracto de *S. Molle*, lo que da a la posibilidad de utilizar el extracto remanente en la etapa subsecuente.

En la Figura 4.2 se muestran los espectros de UV-Vis de la síntesis de AgNPs para una relación fija de 2:1 variando la concentración molar de la sal precursora AgNO_3 para 4 condiciones de molaridad: 1, 3, 5 y 7 mM, en donde se puede destacar que las bandas de absorción siguen una tendencia a incrementar su absorbancia con el aumento de la sal precursora indicando la formación de una mayor cantidad de NPs en la solución. Por otro lado, siguiendo la tendencia del incremento en la concentración de las nanopartículas, también se presenta un cambio en el eje central de la longitud de onda que se observa en dichas bandas partiendo de una resonancia a 438 nm para la condición de más baja molaridad y de 456 nm, 484nm, 493nm, para las demás molaridades respectivamente, indicando con este comportamiento que el incremento en la concentración de la sal precursora no solo repercutirá directamente en la concentración de las nanopartículas sintetizadas, sino que también aumentara con esta relación de una manera directa el tamaño final de la nanopartícula.

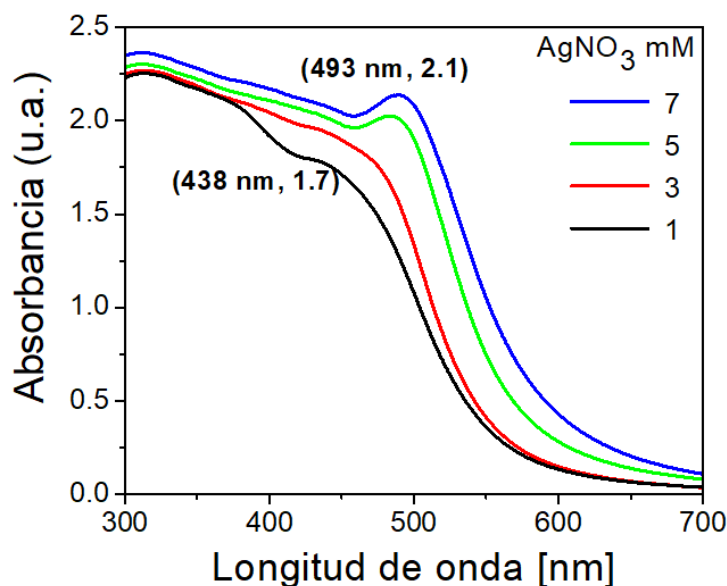


Figura 4.2 Espectros de UV-Vis de las reacciones de síntesis de AgNPs empleando una relación EP/SP 2:1 a diferentes concentraciones molares de AgNO_3 (1, 3, 5 y 7 mM) mediante el uso de extracto de hojas y tallo de *S. Molle*.

Al determinar que para los fines de este estudio, se requieren sintetizar nanopartículas monometálicas con una buena concentración pero con tamaños de partícula pequeños se determinó que una de las mejores relaciones de síntesis fue al emplear un volumen EP/SP de 2:1 y una concentración de sal precursora de 3mM, por lo que se estudió para estas condiciones la cinética de reacción.

En la Figura 4.3 se muestra los espectros de UV-Vis de las AgNPs tomados en función del tiempo desde un tiempo de reacción inicial de 1 min hasta 20 min, en donde se puede observar la evolución de la reacción. Las bandas de absorción se encuentran centradas a 450 nm indicando un buen tamaño de partícula, por otro lado, la intensidad de las bandas fue en incremento comenzando en 0.1 (u.a.) para un tiempo de 1 min hasta alcanzar una absorbancia de 1.42 (u.a.) a un tiempo de 20 min, posterior a este tiempo no se muestran cambios significativos en la banda de absorción indicando de esta manera que los reactivos correspondientes a la sal precursora se encuentran agotados o en bajas concentraciones y por ende el crecimiento de la banda se ve detenido. Mediante estos resultados se puede mencionar que el extracto acuoso de *S. Molle* el cual presenta en su composición química diversos metabolitos es un buen agente reductor y estabilizante de las AgNPs ya que la reacción de síntesis comienza desde los 3 min y se logra una reducción de las sales concentradas a 3 mM en un tiempo de 20 min, indicando la eficiencia de esta planta para su uso como bioreductor.

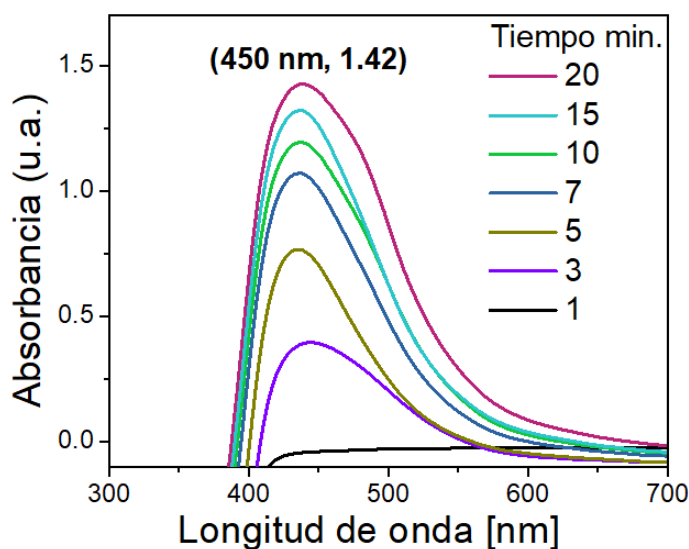


Figura 4.3 Espectros de UV-Vis de las reacciones de síntesis de AgNPs empleando una relación EP/SP 2:1 y 3 mM de AgNO₃, registrados en función del tiempo mediante el uso de extracto de hojas y tallo de *S. Molle*.

Posteriormente, se llevó a cabo un análisis de difracción de rayos-X para verificar lo observado mediante UV-Vis y determinar la naturaleza de los precipitados cuyos resultados, se muestran en la Figura 4.4 en donde, el patrón de DRX presentó diferentes picos intensos en el espectro de valores de 2θ que comprende 20 a 90 grados. El patrón típico de difracción de rayos X, reveló que la mayor parte de la muestra contiene una estructura compuesta de una fase. Se observaron reflexiones de Bragg correspondientes a los ángulos 38.1° , 44.3° , 64.4° , y 77.5° que pertenecen a los planos del tipo (111), (200), (220), y (322) de la estructura cristalina cúbica centrada en las caras (fcc) de la plata pura. Una segunda serie de picos presentes en el patrón de difracción los cuales no coinciden mediante una indexación con ninguna otra fase de la Ag son atribuidos a sustancias minerales que acompañan los compuestos orgánicos provenientes de la planta los cuales de acuerdo a la literatura se puede tratar, éstos incluyen: oxalato de calcio, carbonato y nitrato de potasio, fosfato cálcico, sulfato magnésico, cloruro sódico, entre otros [194-196]. Estos resultados indican en primer lugar, la efectividad del *S. Molle* para reducir AgNO_3 a Ag^0 y en segundo lugar corroborar que las bandas obtenidas mediante UV-Vis efectivamente corresponden a la presencia de NPs de Ag en la solución.

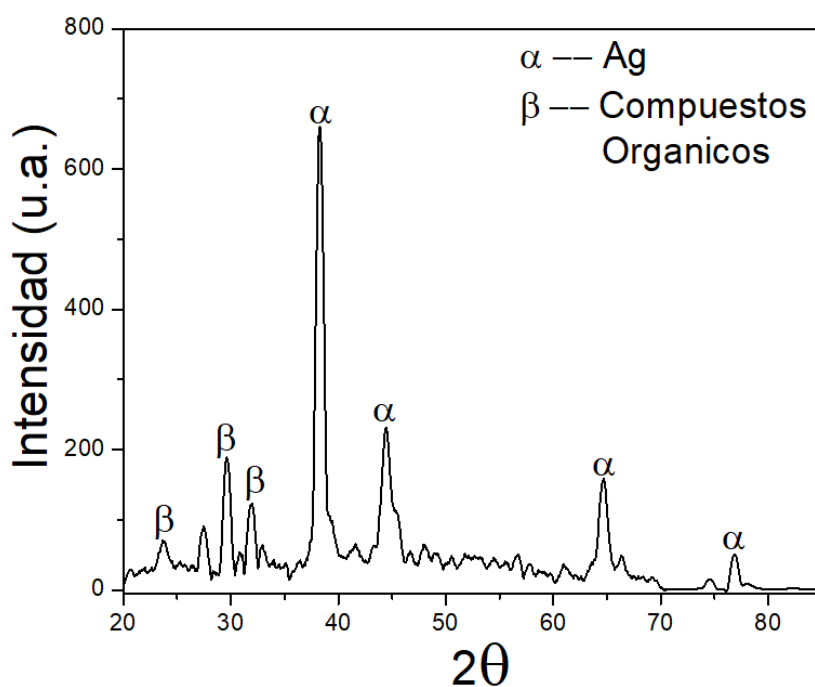


Figura 4.4 Patrón de difracción de rayos-X en donde las fases indexadas corresponden a la plata pura y a minerales proveniente de los compuestos orgánicos.

Para corroborar los resultados obtenidos por medio de UV-Vis y DRX se realizó un análisis de microscopía electrónica de barrido, que usa un filamento de emisión de campo. La figura 4.5a muestra una imagen representativa de las NPs de Ag obtenida por la técnica de Labe (low-angle backscatteret electron) a 40000 X de los productos correspondientes a las muestras sintetizadas a una relación de volumen extracto a sal precursora de 2-1 empleando una concentración de 3 mM de AgNO₃, la cual presentó buenas características al ser analizada mediante la técnica de UV-Vis. En la micrografía se observa una gran cantidad de puntos brillantes correspondientes a la presencia de una alta densidad de partículas sintetizadas, a primera vista se puede observar que dichas partículas presentan una distribución de tamaños similar y una morfología esférica. Sin embargo, la amplificación a la cual se registró la micrografía es baja y por lo tanto, no se puede confirmar en su totalidad dicha conjetura. Por otra parte, la Figura 4.5b muestra la micrografía obtenida para la misma condición de síntesis empero a 300,000 X, en donde se midieron directamente algunas nanopartículas encontrándose en el rango de tamaño de 12 a 30 nm siguiendo la tendencia de la morfología cuasiesférica, esto indica la efectividad de los agentes estabilizantes provenientes del *S. Molle* para confinar las nanopartículas metálicas dentro del rango nanométrico. En la Figura 4.5c se muestra un análisis químico por EDS, realizado a la misma muestra, en donde se pueden observar varios elementos como consecuencia de la síntesis, apreciándose la Ag pura con una gran intensidad, la cual concuerda con las partículas presentes en la micrografía indicando que efectivamente se componen de este elemento y corroborando los datos obtenidos por DRX, la presencia de algunos otros elementos es debida, en una parte, al portamuestras y a los elementos remanentes del extracto. Estos resultados se encuentran de acuerdo a los obtenidos por UV-Vis y DRX.

Una de las principales características del microscopio electrónico de barrido es la posibilidad de obtener imágenes con profundidad de campo. En la Figura 4.6 se presenta una micrografía de barrido obtenida para las mismas condiciones de síntesis de las NPsAg arriba mencionadas, en donde se empleó la técnica SEI (Secondary electron image) que proporciona una imagen topográfica tomada a 40,000 X, en donde se pueden observar las NPsAg bien dispersas y depositadas en el recubrimiento de carbón amorfo, mostrando las cualidades de dispersión proporcionadas por el extracto acuoso de *S. Molle*.

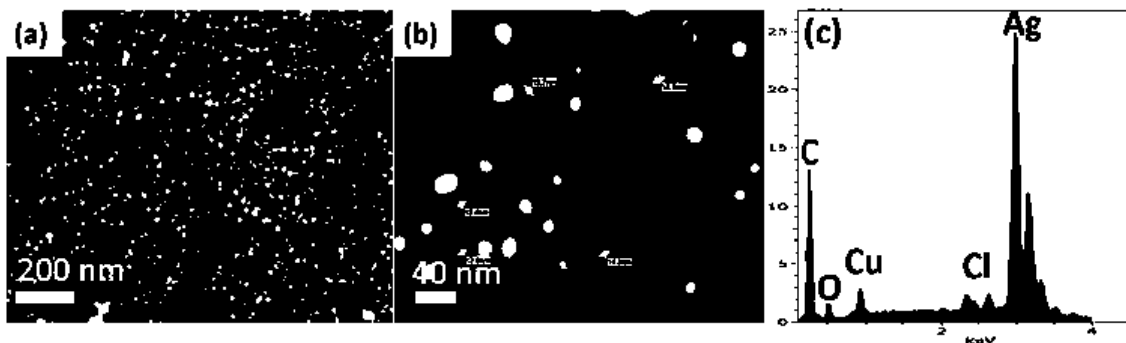


Figura 4.5 Micrografías electrónicas de barrido con su respectivo análisis químico empleando un extracto acuoso de hojas y tallo de *S. Molle*, para una condición de síntesis 2:1 EP/SP AgNO_3 (3mM).

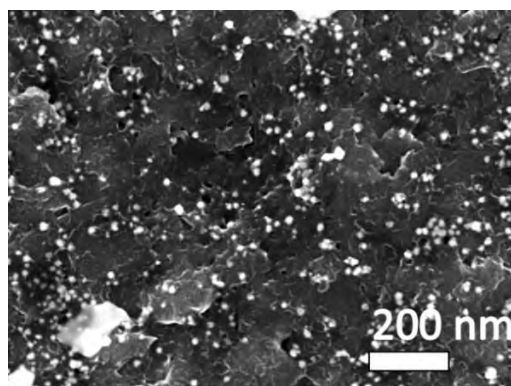


Figura 4.6 Micrografía electrónica de barrido con su respectivo obtenida por SEI para una condición de síntesis 2:1 EP/SP AgNO_3 (3mM).

La técnica de microscopía electrónica de transmisión fue realizada empleando las metodologías de campo claro y alta resolución, con la finalidad de conocer la morfología, tamaño y estructura de los precipitados obtenidos de la reducción del AgNO_3 empleando un extracto de *S. Molle*. Para este caso en particular se analizaron 3 muestras para determinar la influencia del agente reductor y la sal precursora sobre la síntesis de las AgNPs. La Figura 4.7 muestra imágenes representativas de campo claro en donde se aprecia y comprueba la presencia de nanopartículas después de la síntesis verde. Las partículas observadas en la Figura 4.7a corresponden a una relación de volumen EP/SP de 3:1, en donde se observa de manera clara un exceso en la substancia orgánica que rodea y estabiliza las nanopartículas de plata y que ya ha sido observada y reportada en diversos trabajos de la literatura [197-201], acorde a los volúmenes empleados en el proceso de síntesis, las partículas

se encuentran en pequeñas agrupaciones sin llegar a la coalescencia de las mismas, esto puede ser debido a la presencia de un alta cantidad de sustancias flocculantes contenidas en *S. Molle*. En la Figura 4.7 apartados b-c se observan las imágenes obtenidas para los experimentos correspondientes a un volumen de EP/SP de 1-1 y 2-1 respectivamente, en donde se aprecia de manera clara que a medida que se incrementa el volumen de la sal precursora se presenta una mayor cantidad de partículas, lo cual se puede relacionar directamente con la cantidad de sal empleada y reducida, además, para las dos condiciones de síntesis se observa una diseminación de las partículas más homogénea, esto puede ser debido a que para estas condiciones de reducción, las sustancias orgánicas relacionadas con la estabilización se encuentran en una concentración idónea en la cual las partículas se localizan dispersas y no en pequeñas agrupaciones como fue el caso de la relación 3:1. Por otro lado, se puede destacar de la Figura 4.7c correspondiente a la relación 2:1, que la morfología de partícula presenta una tendencia cuasiesférica, sin embargo, se encontraron algunas partículas con formas irregulares. Estos resultados son similares a los obtenidos en diferentes trabajos reportados en la literatura [202, 203], lo cual se justifica en la abundante cantidad de sustancias moleculares activas que contienen las plantas y presenta una complejidad para la obtención de formas específicas y homogéneas de las partículas. Por otra parte, se observaron diversos tamaños de partícula entre 5-40 nm para todas las muestras, aunque la mayoría de ellas se encuentran en el rango de 20-25 nm. En cuanto a la forma de las nanopartículas, se observó que la mayoría de estas son esféricas. Debido a lo anterior, la muestra con una relación EP/SP de 2:1 presenta excelentes cualidades para ser recubierta por una coraza de otro elemento.

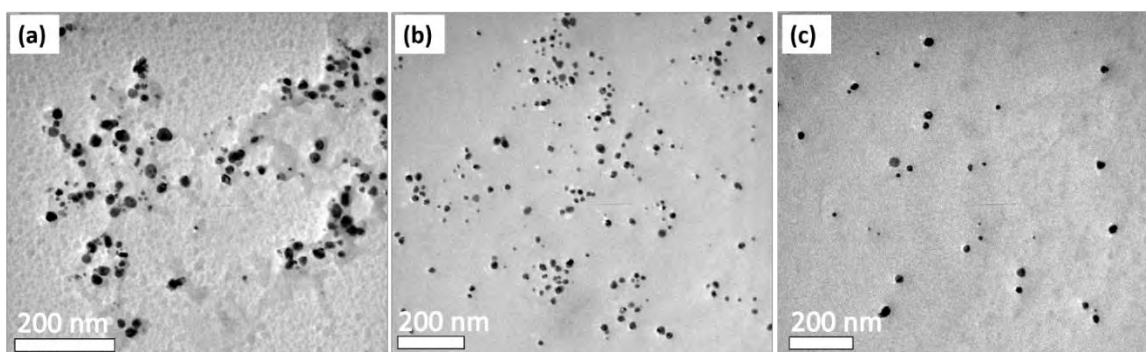


Figura 4.7 Micrografías obtenidas por MET de las muestras obtenidas a diferentes condiciones de síntesis EP/SP-3mM a) 3-1, b) 1-1 y c) 2-1.

Finalmente, en la Figura 4.8a-c se muestran tres micrografías de nanopartículas individuales tomadas mediante HR-MET, las cuales presentan una alta resolución lineal, la medición entre las líneas interatómicas indica una distancia interplanar de 2.3 Å y 2.02 Å, que corresponden directamente a los planos (111) y (200) de la estructura cristalina tipo fcc de la plata, comprobando nuevamente los resultados obtenidos por las diferentes técnicas de caracterización las cuales confirman que las partículas obtenidas mediante la bioreducción del AgNO₃ son de Ag pura. Por otro lado, al observar detalladamente las nanopartículas estas presentan diversos defectos estructurales como lo son: las partículas de macla simple o STP por sus siglas en inglés (Figura 4.8b) y maclado múltiple lineal (Figura 4.8a), lo cual es característico y se presenta de manera muy común en las nanopartículas de metales de transición como lo son las de Ag.

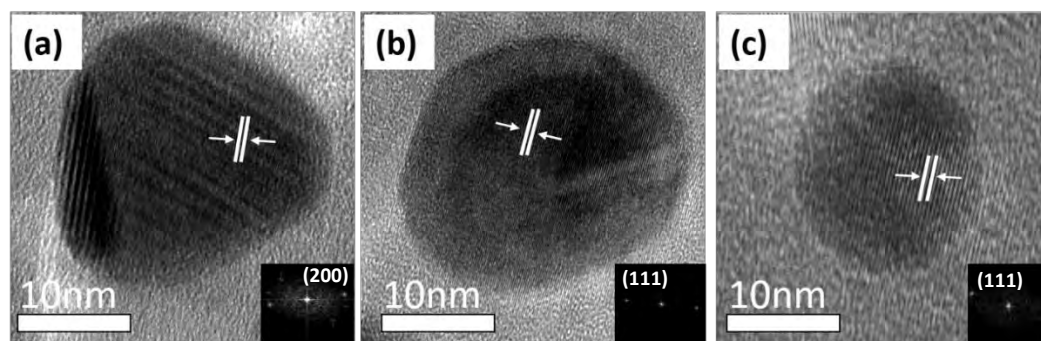


Figura 4.8 Nanopartículas de plata obtenidas por HR-MET en las cuales se percibe una alta resolución lineal.

La capacidad del *S. Molle* para sintetizar nanopartículas de plata puede atribuirse a compuestos como son monoterpenos y flavonoides que se han determinado en su composición química. Estos compuestos se encuentran en porcentajes considerables en las hojas y tallos de la planta y algunos de ellos son: carvacrol, alfa-fenandreno, sesquiterpeno, quercetín y rutín y el estero, los cuales fueron determinados por El Akrem Hayouni y co. empleando la técnica de cromatografía de gases [18]. Para determinar los grupos funcionales involucrados en la síntesis de las nanopartículas de Ag se llevó a cabo una caracterización por FT-IR antes y después del proceso de síntesis. En la Figura 4.9 se presenta los espectros FT-IR correspondientes al extracto de *S. Molle* y a las AgNPs en donde se aprecian vibraciones de las bandas a 2900, 3320, 1630 y 1600 cm⁻¹ que de acuerdo a

la literatura se trata de compuestos fenólicos los cuales pueden ser relacionados con la síntesis y estabilización de las nanopartículas de Ag.

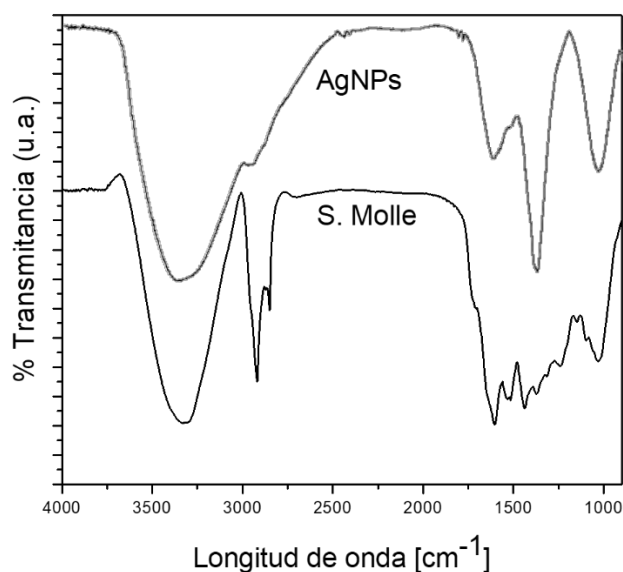


Figura 4.9 Espectros de FT-IR del extracto de *S. Molle* y las nanopartículas de Ag bioreducidas.

4.1.2 Síntesis de nanopartículas de Au.

Las propiedades fisicoquímicas de las nanopartículas de oro dependen de la distribución del tamaño, pero su forma y estructura contribuyen significativamente al control de estas propiedades. A continuación se presentan los resultados obtenidos en la preparación verde de nanopartículas de AuNPs por medio del extracto acuoso de hojas *S. Molle*. La síntesis se realizó a la temperatura ambiente, evaluando la relación volumen EP/SP, para determinar su influencia en el tamaño, la forma y la dispersión de las nanopartículas.

Un cambio de color de la solución es una indicación de que la reacción de biorreducción tiene lugar. Luego, los cambios de color se monitorearon mediante la técnica de espectroscopía UV-Vis utilizando cubetas de vidrio mediante el espectrofotómetro UV-Vis USB 4000 en el rango de 200–800 nm. El color de la mezcla de reacción después de la adición de extracto de hoja de *S. Molle* a la solución de HAuCl₄ cambió después de 2 minutos de incoloro a púrpura oscuro. La variación de color se debe a la excitación de la vibración del plasmón superficial que se produjo en las nanopartículas de oro de acuerdo a la teoría de Mie [204]. Según el trabajo reportado por Mulvaney

[205], una gran cantidad de efectos químicos pueden alterar el comportamiento óptico de las nanopartículas metálicas. Los parámetros como el tamaño, la forma, la constante dieléctrica y el entorno circundante influyeron en la intensidad, la posición y el ancho de banda de resonancia de plasmón de superficie (SPR). Otros factores como los agentes estabilizantes también pueden influir en las bandas de absorción porque los ligandos pueden determinar en gran medida la movilidad de los electrones en los grupos metálicos. Así, la reducción de los iones de oro a AuNPs fue seguida por la técnica de espectroscopía UV-Vis. La Figura 4.10 muestra los espectros de UV-Vis de las reacciones registradas como una función de la relación de volumen EP/SP manteniendo constante la molaridad de la sal precursora (3 mM HAuCl_4). En nuestro estudio, el análisis espectroscópico por UV-Vis de AuNPs sintetizadas muestra picos de SPR intensos a 550 nm, típicos de las nanopartículas de oro en buena concordancia con trabajos de investigación reportados en la literatura [206]. La intensidad de los picos de SPR se incrementó al aumentar la relación de volumen. Por lo tanto, se obtiene una mayor cantidad de AuNPs sintetizados a medida que aumenta la cantidad de agentes reductores y estabilizantes. Además, es evidente que el tamaño y la dispersión de las nanopartículas aumentan de la misma manera.

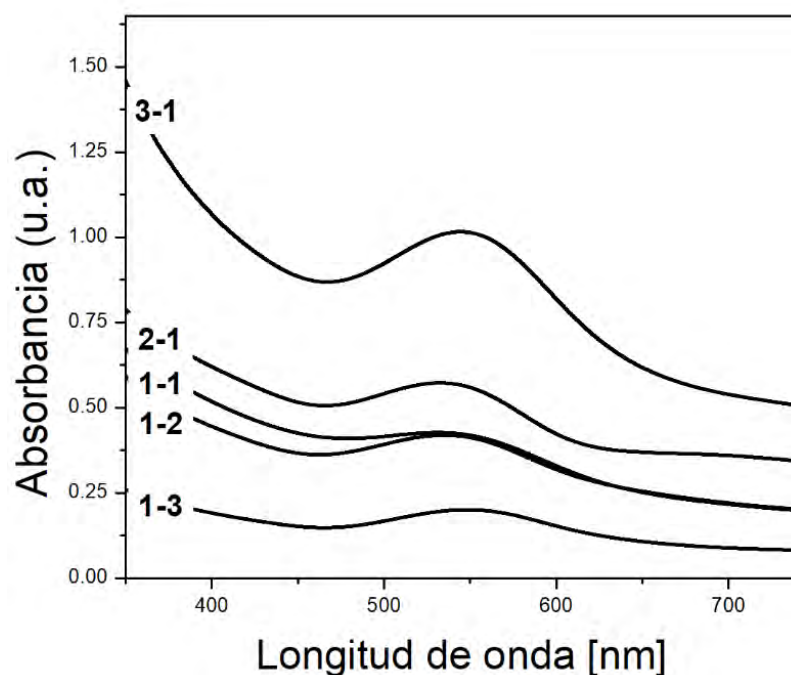


Figura 4.10 Espectros UV-Vis de las nanopartículas de oro bioreducidas a diferentes relaciones volumétricas EP/SP.

Estos resultados se verificaron mediante microscopía electrónica de barrido. Se realizó su evolución del tamaño de partícula correspondiente a las diferentes proporciones de volumen de EP/SP empleadas en la preparación de AuNPs. La Figura 4.11a-b muestran las imágenes MEB de AuNPs obtenidas en las relaciones de volumen PE/SP más altas (3:1, 2:1), donde se pueden ver partículas casi esféricas con un tamaño promedio de 20–26 nm. La Figura 4.11c corresponde a la relación de volumen PE/SP de 1:1 ilustra tamaños de partículas de hasta 120 nm. La Figura 4.11d-e muestra las AuNPs obtenidos para una proporción de volumen 1: 2 y 1: 3, que muestran tamaños de partículas grandes por encima de 200 nm con formas de partículas esféricas. Como puede verse, el tamaño de las partículas de oro aumenta a medida que aumenta la concentración de sal precursora en la mezcla de reacción.

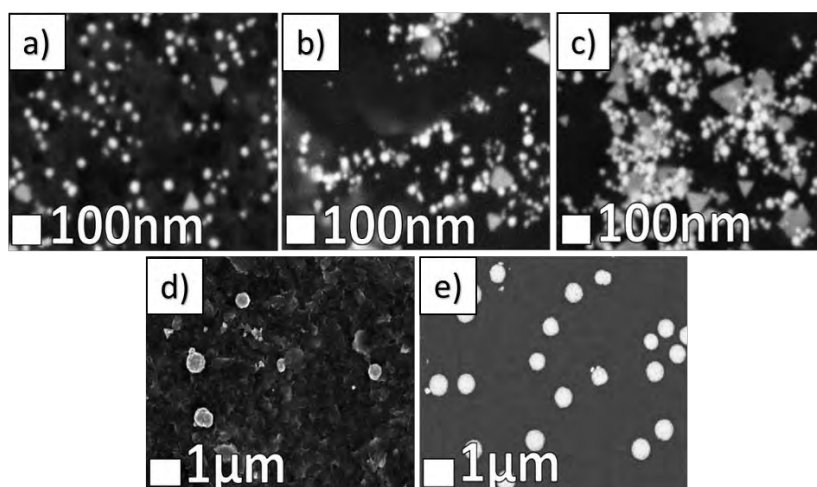


Figura 4.11 MEB de nanopartículas de oro obtenidas utilizando extracto de *S. Molle* a diferentes EP/SP 3:1, 2:1, 1:1, 1:2 y 1:3 (a–e).

Estos hallazgos indican que al aumentar la cantidad del extracto de la planta aumenta el poder reductor, favoreciendo el proceso de nucleación y las condiciones de estabilización. Además, las AuNPs formadas se encuentran dispersas predominantemente, lo que indica que el extracto de la planta contiene sustancias que actúan como agentes de estabilización. Estos resultados concuerdan con el trabajo reportado por Das y co. [207], quienes obtuvieron diferentes tamaños de partícula modificando la relación $[Au]/[Proteína]$. Por lo que los agentes estabilizantes modificarán la interacción superficial de las nanopartículas, actuando directamente sobre la actividad catalítica del bio-conjugado.

La Figura 4.12a-b muestra micrografías MEB tomadas a mayores ampliaciones de las nanopartículas sintetizadas para una relación de volumen EP/SP de 1:1. A partir de estas imágenes, se aprecia la formación de nanopartículas con una variedad de formas tales como nanotriángulos, nanorodillos, decaedros y otras morfologías de partículas. Las proporciones de volumen más altas de EP/SP también muestran las mismas formas estructurales, pero comúnmente se observaron más formas MTP en los valores intermedios de EP/SP. Estos resultados indican que para esta concentración de relación de volumen existe la cantidad suficiente de sustancias orgánicas disponibles para modificar la forma que conduce a la formación de estructuras de MTP. Sin embargo, por debajo de esta relación de volumen (valores altos de sal precursora), se aprecia que el agente estabilizante es insuficiente para controlar el crecimiento de las NPs, por lo que estos alcanzan tamaños fuera de la nanoescala. Por el contrario, para concentraciones por encima de esta relación de volumen (valores de extracto altos), la cantidad de agente estabilizante es adecuada para obtener AuNPs. El último argumento significa que la formación de varias morfologías de NPs depende del control de tamaño de partícula y que estas morfologías comienzan a percibirse en este trabajo de aproximadamente 26-40 nm. Estas formas de partículas han sido ampliamente reportadas en el pasado por grupos de investigación al sintetizar oro metálico por métodos de reducción química convencionales [208]. Se ha informado que las partículas en forma hexagonal son de gran importancia ya que tienen un patrón de absorción en el IR cercano utilizado en la obtención de imágenes biomédicas de células y la detección fototérmica de células cancerosas [209]. Además, el oro elemental se puede ver en el espectro EDS a 2,3 keV (ver Fig. 4.12c), lo que corrobora la reducción de los iones de oro. El pico de Cu proviene de la portamuestras utilizado y el de O corresponde al contenido de extracto orgánico remanente sobre los AuNPs o en la cercanía de las partículas. Estos resultados concuerdan con los obtenidos a través de la técnica de espectroscopía UV-Vis.

La Figura 4.13a-b presenta micrografías de campo claro y campo oscuro que muestran la morfología y el tamaño de las AuNPs obtenidas para una relación de volumen EP/SP de 1:1. Las morfologías incluyen partículas semiesféricas con una distribución de tamaño en el rango de 10 a 60 nm, y la mayoría de ellos tiene un tamaño de partícula promedio de aproximadamente 24 nm, mientras que las partículas de forma triangular son mucho más grandes, con un tamaño promedio de 180 nm. También se puede ver claramente que las AuNPs se mantuvieron bien dispersas y estables durante un período prolongado (6 meses). La Figura 4.13c-h muestra una serie de imágenes

MET y MEB de nanopartículas de Au con diferentes formas, donde también se ilustra la frecuencia con la cual aparecen dichas formas estructurales. El análisis reveló la presencia de partículas icosaédricas, cuasiesféricas, triangulares y decaédricas como las primeras configuraciones estructurales de forma de las nanopartículas de oro preparadas. Sin embargo, también se observan otras morfologías en pequeños porcentajes. Como se mencionó anteriormente, la morfología estructural de las AuNP depende en gran medida de la relación de volumen EP/SP de 1:1. En una investigación previa, los AuNPs se analizaron teóricamente desde la perspectiva de los campos electrofílicos determinados por las funciones de Fukui [210], que están relacionados con las propiedades químicas catalíticas y selectivas de los grupos de Au. Se determinó que las configuraciones de MTP tienen mayor actividad catalítica debido a un gran número de caras expuestas (átomos en la superficie) [211].

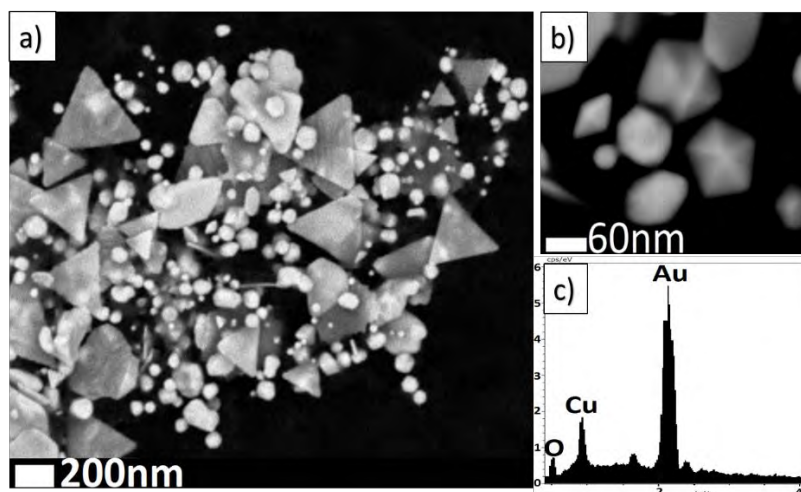


Figura 4.12 Micrografías de MEB de nanopartículas de oro obtenidas a una relación 1:1 de EP/SP y su correspondiente análisis EDS (a–c).

Se realizó un análisis de DRX en muestras secas para descubrir la estructura cristalina de las AuNPs (Figura 4.14a). En el patrón de difracción se muestra un conjunto de picos los cuales se pueden indexar con los planos cristalográficos (111), (200), (220), (311), (222) correspondientes a la estructura cúbica centrada en la caras fcc del oro. Los picos de DRX restantes pertenecen a los residuos orgánicos del extracto. En la Figura 4.14b-c se muestran un par de micrografías HR-MET de nanopartículas de Au-MTP obtenidas con el extracto de hojas de *S. Molle*. Las imágenes ilustran

las separaciones de franjas las cuales fueron medidas dando como resultado una distancia de 0.23 nm, lo que corresponde a la separación interplanar del plano (111) del oro fcc. El patrón de la transformada rápida de Fourier (FFT) indicó la naturaleza cristalina del material sintetizado.

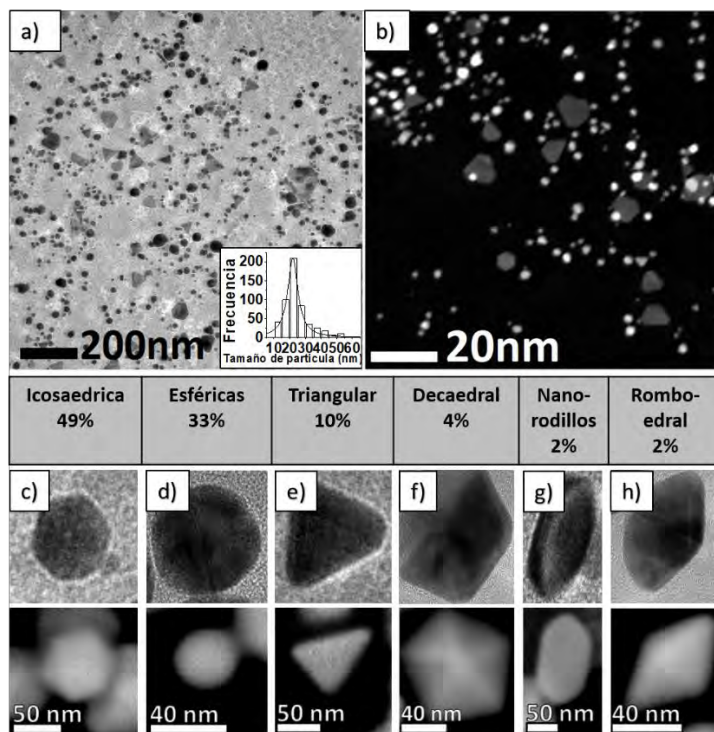


Figura 4.13 Micrografías de MET de campo claro y campo oscuro de las AuNPs obtenidas para una relación 1:1 de EP/SP y su correspondiente distribución de tamaño de partícula (a, b), imágenes MET y MEB de nanopartículas individuales con diferentes formas (c–h)

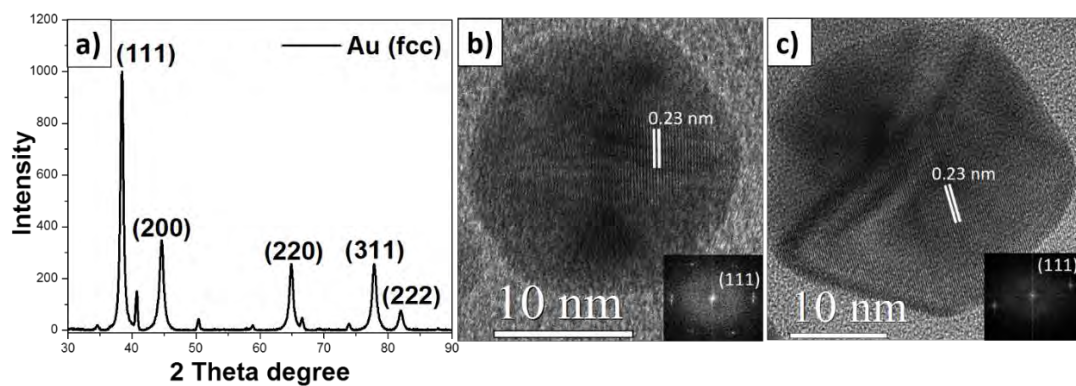


Figura 4. 14 (a) Patrón DRX de nanopartículas de Au sintetizadas. (b-c) Micrografías HR-MET de AuNPs individuales y su correspondiente patrón FFT.

Mediante el análisis FT-IR se evaluaron los posibles grupos funcionales presentes en el extracto de la planta que fueron responsables de la reducción y la estabilización de las AuNPs (Figura 4.15). El espectro de las NPs muestra que la vibración se extiende a 2900, 3320, 1630 y 1600 cm^{-1} , lo que indica claramente la presencia de compuestos fenólicos [212]. Las variaciones en la transmitancia, causadas principalmente por la interacción de los compuestos fenólicos con las AuNPs generadas, representan el papel de los compuestos encargados en la reducción y estabilización de las nanopartículas [213]. Cabe destacar que dichos compuestos también son los responsables de la síntesis y estabilización para el caso de las nanopartículas de Ag. Por otro lado, la aplicación de plantas medicinales para la síntesis y estabilización de las nanopartículas se está convirtiendo en un recurso de gran interés debido a las múltiples aplicaciones que confieren los agentes estabilizantes a la superficie de las nanopartículas. Las nanopartículas son biofuncionalizadas por la biomasa vegetal que confiere las características químicas de la planta medicinal utilizada [214].

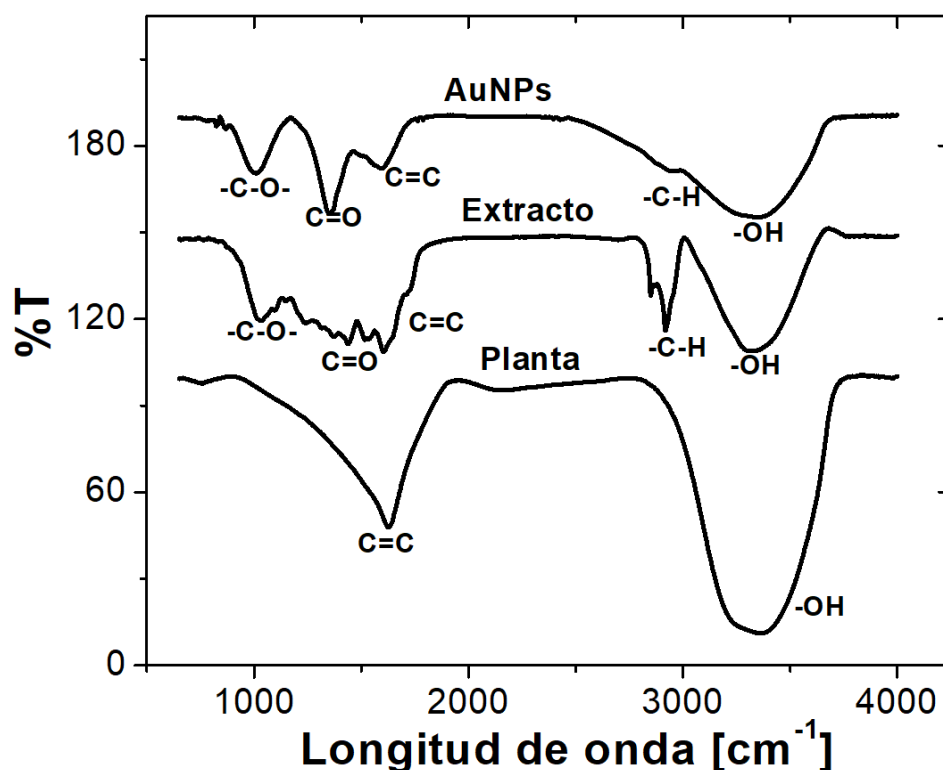


Figura 4.15 Espectro FT-IR de la planta de *S. Molle*, extracto acuoso y AuNPs bioreducidas.

4.2 Síntesis de nanopartículas bimetálicas.

4.2.1 Nanopartículas Ag@Pt.

En el presente estudio, las nanopartículas bimetálicas Ag@Pt se sintetizaron a partir de extracto acuoso de hojas de *S. Molle*. Para la preparación de las nanopartículas bimetálicas, se siguió una estrategia de dos pasos. Primero, se obtuvieron nanopartículas de Ag como semillas variando la proporción de extracto de planta/concentración de sal precursora de AgNO₃. En segundo lugar, se agregaron varias concentraciones de sal de H₂PtCl₆ para hacer crecer una cubierta de platino sobre las semillas de Ag. La formación de nanopartículas se controló mediante la técnica de espectroscopia UV-Vis con un espectrofotómetro UV-Vis USB 4000 en el rango de 200-800 nm. Tras la adición del extracto de hoja de *S. Molle* a la sal precursora de AgNO₃, el color de la solución cambió de incoloro a marrón después de 5 minutos de reacción, lo que indicó la formación de las nanopartículas de plata. El cambio de color está asociado con la resonancia del plasmón superficial (SPR). La Figura 4.16 a y b presentan los espectros UV-Vis de los coloides Ag en función de la relación de concentración EP/SP, manteniendo la molaridad de AgNO₃ constante a 3 mM. La banda de absorción de SPR colocada a 450 nm, se atribuye a la presencia de nanopartículas de plata de acuerdo a los estudios antes mencionados en donde la intensidad del SPR creció con la relación PE/SP, lo que indicó más cantidades de AgNPs sintetizadas. Al mismo tiempo, el tamaño y la dispersión de las nanopartículas mejoraron.

La Figura 4.16c-d muestran los espectros UV-Vis de las NPs bimetálicas Ag@Pt que se obtuvieron utilizando las relaciones de volumen de 4:1 y 2:1 (semillas de AgNPs/H₂PtCl₆), respectivamente. Es importante tener en cuenta que para la síntesis de nanopartículas bimetálicas, no se agregó más extracto de *S. Molle*. El color de la mezcla cambió de marrón a marrón oscuro después de 10 minutos de la adición de sal de Pt a las semillas de Ag. Este cambio de color está relacionado con la reducción de iones metálicos de Pt en las semillas monometálicas de Ag, que modifica sus propiedades ópticas de superficie.

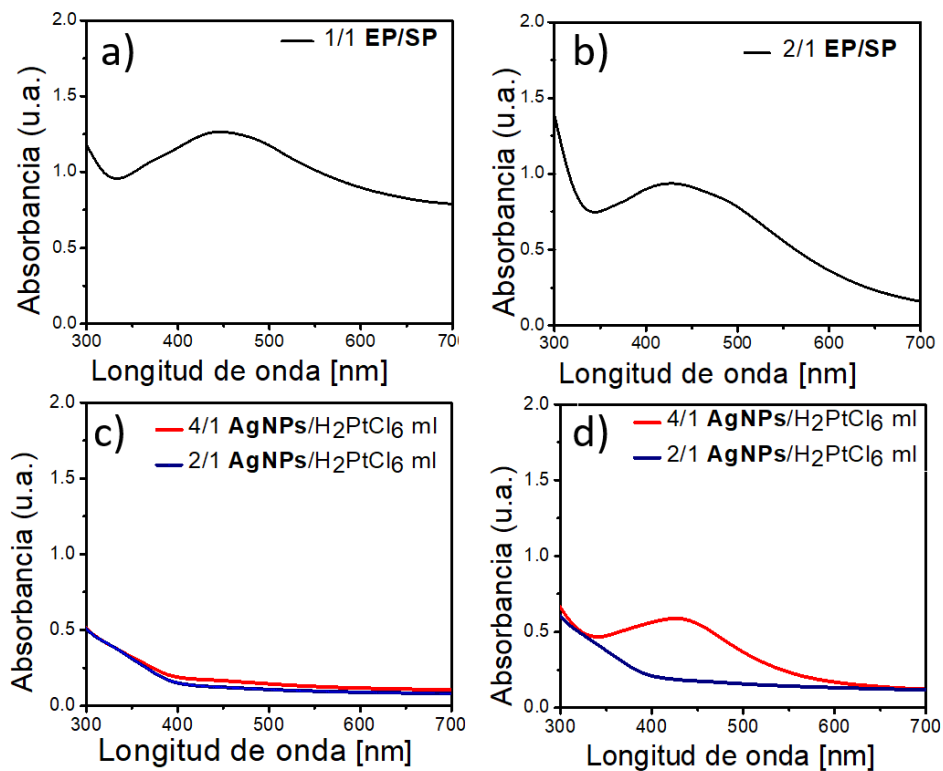


Figura 4.16 Espectros UV-Vis de los coloides de Ag en función de la proporción de volumen EP/SP (a) 1-1 y (b) 2-1, (c) y (d) muestran los espectros de las Ag@PtNPs sintetizadas a partir de las dos condiciones de síntesis de AgNPs de las subsecciones (a) y (b).

Los espectros UV-Vis muestran que la intensidad de la banda de las AgNPs disminuyó con el aumento del precursor H_2PtCl_6 . Este comportamiento fue más evidente a medida que la relación de volumen de AgNPs/ H_2PtCl_6 disminuyó de 4:1 a 2:1 debido a que las nanopartículas de platino no presentaban una banda de absorción de SPR típica, mostrando una curva asintótica. Estos resultados concuerdan con investigaciones anteriores [215, 216], donde la banda de absorción característica de la plata se deprimió, que a su vez depende del grosor de la cubierta de platino.

Se puede deducir que las semillas de Ag que se prepararon previamente están recubiertas con varias capas de Pt, siguiendo una nucleación heterogénea logrando obtener nanoestructuras de tipo núcleo-coraza. Mientras tanto, a partir de los espectros, correspondientes a una relación en volumen de 4-1 (AgNPs/ H_2PtCl_6) (Figura 4.16d), se observó una banda de absorción de AgNPs-SPR debido a un pequeño número de capas de Pt depositadas en las semillas de Ag.

La caracterización por DRX se realizó para determinar la estructura cristalina de los productos obtenidos. La Figura 4.17a-b muestran dos patrones de difracción, correspondientes a semillas Ag y Ag@PtNPs respectivamente. Ambos conjuntos de picos de difracción se centran aproximadamente en 38.32 °, 44.48 °, 64.91 °, 77.89 ° y 81.88 °, que se pueden indexar con los planos cristalográficos (111), (200), (220), (311), y (222), de la estructura Ag cúbica centrada en las caras (fcc).

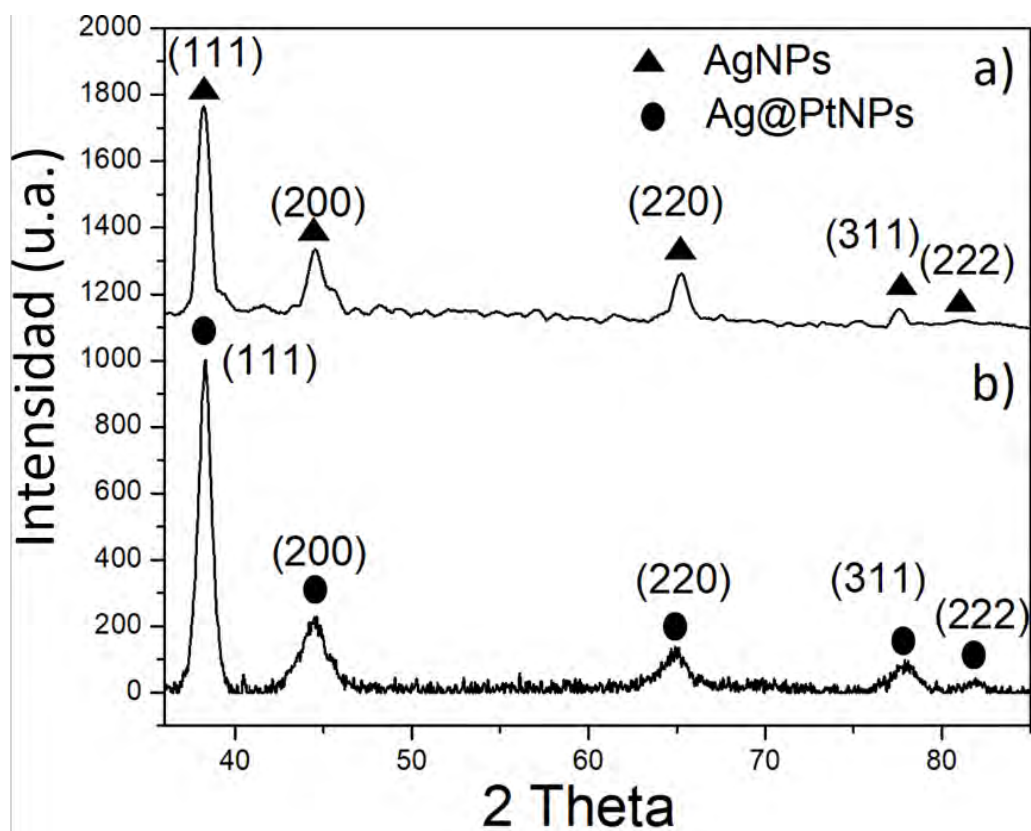


Figura 4.17 Patrones de DRX de (a) AgNPs y (b) Ag@PtNPs sintetizadas con extracto de hoja de *S. Molle*.

Los picos de DRX relacionados con los planos cristalográficos de Ag son isoestructurales a la red de Pt. Sin embargo, las posiciones de estos picos se encuentran cerca de la estructura Ag. Un análisis más detallado del patrón correspondiente a las nanopartículas Ag@PtNPs indica la asimetría de los planos (220), (311) y (222) hacia posiciones angulares mayores que pueden

asociarse con el grosor de la coraza de Pt, dado que estos picos están cerca de los picos de difracción de Pt [23]. Además, este comportamiento indica que algunas nanopartículas están cubiertas por platino formando una estructura núcleo-coraza, según el trabajo reportado por Yu y co. [217]. Por lo tanto, el patrón DRX muestra la formación de la configuración de átomos Ag-núcleo@Pt-coraza. Estos resultados están totalmente de acuerdo con los derivados de la técnica UV-Vis.

Las Figuras 4.18 a-b muestran micrografías MEB representativas de las Ag@PtNPs obtenidas por la técnica de electrones retrodispersados de ángulo bajo que corresponde a la muestra sintetizada en una relación volumétrica 4:1 (AgNPs/H₂PtCl₆). De acuerdo con las técnicas de caracterización anteriores (UV-Vis y DRX), los especímenes están formados por NPs bimetálicas del tipo Ag@Pt. La Figura 4.18a muestra una imagen en la que se observa la presencia de nanopartículas bimetálicas en una alta densidad y bien dispersas, lo que indica la efectividad de los agentes reductores disponibles y los agentes de estabilización presentes en la planta de *S. Molle*. Por otro lado, la Figura 4.18b muestra otra micrografía para las mismas condiciones de síntesis. Como se puede ver, las partículas aparecen con una morfología de tipo dendrítica, lo que indica la agregación de PtNPs durante y después de la biorreducción de iones Pt en las semillas de plata dando lugar a un proceso de crecimiento polinuclear. Dicho crecimiento es posible debido a la rápida velocidad de adición de la sal H₂PtCl₆ dando poco tiempo al acomodo de los átomos del platino sobre los núcleos de Ag. Sin embargo, este tipo de crecimiento también puede ser causado por altas concentraciones de la sal secundaria correspondiente, según investigaciones reportadas en la literatura [218, 219]. De esta manera, cuando el precursor de Pt no está presente en cantidad suficiente, no se obtiene el crecimiento ramificado o dendrítico de las partículas.

Por otro lado, la Figura 4.18c muestra el análisis químico de los productos realizados mediante la espectroscopía de energía dispersiva de rayos-X (EDS), lo que corrobora los elementos que constituyen estas partículas. El espectro muestra una detección de Ag y Pt evidentemente marcada. La presencia de O y Cu se atribuye al material orgánico y al portamuestras, respectivamente. De acuerdo con el mapeo químico que se muestra en la Figura 4.18 d-e, la ubicación de las señales de rayos X de Ag y Pt coincide bien entre ellas, lo que confirma la biorreducción de nanopartículas bimetálicas Ag@Pt con una morfología dendrítica obtenidas a temperatura ambiente.

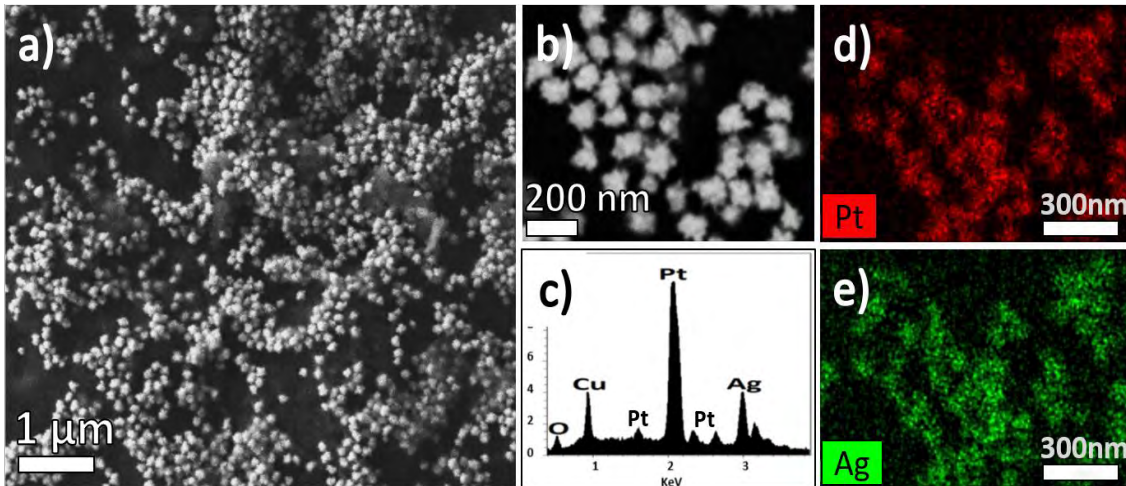


Figura 4.18 (a)-(b) Imágenes MEB de Ag@PtNPs obtenidas con extracto de *S. Molle* a una relación 4-1 AgNPs/H₂PtCl₆. (c) Análisis EDS de las Ag@PtNPs y (d)-(e) mapeo químico de Ag@PtNPs bioreducidas.

Los estudios realizados mediante la técnica de microscopía electrónica de transmisión se muestran en la Figura 4.19. Las subsecciones a-d muestran 2 micrografías de campo claro (BF)-MET de AgNPs individuales procesadas a partir de la muestra a una relación de volumen de EP/SP de 2-1. Las partículas de semillas Ag presentan una morfología irregular, que muestra estructuras de multi-maclado (MTP) y una macla (STP). La distribución del tamaño de partícula varió de 10 a 40 nm con un tamaño promedio de 18 nm. La Figuras 4.19 c-f muestran cuatro micrografías BF-MET de agregados bimetalicos de Ag@PtNPs procesados a partir de la muestra en una relación de volumen de 2-1 AgNPs/H₂PtCl₆ procedente de la solución de semillas de Ag. A partir de las imágenes, se puede observar la morfología dendrítica de las partículas Ag@Pt con un crecimiento preferencial de las ramas de Pt sobre las semillas Ag. Este tipo de morfología se puede atribuir al crecimiento polinuclear de Pt después de la nucleación heterogénea. Esta declaración significa que el comportamiento de nucleación de Pt en las semillas AgNPs no siguió un crecimiento de orden mononuclear en la superficie de los núcleos de plata. Por el contrario, los átomos de Pt se agregan a nuevos núcleos formados a partir del mismo elemento. Por lo tanto, las partículas correspondientes al elemento Pt están formando pequeños grupos. Primero, en las facetas de las semillas Ag y luego en sus propios átomos de Pt que a su vez forman agregados. Estos comentarios se basan en las diferentes orientaciones de crecimiento que presentan los agregados de PtNPs. Dicha deposición del Pt se produce en primera instancia por puntos de baja energía debido a las facetas comúnmente observadas en las AgNPs. En segundo lugar, factores como la concentración

de precursores, la tasa de adición de sales secundarias y la tasa de reducción desempeñan un papel importante en la morfología final de las partículas bimetálicas y el grosor de la cubierta de Pt [220].

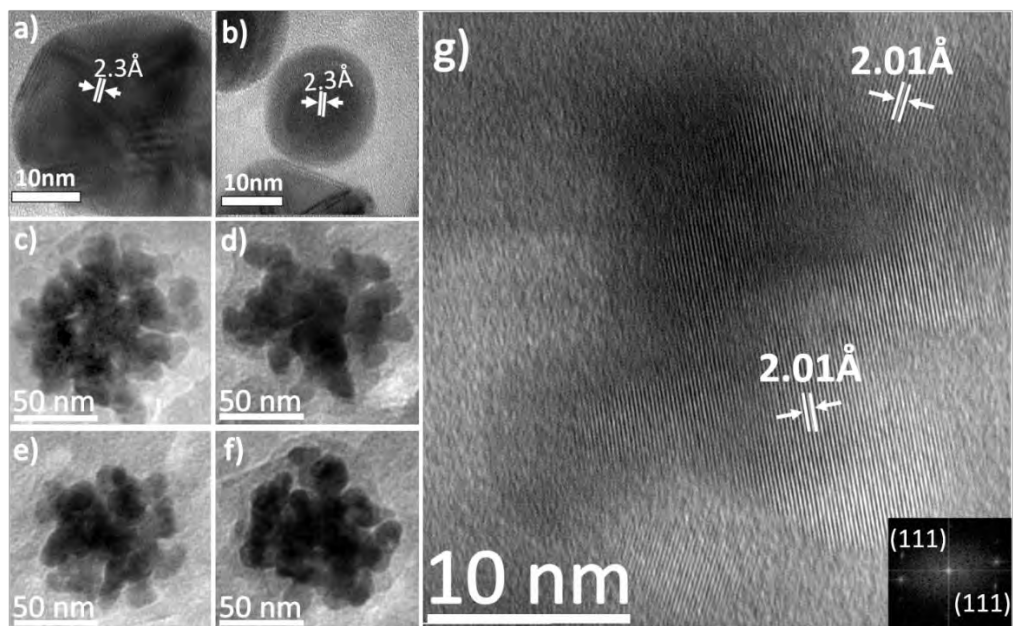


Figura 4.19 Micrografías de MET que muestran la morfología y el tamaño de las NPs (a)-(b) semillas de Ag. (c)-(f) Ag@PtNPs dendríticas. (g) Imagen HR-MET de Ag@PtNPs.

La separación espacial entre las ramas de los agregados dendríticos implica una gran área de superficie expuesta, que contiene varios sitios activos disponibles con una alta reactividad, similares a los de las partículas porosas. Por otro lado, debe enfatizarse que estas partículas están bien dispersas y son más pequeñas de 100 nm, lo que indica la eficiencia del extracto de *S. Molle* como agente reductor y estabilizante. La Figura 4.19g muestra una micrografía de alta resolución HR-MET de una nanopartícula bimetálica. La medición entre las líneas indica una distancia interplanar de 2.01 Å, que corresponde al plano (111) del Pt con una red fcc. De acuerdo con la técnica de caracterización anterior, este método confirma que los átomos de Pt se nuclean en la superficie de las AgNPs monometálicas.

En investigaciones anteriores, las nanopartículas tipo dendríticas Ag-Pt se han sintetizado utilizando métodos de reducción química. Todos estos métodos trabajan empleando diferentes surfactantes que están directamente relacionados con el crecimiento de las nanoestructuras. En dichos trabajos se menciona que la cantidad de surfactante es predominante en la formación de estas nanoestructuras ramificadas. Cuiling Li [221], enfatiza que la adición de surfactantes no

iónicos juega un papel crucial en la síntesis de nanoestructuras dendríticas de Pt. Además, con un aumento de la fuente precursora de Pt en las soluciones precursoras, el porcentaje de Pt en los núcleos Ag y el tamaño de las partículas bimetálicas aumentará gradualmente. En primer lugar, las biomoléculas que actúan como surfactantes en el extracto de *S. Molle* empleado en este trabajo, contribuyen de la misma manera a la formación de las partículas bimetálicas. Sin embargo, en nuestras observaciones experimentales, consideramos que el tipo de surfactante no influye en el crecimiento de partículas bimetálicas ramificadas. Como se mencionó anteriormente, una vez que se forman las semillas de Ag, no se agrega más surfactante a la reducción de la sal de Pt. Por lo tanto, este procedimiento puede indicar que los agentes estabilizantes naturales no influyen necesariamente en el desarrollo de las nanopartículas ramificadas porque las semillas de Ag son partículas semiesféricas. Sin embargo, creemos que tanto la cantidad de agente precursor agregado como la rapidez con la que se agregó el Pt a las semillas de Ag son responsables de la formación de las nanoestructuras dendríticas. Como hay una mayor cantidad de iones reducidos de Pt, el crecimiento en la superficie facetada de la plata es más rápido. De esta manera, los átomos de Pt se agregan a la superficie de las semillas de Ag, creciendo rápidamente no en modo mononuclear sino polinuclear. Muchos átomos de Pt que están disponibles para adherirse a las superficies Ag forman múltiples núcleos para su posterior crecimiento. Este crecimiento se desarrolla aleatoriamente dependiendo del número de átomos depositados en cada sitio superficial de Ag. Estos hallazgos indican de manera concluyente que el tamaño del núcleo es variable e irregular desde donde seguirá el crecimiento de los planos más compactos, es decir, los (111) que fueron determinados por HR-MET. Algunos otros trabajos mencionan que la cantidad de sal precursora influye en el desarrollo de partículas ramificadas.

Mediante el estudio FT-IR se evaluó la identidad de los grupos funcionales presentes en las biomoléculas del extracto de la planta, su acción en la reducción de los precursores metálicos y la estabilización de las NPs bimetálicas. El espectro FT-IR del extracto de la planta es mostrado en la Figura 4.20, el cual reveló bandas de absorción relacionadas a estiramientos vibracionales a $3,320\text{ cm}^{-1}$; $2,900\text{ cm}^{-1}$; $1,630\text{ cm}^{-1}$ y señales múltiples entre $1,400\text{--}1,600\text{ cm}^{-1}$ y una señal intensa alrededor de los $1,100\text{ cm}^{-1}$. La banda ancha observada a $3,320\text{ cm}^{-1}$ está asociada con el estiramiento del grupo hidroxilo O-H en compuestos fenólicos; la banda a $2,900\text{ cm}^{-1}$ sugiere la presencia de alcanos cíclicos debido al estiramiento simétrico y asimétrico de C-H, mientras que

las bandas observadas entre 1,400 y 1,500 cm^{-1} son una señal característica de los alcanos ramificados.

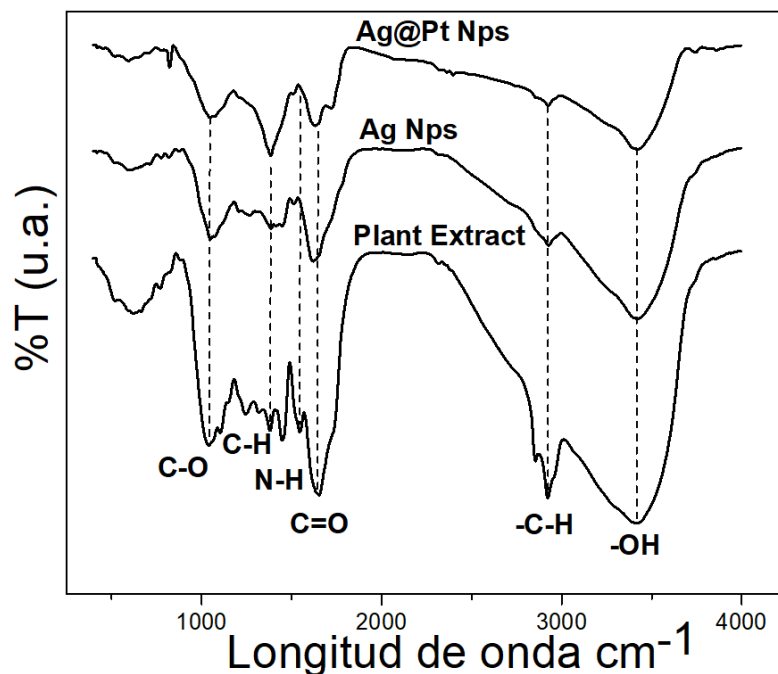


Figura 4.20 Espectros FT-IR de Ag@PtNPs, AgNPs y extracto de planta.

Estas señales son representativas del sistema terpeno; según Akrem-Hayouni [18], el extracto de hojas y tallos de *S. Molle* está compuesto por un 95,67% de monoterpenos, principalmente α y β felandreno. En condiciones acuosas, estas estructuras insaturadas pueden sufrir reacciones de hidratación, generando alcoholes que podrían interactuar mediante reacciones de adición y sustitución con los precursores metálicos, promoviendo la reducción de las Ag@PtNPs. Por otro lado, los picos agudos observados a 1,630 y 1,000 cm^{-1} están relacionados con la presencia de los grupos carbonilo C=O, y C-O en el modo de estiramiento estos pertenecen a los aminoácidos en la planta. Es bien sabido que las proteínas pueden unirse a las NPs metálicas a través de grupos de aminas libres y por lo tanto, generar la estabilización de las NP por las proteínas unidas a la superficie [222]. La señal más característica es la de estiramiento del grupo N-H, no es visible debido a la superposición de la banda del grupo O-H, aunque es posible observar la flexión del enlace N-H alrededor de 1600 cm^{-1} .

En el espectro IR de las NPs, es notable la reducción de las señales que coinciden con las vibraciones de estiramiento C=O y C-O. Esta variación en las bandas se asigna a la interacción entre C=O, C-O con las NPs, lo que sugiere su función como surfactantes de las NPs con coordinación de alta afinidad. En los sistemas coordinados, existe un enlace π -back entre los metales de transición y los ligandos, que afectan las vibraciones en los enlaces de los ligandos [223].

4.2.2 Nanopartículas Ag@Pd.

A continuación se presentan los resultados obtenidos de la síntesis verde de nanopartículas bimetalicas Ag@Pd, empleando extractos acuosos de *S. Molle*. La reacción de síntesis fue llevada a cabo en dos pasos usando como agentes precursores AgNO₃ (3mM) y K₂PdCl₄ (0.25, 0.5, 0.75 y 1 mM), como agente reductor y estabilizante se empleó el extracto acuoso de las hojas y tallos de *S. Molle*. La preparación de las nanopartículas bimetalicas comenzó con la síntesis y caracterización de los núcleos monometálicos por UV-Vis. De acuerdo al estudio presentado anteriormente sobre la síntesis de los núcleos monometálicos de Ag donde se evaluaron diferentes condiciones de reducción en función del EP/SP, según el cambio de coloración de amarillo claro a marrón es el primer indicativo de que la reacción procede de manera positiva al transcurrir un tiempo de 5 min. Para este caso en particular se procedió a reproducir los experimentos con la finalidad de utilizar semillas sintetizadas recientemente y no con un envejecido el cual puede repercutir en el proceso de reducción y en el tamaño de partícula final, debido a que los agentes estabilizantes son biomoléculas las cuales se pueden descomponer al paso del tiempo si no se almacenan adecuadamente las muestras. En la figura 4.21a-b se muestran los espectros de UV-Vis correspondientes a las reacciones de síntesis de las nanopartículas de plata, para las 2 mejores condiciones antes mencionadas en el estudio de los núcleos de Ag obtenidas a un tiempo de reacción de 5 min y su evolución en un lapso de 20 min, en donde se puede apreciar que las bandas de absorción características se encuentran centradas a 450 nm, indicando la presencia de las nanopartículas metálicas en la solución, las cuales efectivamente corresponden a nanopartículas de plata de acuerdo al presente estudio.

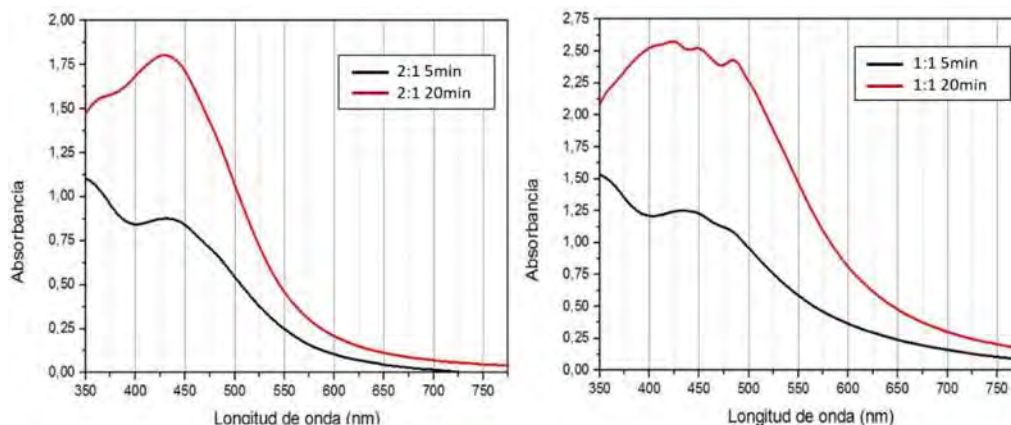


Figura 4.21 Espectros UV-Vis de las reacciones de síntesis de AgNPs a diferentes relaciones de EP/SP 2:1 y 1:1, empleando una solución de AgNO_3 (3mM) y extracto de *S. Molle*.

El experimento realizado a condiciones EP/SP de 2:1 presentó las mejores características debido a que se observó una banda con alta intensidad y un semiancho inferior comparado al experimento con una relación 1:1, por lo cual, dichas partículas fueron empleadas como semillas para los posteriores experimentos. Toda vez sintetizadas la nanopartículas monometálicas, se procedió a la adición de las sales de tetracloropaladato de potasio (K_2PdCl_4) a una concentración de 0.25, 0.5, 0.75 y 1 mM suministrada mediante dosificación a las AgNPs obtenidas a condiciones de EP/SP 2:1, se fijó una relación de volumen 4:1 de AgNPs/ K_2PdCl_4 para cada concentración de sal secundaria 0.25, 0.5, 0.75 y 1 mM, esto se determinó en base a los estudios de la síntesis de nanopartículas Ag@Pt debido a que a esas condiciones experimentales se obtuvo un buen recubrimiento de los núcleos monometálicos. Al adicionar las sales secundarias las soluciones presentaron un cambio en la coloración de manera gradual de marrón a café oscuro al transcurrir los primeros 15 minutos de reacción. Los espectros para los diferentes experimentos realizados y su cinética de reacción se muestran en la Figura 4.22, en donde se aprecian las bandas de absorción obtenidas a los diferentes tiempos de reacción: Figuras 4.22 (a) 15 min, (b) 30 min y (c) 1 h, se puede apreciar un fenómeno donde las bandas correspondientes a las AgNPs se ven deprimidas en su intensidad por la adición de la sal de K_2PdCl_4 , en primera instancia esto puede deberse al factor de dilución de las AgNPs, sin embargo, este comportamiento también es correspondiente a la reducción de iones de Pd^+ por medio del remanente del extracto de *S. Molle* presente en la solución acuosa y su posterior depositación en forma de átomos en la superficie de las AgNPs, que de acuerdo a la literatura las nanopartículas de paladio no presentan una banda de absorción

característica correspondiente al plasmón superficial (SPR), en donde el comportamiento ante esta técnica muestra una curva asintótica [215, 216]. De esta forma y dado el comportamiento asintótico para aquellas diferentes composiciones se puede deducir que las semillas de plata previamente preparadas se encuentran recubiertas parcialmente por diversas capas de paladio depositadas a través de una nucleación heterogénea, logrando así obtener nanopartículas tipo núcleo-coraza. Cabe destacar, que para los experimentos medidos en un lapso de 1 h este fenómeno se vuelve más evidente al verse un alto decremento en la absorción de las bandas correspondientes a las AgNPs, así mismo, se puede mencionar que al adicionar volúmenes idénticos de sal precursora pero a mayores concentraciones molares 0.75 y 1 mM en un lapso de 1 h se favorecerá la depositación del paladio en la superficie de las AgNPs debido al incremento proporcional de iones metálicos disponibles para su reducción y depositación. Por otro lado, para las condiciones donde se empleó la concentración más baja de K_2PdCl_4 (0.25mM) se presentó un ensanchamiento de la banda de absorción característica de la plata indicando una posible depositación de un número pequeño de capas de paladio lo cual nos permite aun observar la banda de absorción del SPR correspondiente a la plata. Cabe destacar que para todas las condiciones de síntesis aun después de 1 h de reacción aún se percibe una resonancia SPR característica de las nanopartículas de Ag.

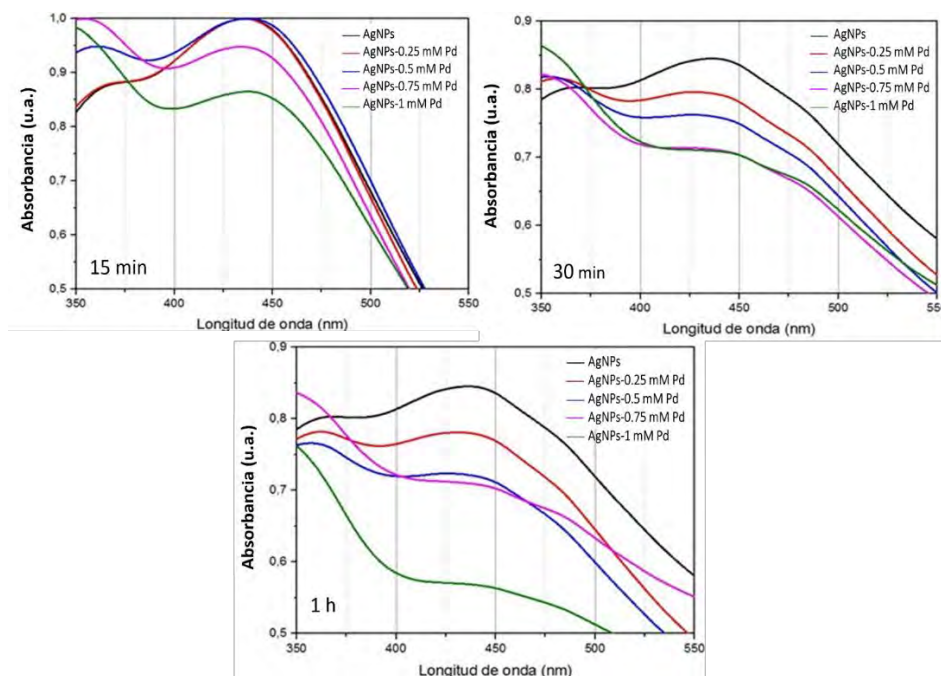


Figura 4.22 Espectros de UV-Vis de las reacciones de síntesis correspondientes a las nanopartículas bimetálicas Ag@Pd a una relación de volumen 4-1 de AgNPs/ K_2PdCl_4 monitoreados a diferentes tiempos de reacción a) 15 min, b) 24 h. y c) 48 h.

Con el fin de corroborar los resultados anteriores y determinar la cristalinidad de los precipitados obtenidos, se realizó la caracterización correspondiente a DRX del experimento que presentó una mayor depresión de la banda de absorción, correspondiente a la muestra obtenida a una relación de volumen de AgNPs/ K_2PdCl_4 de 4:1 en una condición de 1mM de sal precursora. En la Figura 4.23 se muestran dos patrones de difracción, uno de ellos en color negro correspondiente a las AgNPs, se observan 4 picos de difracción los cuales se lograron indexar correspondiendo a los planos (111), (200), (220) y (311) de la estructura cristalina cubica centrada en las caras (fcc) de la plata pura, el segundo patrón de difracción en color rojo, corresponde a las nanopartículas bimetalicas de Ag@Pd.

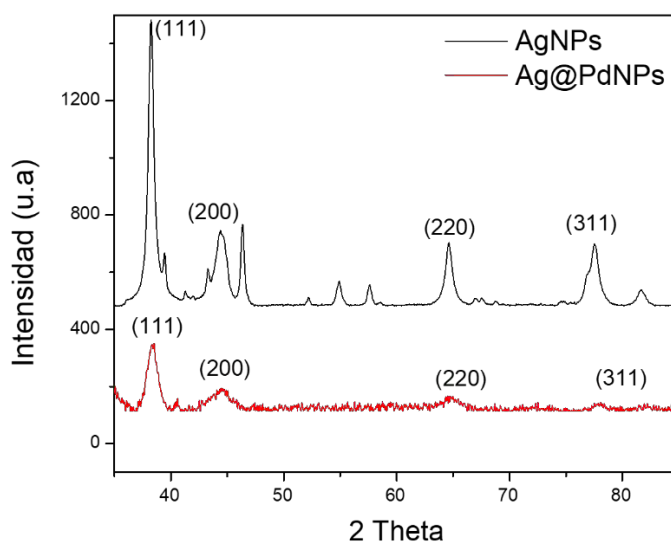


Figura 4.23 Patrones de difracción obtenido a partir de la muestra correspondiente a la síntesis de NPs monometálicas de Ag y bimetalicas Ag@Pd, obtenida a una condición de síntesis 4-1 de AgNPs/ K_2PdCl_4 (1mM).

Al analizar detalladamente los picos de difracción se observan claros desplazamientos hacia posiciones angulares mayores aproximándose a las posiciones del paladio, lo que puede sugerir solubilidad entre las especies para la formación de una nanoaleación. Sin embargo, siguiendo una observación detallada se logra apreciar asimetría de los planos (200) y (220) emergente hacia ángulos mayores justamente hacia a las posiciones ideales de los picos correspondientes al paladio. Este comportamiento indica que no todas las partículas poseen una coraza de paladio formando una estructura tipo núcleo-coraza. Dada la estrategia de síntesis de este proceso se puede deducir que las partículas sintetizadas presentan en su interior una semilla de Ag la cual puede estar

recubierta en primera instancia por una aleación Ag-Pd y algunas otras partículas presentan una cubierta de paladio siendo este elemento el último en nuclear. Sin embargo, como se aprecia en la imagen los picos relacionados con los planos cristalinos del paladio son isoestructurales con la plata y por lo tanto se encuentran cercanos entre sí, complicándose la caracterización por esta técnica. Debido a lo anterior y por medio de esta técnica no se puede aseverar en su totalidad la formación de una coraza o una nanoaleación de Pd sobre la superficie de las AgNPs, sin embargo, dados los resultados obtenidos por UV-Vis en contraste con los de DRX se puede decir que las AgNPs se encuentran pobremente recubiertas por el elemento Pd.

Para constatar los resultados obtenidos por UV-Vis y DRX se realizó una caracterización por microscopía electrónica de barrido que usa un filamento de emisión de campo. La Figuras 4.24a-c muestran imágenes representativas obtenida por la técnica de SEI (secondary electron imaging) a diferentes ampliaciones 10000, 20000 y 400000 X, de los productos obtenidos correspondientes a la muestra sintetizada a una relación de volumen 4-1 de AgNPs/K₂PdCl₄ (1mM). De acuerdo a las técnicas de caracterización previamente realizadas, la muestra contiene nanopartículas bimetalicas del tipo Ag@Pd, al observar la imagen registrada a bajas ampliaciones Figura 4.24a, se destaca la presencia de pequeños puntos brillantes correspondientes a una alta densidad de partículas las cuales se encuentran dispersas siendo esto un indicativo de su estabilización por parte de posibles agentes tensoactivos del *S. Molle*. Por otra parte, la figura 4.24b-c muestran las micrografías obtenidas para la misma condición de síntesis, empero, tomadas a mayores ampliaciones, en donde se observa que la tendencia morfológica de las partículas se presenta de manera irregular, indicando así, la posible agregación de partículas correspondientes al paladio sobre la superficie de los núcleos de plata, sin embargo, este resultado no es totalmente concluyente debido a que por esta técnica no se puede definir de manera clara la morfología ni el posicionamiento del elemento paladio para aseverar que se encuentra efectivamente sobre la superficie de las nanopartículas de plata. Por otro lado, el tipo de morfología que presentan las nanopartículas se puede deber a una depositación irregular del elemento Pd, dicho crecimiento podría deberse a la velocidad de adición de las sales de K₂PdCl₄ y a la falta en la velocidad en la agitación durante la adición de éstas, la concentración de las sales secundarias podría modificar este comportamiento. Por otro lado, se realizó un análisis químico Figura 4.24d, con en el fin de corroborar los elementos que conforman dichas partículas confirmando su composición al observar la detección de los elementos Ag en mayor intensidad y Pd en menor intensidad indicando que una

cantidad importante de núcleos monometálicos no fueron recubiertos o lo fueron parcialmente, además, algunos otros elementos fueron detectados los cuales son correspondientes al sustrato que contiene la muestra y a elementos provenientes del material orgánico. Al analizar los resultados obtenidos por esta técnica y fundamentándose de acuerdo a la teoría [224, 225], debido a la complejidad en el control de la velocidad de reducción por medio de la biosíntesis, el comportamiento de reducción presentado por las nanopartículas de paladio posiblemente no siguió un orden en la adición sobre la superficie de los núcleos de plata agregándose así de manera aleatoria sobre los puntos de alta energía ya fuesen nanopartículas de su mismo elemento siguiendo una tendencia similar a la de la síntesis de nanopartículas bimetálicas Ag@Pt. De acuerdo a lo anterior, la producción de nanopartículas bimetálicas del tipo núcleo-coraza con capas homogéneas por medio de biosíntesis radicarán en el control de las características intrínsecas tales como; la velocidad de reducción, concentración de las sales y estabilización de las partículas así como extrínsecamente de la agitación del sistema.

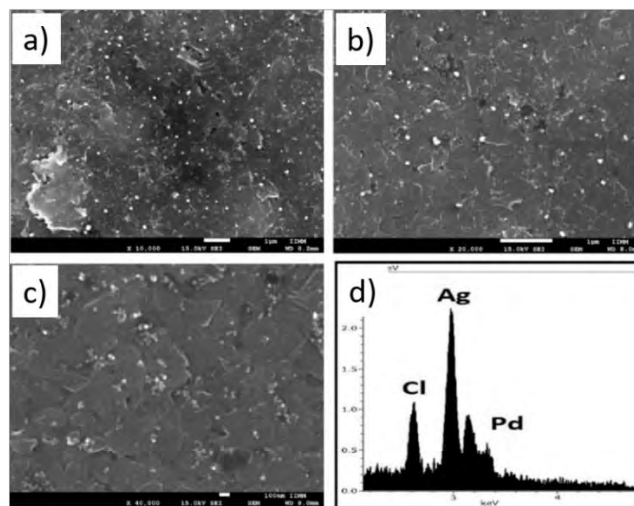


Figura 4.24 Micrografías electrónicas de barrido con su respectivo análisis químico de la muestra correspondiente a la síntesis de Ag@PdNPs obtenida a una condición de síntesis 4-1 de AgNPs/K₂PdCl₄ (1mM).

Con el fin de obtener mayor información acerca de los productos obtenidos y la posible depositación del elemento de Pd sobre la superficie de los núcleos monometálicos de Ag, además corroborar la información obtenida mediante el análisis químico por EDS, se procedió a realizar un mapeo químico de las nanopartículas bimetálicas para determinar la presencia y ubicación de los elementos Ag y Pd en las partículas. En la Figura 4.25 se observan las micrografías de barrido

correspondientes al mapeo químico de las nanopartículas bimetálicas, en donde la ubicación del elemento paladio se denota por la coloración de la muestra en un tono verde y la presencia del elemento plata se indica de color rojo, al observar detalladamente el conjunto de colores correspondientes a los dos elementos sobre la micrografía, el elemento paladio se encuentra preferentemente en la superficie de las partículas de plata, sin embargo, la densidad del paladio sobre los núcleos de plata es muy baja lo que indica una depositación pobre de dicho elemento. Estos resultados comprueban los obtenidos mediante UV-Vis y DRX, concluyendo que las hojas y tallo del *S. Molle* pueden utilizarse para la síntesis económica y efectiva de NPs bimetálicas Ag@Pd en una configuración tipo núcleo-coraza.

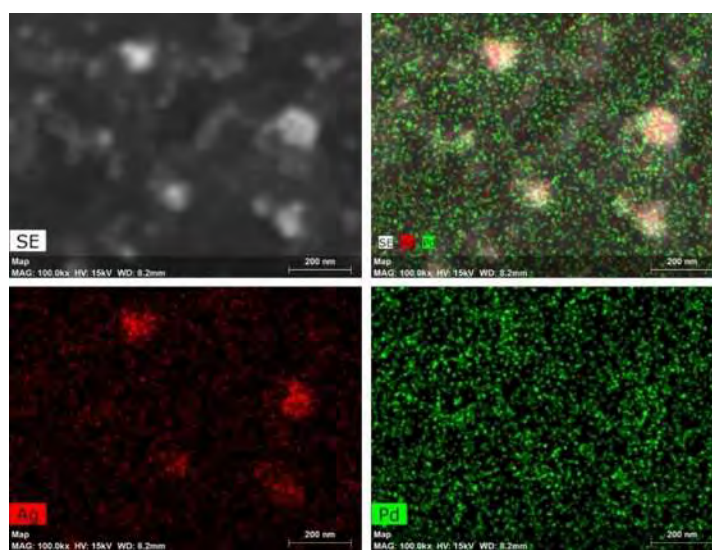


Figura 4.25 Mapeo químico obtenido mediante MEB correspondiente a las nanopartículas bimetálicas Ag@Pd.

Para lograr definir la morfología y la distribución de tamaños correspondientes a las nanopartículas bimetálicas, se realizaron estudios mediante la técnica de microscopía electrónica de transmisión. En la Figura 4.26a-c se presentan tres micrografías representativas de la muestra obtenida a una relación de volumen 4-1 de AgNPs/K₂PdCl₄ (1mM). Se implementó la técnica de contraste por campo claro para obtener dichas micrografías, al observar detenidamente la imagen 4.26a se destaca una gran cantidad de partículas en donde algunas de ellas presentan una diferencia en los contrastes de grises de su interior y exterior que podría estar indicando la presencia de

nanopartículas bimetálicas Ag@Pd del tipo núcleo-coraza, no obstante, se requieren estudios de alta resolución para confirmarlo, así mismo, mediante la medición de partículas en la micrografía, se determinó que el tamaño promedio fue de 25 nm, lo cual indica la eficiencia del *S. Molle* para estabilizar las nanopartículas impidiendo su crecimiento fuera del rango nanométrico y manteniendo dispersas las partículas. En las micrografías obtenidas a mayores ampliaciones Figuras 4.26 b-c se define la morfología que presentan las nanopartículas bimetálicas, de acuerdo a la forma irregular que estas exhiben se puede relacionar a un crecimiento irregular debido a la falta de agitación y a la velocidad de reducción durante el proceso de nucleación heterogénea correspondiente a la coraza de paladio sobre la superficie de los núcleos de plata, en donde es preferible una velocidad de reducción lenta, para dar tiempo al Pd de depositarse de manera homogénea. La falta de estos factores mencionados derivó en la síntesis de corazas irregulares, presentándose ciertas zonas con alta presencia de nanopartículas ricas en el elemento Pd. Tal fenómeno también puede tener razonamiento en la concentración y velocidad de adición de las sales secundarias de acuerdo a la literatura [218, 219]. La morfología de una partícula evoluciona con dos diferentes condiciones. En la primer condición, cuando la difusión de un átomo agregado es muy rápida en comparación con la velocidad que un átomo es adsorbido sobre la superficie de la partícula en crecimiento, el nivel de sobresaturación en la superficie de la partícula será baja, por tanto, si una cresta se forma en la superficie de la partícula tendrá una sobresaturación ligeramente superior fomentando un crecimiento irregular. En la segunda condición, donde la difusión de un átomo de la solución a una superficie del cristal en crecimiento es lenta se verá favorecido un acomodo homogéneo sobre la superficie de la partícula en crecimiento.

Imágenes de alta resolución registradas de las nanopartículas bimetálicas Ag@Pd son mostradas en la Figura 4.27a-c donde se muestran tres micrografías de nanopartículas individuales, las cuales presentan una diferencia en contraste además de una resolución lineal, la medición entre las franjas indica una distancia interplanar de 2.3 y 2.05 Å, que corresponde respectivamente a los planos cristalinos (111) y (200) de la estructura cristalina tipo fcc del paladio para las zonas más claras y para la Ag representada por las zonas oscuras, comprobando con esto que el elemento paladio se encuentran efectivamente conformando la parte exterior de las nanopartículas bimetálicas, demostrando de esta manera que las mismas efectivamente se producen por la reacción de reducción sucesiva de las sales metálicas AgNO₃ y K₂PdCl₄ mediante el uso del extracto acuoso del *S. Molle*.

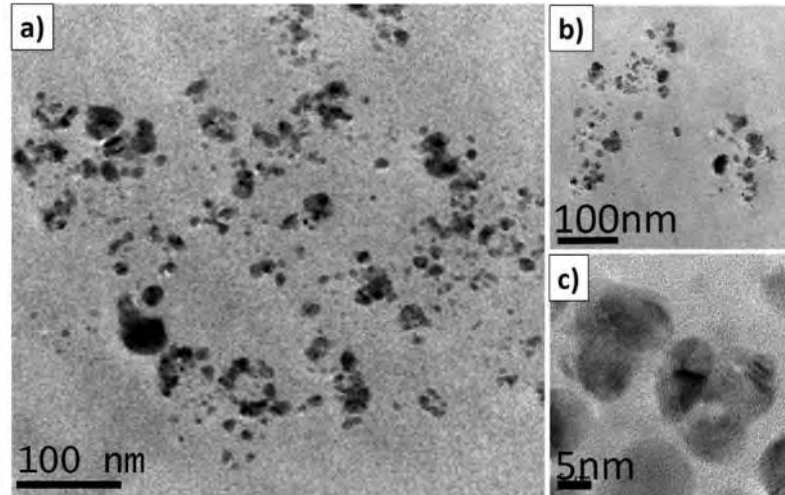


Figura 4.26 (a-c) Micrografías de MET obtenidas por la técnica de contraste por campo claro de las nanopartículas bimetalicas sintetizadas a una relación de volumen 4-1 de AgNPs/ K_2PdCl_4 (1mM).

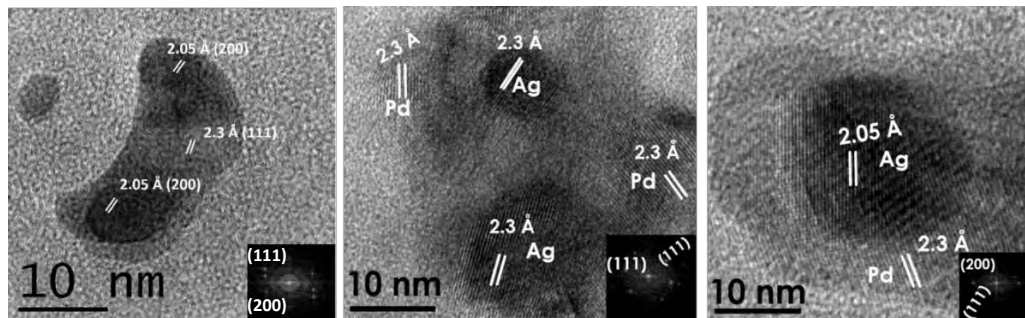


Figura 4.27 (a-b) Imágenes de MET donde se muestran nanopartículas bimetalicas de Ag@Pd en las cuales se logra apreciar la alta resolución y sus respectivos FFT.

Al analizar detenidamente las micrografías de alta resolución, se puede destacar que en los casos donde los núcleos monometálicos se encontraban cercanos entre sí, la coraza de Pd cubre ambos núcleos formando un solo conglomerado bimetalico conformado de dos o más semillas monometálicas conectadas entre sí por la coraza. Esto puede deberse a una escasa agitación durante la nucleación secundaria, dando como resultado una segregación del paladio a ciertas zonas formando una pequeña cantidad nanopartículas bimetalicas ricas en Pd y por otro lado, una gran cantidad de núcleos cubiertos de manera limitada. Estos resultados están en total acuerdo con los obtenidos por UV-Vis, DRX y MEB, en los cuales se logró apreciar el SPR de la Ag aun después

de la formación de la coraza, el cual está dado en función de la suma de la absorbancia de los individuos que conforman la muestra, además, los picos de difracción característicos se encuentran más cercanos a los ideales de Ag y finalmente por medio del mapeo químico se observó una baja densidad de Pd recubriendo las semillas metálicas.

Con la finalidad de determinar los grupos funcionales que actúan sobre la síntesis y estabilización de este sistema bimetálico en particular, se realizó un análisis infrarrojo por la transformada de Fourier. En la Figura 4.28 se muestra el espectro FT-IR de las nanopartículas Ag@Pd biosintetizadas mediante el extracto acuoso de *S. Molle*. Como se mencionó anteriormente, el *S. Molle* contiene en su composición química un 95,67% de monoterpenos. El espectro FT-IR mostró diferentes bandas de absorción a las longitudes de onda 3320, 2900, 1600 y 1360 relacionadas con grupos hidroxilo O-H de compuestos fenólicos, además de alcanos cíclicos correspondientes al grupo de C-H y señales características de alcanos ramificados. Estos grupos funcionales se pueden relacionar directamente con la síntesis y estabilización de las nanopartículas bimetálicas. Estos resultados son similares para cada sistema metálico indicando que los compuestos orgánicos que actúan como agentes de reducción y encapsulamiento siempre actúan de la misma manera, por lo que el posible mecanismo de síntesis propuesto en la Figura 4.20, puede ser aplicable para los diferentes sistemas metálicos propuestos en el presente trabajo.

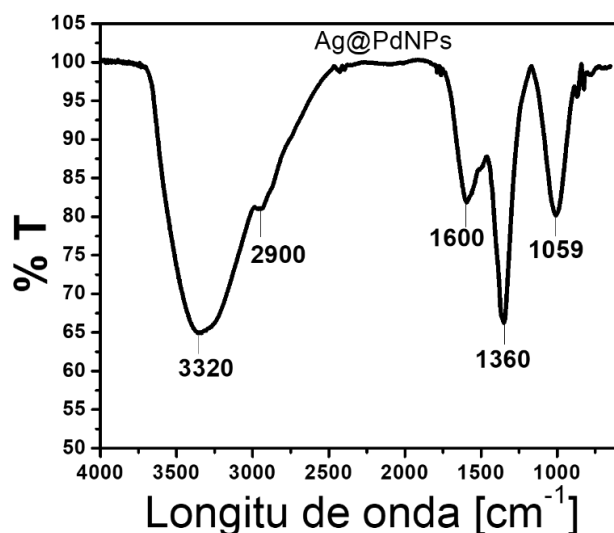


Figura 4.28 Espectro FT-IR correspondiente a la síntesis de Ag@PdNPs empleando el extracto de *S. Molle*.

4.2.3 Nanopartículas Au@Pt.

A continuación se reportan los resultados de la biosíntesis de nanopartículas Au@Pt mediante el uso de extracto acuoso de *S. Molle*. La síntesis de nanopartículas bimetálicas se realizó por el método de reducción sucesiva de sales, en donde, las semillas monometálicas correspondientes a las AuNPs fueron obtenidas mediante la reducción acuosa de la sal precursora H₂AuCl₄ y monitoreada por espectroscopía UV-Vis. El cambio en el color de la mezcla de reacción después de la adición de extracto de *S. Molle* sucedió en un lapso de 2-3 min de incoloro a púrpura, indicando la formación de los núcleos metálicos. En la Figura 4.29 se muestra el espectro de UV-Vis de las AuNPs, en el mismo se aprecia la banda característica del Au situada a 445 nm que de acuerdo al presente estudio y la relación a la cual se obtuvieron las nanopartículas, la mayoría presentaron una morfología cuasiesférica estando en un rango de tamaños de 10-60 nm.

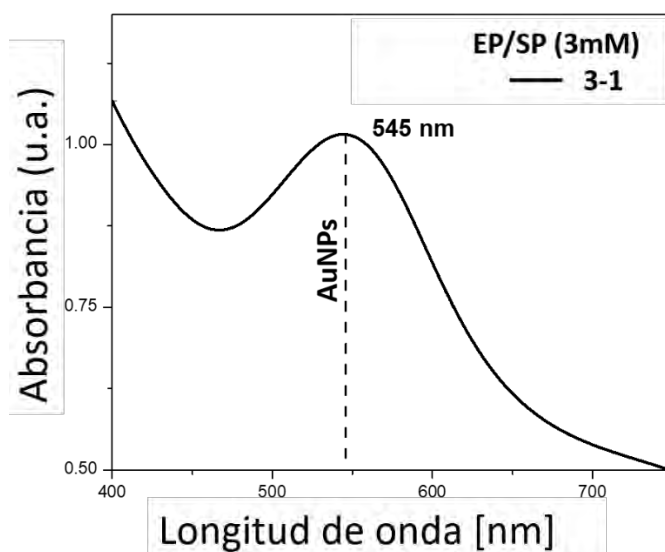


Figura 4.29 Espectro UV-Vis de AuNPs biosintetizadas mediante el extracto de *S. Molle*.

Posterior a la síntesis de las AuNPs se procedió a depositar la coraza del Pt mediante la adición de las sales H₂PtCl₆, se empleó una relación volumétrica AuNPs/H₂PtCl₆ de 2:1 la cual anteriormente presentó las mejores características para la formación de corazas de Pt, además se varió la concentración de la sal precursora en 0.5, 0.75 y 1 mM esto con el fin de determinar su influencia en la formación de corazas con mayor espesor. Por otro lado, se caracterizaron las muestras en función del tiempo para observar la evolución en la depositación del metal secundario. En la Figura 4.30 se observa un espectro de UV-Vis de los experimentos correspondientes a la síntesis de

nanopartículas Au@Pt tomados 5 min después de la reacción, en donde se observan 4 bandas de diferentes intensidades de absorción situadas alrededor de los 545 nm correspondientes a los núcleos de Au y a las nanopartículas bimetálicas, en donde se aprecia un efecto marcado en la disminución de la intensidad con la adición de las sales metálicas, esto puede deberse principalmente a dos motivos, a un cambio en el factor de dilución de la muestra y a la paulatina reducción de los iones de Pt^+ sobre las semillas de Au que da como resultado un cambio en el SPR característico del metal base, esto también se ve reflejado físicamente en el cambio de coloración de la muestra variando de púrpura a negro indicando la formación de una cubierta. De la muestra se puede destacar que para las condiciones de síntesis correspondientes a la relación AuNPs/SP de 0.5 y 0.7 mM no hay un cambio significativo en la absorbancia en comparación a la muestra en donde se adicionó 1 mM de sal, indicando un efecto mínimo en la formación de corazas con mayor espesor para la dupla de experimentos con menor sal, sin embargo, el tiempo de reacción para estos espectros solo es de 5 min por lo que no se puede definir totalmente esta afirmación.

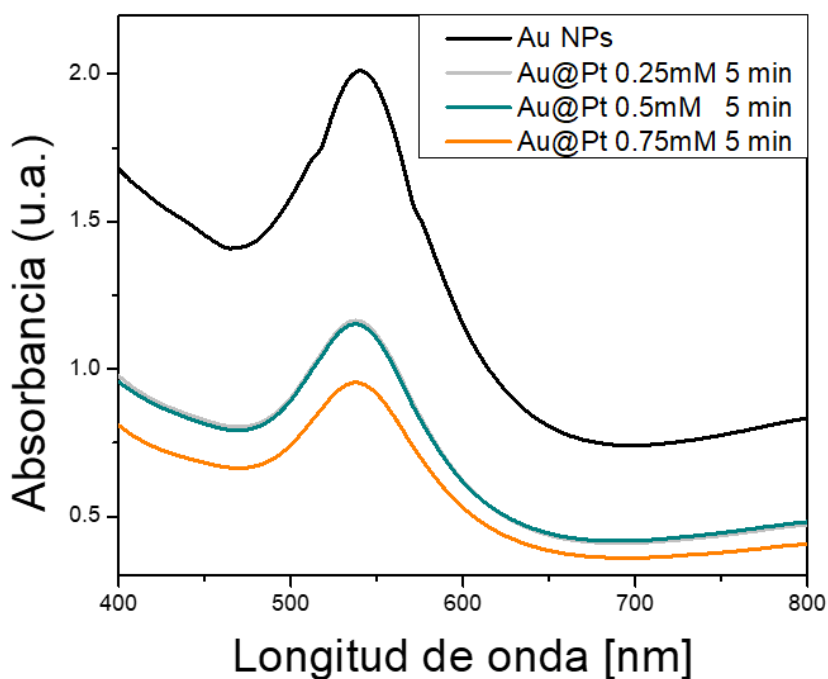


Figura 4.30 Espectros UV-Vis de NPs de Au y Au@Pt obtenidas para diferentes relaciones molares a un tiempo de reacción de 5 min.

En la Figura 4.31 se muestran los espectros de UV-Vis para las mismas muestras, empero a un tiempo de reacción de 30 min, en donde, se observa una mayor disminución de las bandas de

absorción correspondientes a las NPs bimetálicas en comparación a las tomadas a un tiempo de 5 min, indicando de esta manera que la reacción de reducción prosigue de manera positiva. Cabe destacar que, cómo se mencionó anteriormente, el Pt no presenta una banda de absorción en el UV-Vis por lo que es de esperarse que con un mayor recubrimiento de los núcleos se vea afectado directamente su SPR característico disminuyendo así su banda de absorción hasta formar una línea asintótica. Por otro lado, a este tiempo de reacción se logra apreciar un ligero desfase en la intensidad de las bandas obtenidas para condiciones de síntesis donde se empleó SP a 0.5 y 0.75 mM indicando la presencia de nanopartículas con diferentes espesores de coraza.

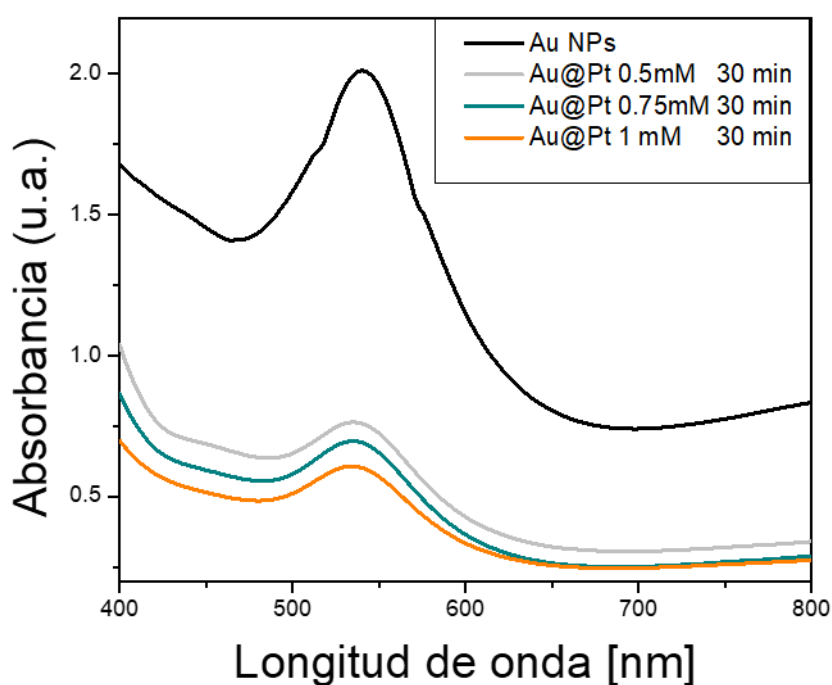


Figura 4.31 Espectros UV-Vis de las AuNPs y Au@PtNPs obtenidas para diferentes relaciones molares a un tiempo de reacción de 30 min.

Finalmente, al no observar un cambio significativo para las dos condiciones de síntesis donde se emplearon las relaciones de SP más bajas y siguiendo la caracterización por medio de UV-Vis para los experimentos en función a la cinética de reacción, en la Figura 4.32 se presenta los espectros correspondientes a un tiempo de reacción de 1 h para las muestras obtenidas con una molaridad de SP de 0.75 y 1 mM las cuales presentaron mejores características relacionadas al cambio en el SPR del Au, en donde se observa la desaparición de dicha banda fundamentando los resultados obtenidos para afirmar que las condiciones de la biosíntesis son adecuadas para la obtención de

nanopartículas del tipo núcleo-coraza. Al analizar detenidamente los espectros se puede observar que para la condición de 1 mM de SP se llega a percibir un pequeño arco de absorbancia a 540 nm, esto posiblemente sea debido a una pequeña cantidad de AuNPs que no lograron recubrirse por el Pt, esto puede atribuirse al espesor de los agentes estabilizantes presentes en el extracto de *S. Molle* que rodearon las nanopartículas monometálicas impidiendo una buena difusión del Pt hacia la superficie de dicho grupo. En suma, se puede decir que para ambas condiciones de síntesis a un tiempo de 1 h. obtendrán nanopartículas bimetálicas del tipo núcleo-coraza.

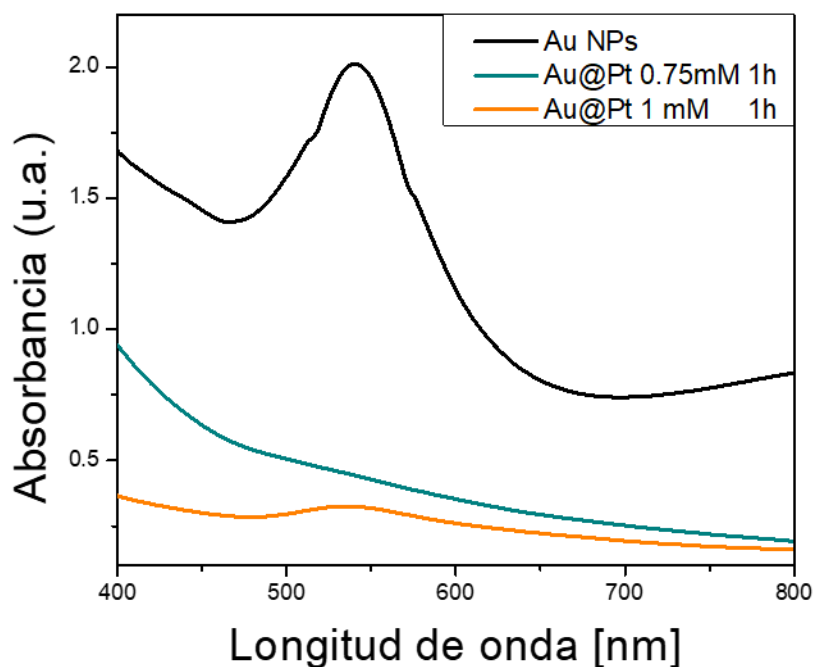


Figura 4.32 Espectros UV-Vis obtenidos de las AuNPs y Au@PtNPs obtenidas para diferentes relaciones molares a un tiempo de reacción de 1 h.

En la Figura 4.33 se muestran dos patrones de DRX de las nanopartículas monometálicas de Au y bimetálicas Au@Pt preparadas mediante biosíntesis. A partir del patrón DRX del Au se lograron indexar los principales picos de difracción ubicados a 38,2°, 44,4°, 64,6°, 77,6° y 81,8° corresponden a los planos cristalinos: (111), (200), (220), (311) y (222) de la estructura cubica del Au fcc. El patrón DRX se encuentra perfectamente indexado con el número de la tarjeta 00-004-0784 de la base de datos del comité internacional de datos de difracción. Además, los picos que no se encuentran indexados se atribuyen a los compuestos orgánicos de la planta y posibles

subproductos formados durante la síntesis de las partículas de Au. En la misma imagen (Figura 4.33) se muestra un segundo patrón de DRX correspondiente a las nanopartículas bimetalica Au@Pt en donde se observan diversos picos de difracción, los de mayor intensidad indexados con los mismos planos que los del Au, corresponden a las partículas Au@Pt, mientras que el segundo set de picos pueden estar atribuidos a subproductos formados durante la adición de la sales secundarias y a minerales presentes en las plantas.

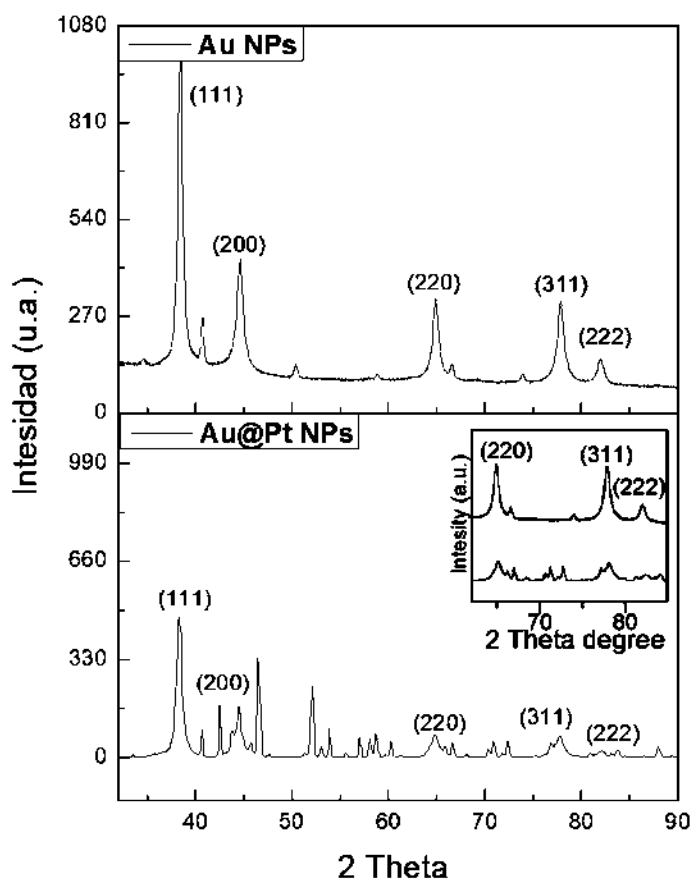


Figura 4.33 Patrones de DRX de AuNPs y Au@PtNPs obtenidas mediante síntesis ecológica.

Por otro lado, los picos relacionados con los planos cristalinos del platino son isoestructurales a la red del oro y los ángulos de difracción están próximos entre sí, a ángulos ligeramente mayores a los correspondientes al oro. Los picos anchos indican tamaño de grano reducido de partículas resultantes como se observa habitualmente para nanopartículas. Un análisis a fondo indica una

ligera asimetría y desplazamiento de los picos hacia posiciones angulares mayores, que se aproximan a las posiciones del platino, dicho fenómeno se puede observar de manera más clara en la imagen anexa a los difractogramas, la cual corresponde a un acercamiento de los planos de difracción (220), (311) y (222) de los núcleos monometálicos de Au y nanopartículas bimetálicas Au@Pt. Las posiciones angulares de dichos planos para el oro fcc son: 64,6°, 77,6° y 81,8° en contraste a las nanopartículas Au@Pt 65,1°, 77,91° y 82,1° reafirmando la presencia de dicho desplazamiento, este comportamiento indica que las nanopartículas poseen un recubrimiento de platino formando así una estructura tipo núcleo-coraza de acuerdo a como se indica en trabajos reportados en la literatura [226]. En donde, este comportamiento se observará de una manera más definida a medida que aumenta el espesor del recubrimiento. Dada la estrategia de síntesis de este proceso se puede deducir que las partículas sintetizadas tienen una semilla de oro con una cubierta de platino siendo éste el último elemento en reducir. Estos resultados están totalmente de acuerdo con los derivados por la técnica UV-Vis.

Para corroborar los resultados obtenidos por las técnicas anteriormente descritas, se llevó a cabo una caracterización por medio de MEB de la muestra obtenida a una relación AuNPs/SP-1mM de 2-1, la cual fue depositada en forma de coloide sobre un porta muestras de cobre recubierto con carbón amorfo. En la Figura 4.34a-d se muestran las micrografías obtenidas para dicha muestra y su correspondiente análisis químico por EDS, las imágenes fueron obtenidas por la técnica de LBE a diferentes ampliaciones. En la micrografía mostrada en la Figura 4.34a tomada a bajas ampliaciones se observa una alta densidad de puntos brillantes bien dispersos correspondientes a las NPs bimetálicas biosintetizadas indicando que para este sistema y condiciones de síntesis los agentes bioreductores y estabilizantes se encuentran en una buena proporción cumpliendo de esta manera su cometido. En la Figura 4.34b se presenta una micrografía de la misma muestra empero tomada a mayores ampliaciones en donde se logra apreciar la morfología que presentan las nanopartículas siendo similar a las del sistema Ag@Pt, dicho sistema presenta una morfología irregular debida a la depositación polinuclear de Pt, sin embargo para esta muestra en particular varias de las partículas presentan una ligera simetría en su forma. En la micrografía presentada en la Figura 4.34c, se observa una nanopartícula individual, donde se aprecia de una manera más clara la morfología irregular que estas presentan y su simetría en direcciones preferenciales presentando puntas de crecimiento posiblemente debidas a una depositación preferencial del Pt. Se realizó un

análisis químico por EDS de la muestra en cuestión presentado en la Figura 4.34d en donde los elementos identificados corresponden al Au, Pt y Cl, los primeros dos corresponden a las nanopartículas bimetálicas, sin embargo, la detección de dichos elementos es muy baja y no se aprecia de manera clara, siendo el Au el de mayor intensidad en su detección, el elemento correspondiente al Cl puede provenir de los subproductos formados a partir de las sales empleadas y de las biomoléculas presentes en el extracto de *S. Molle*.

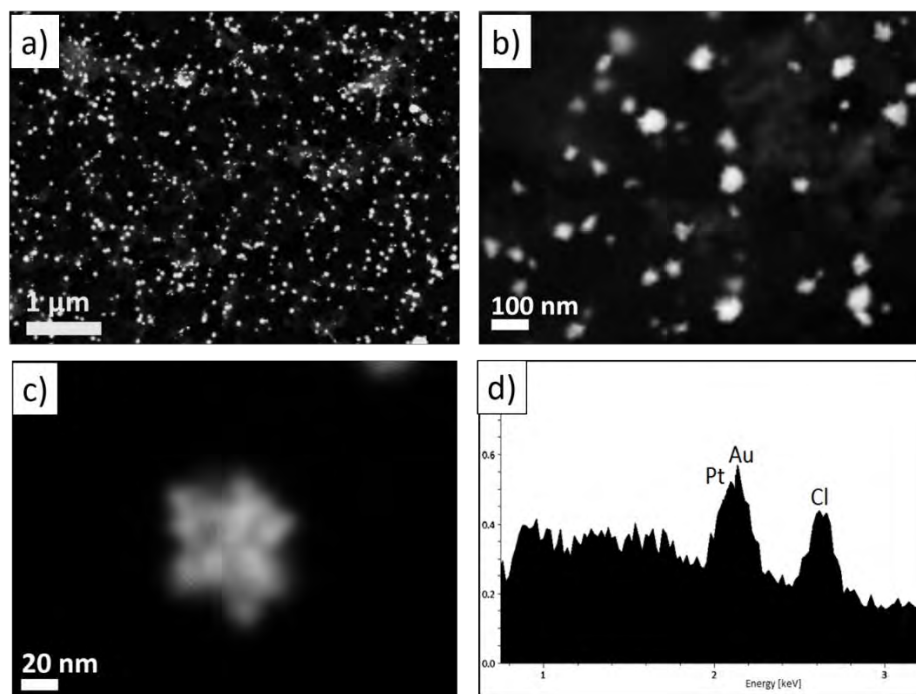


Figura 4.34 Micrografías MEB tomadas a diferentes ampliaciones de la muestra obtenida a una relación AuNPs/SP-1mM de 2-1 y su EDS característico.

En la Figura 4.35a-b se presentan dos micrografías MEB obtenidas por la técnica de LBE de la misma muestra. En la subsección (a) se logra apreciar una pequeña agrupación de nanopartículas, las cuales no concuerdan con las demás con respecto a las morfología obtenidas, de acuerdo a su estructura se tratan de nanopartículas Au que no lograron ser recubiertas, esta aseveración puede dar explicación a los resultados obtenidos por la técnica de UV-Vis donde a un tiempo de 1 h de reacción y una concentración de 1mM de sal, aun se lograba apreciar una diminuta banda de absorción correspondiente a las AuNPs la cual estaba conformada por el SPR de estas pequeñas agrupaciones de nanopartículas sin recubrir. En la misma imagen se encuentra marcada una nanopartícula individual con una forma pentagonal, tales morfologías puede estar promoviendo

una depositación preferencial del Pt en localizaciones de alta energía como lo son las puntas de estas nanopartículas formando de esta manera nanopartículas núcleo-coraza con un crecimiento dendrítico polinuclear, pero con un control de su simetría final modificada por los núcleos monometálicos. En la Figura 4.35b se muestra una micrografía MEB de una partícula bimetálica individual Au@Pt en donde se aprecia la simetría entre sus lados, presentando 5 puntos de crecimiento preferencial o de depositación del Pt el cual puede estar asociado al recubrimiento de un núcleo de Au con una morfología pentagonal dando la forma final de la partícula. En diversos trabajos de la literatura se han logrado obtener diferentes formas de partículas monometálicas al modificar los agentes surfactantes adicionados durante la síntesis química, sin embargo en el presente trabajo aunque los extractos acuosos de *S. Molle* presentan diversas biomoléculas, las cuales pueden actuar como modificadores de forma, no obstante, el principal modificador en la forma final de los sistemas bimetálicos para este caso Au@Pt son los núcleos monometálicos de Au.

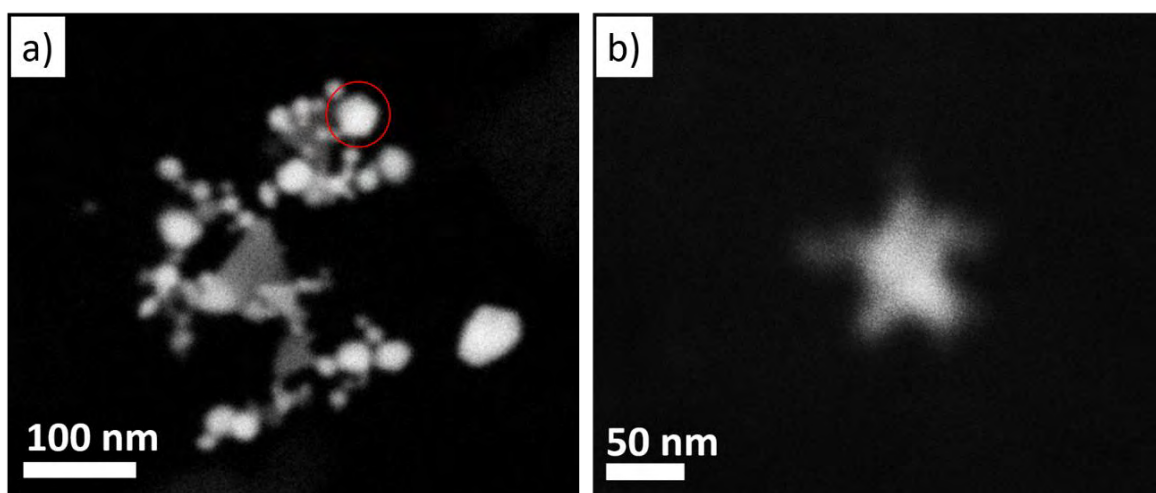


Figura 4.35 Micrografías MEB obtenidas a altas ampliaciones de la muestra obtenida a una relación AuNPs/SP-1mM de 2-1.

Para determinar la posición de los elementos y definir de una manera más contundente la formación de nanopartículas bimetálicas Au@Pt, se llevó a cabo un mapeo químico de los elementos que conforman dichas partículas. En la Figura 4.36 se muestran dos imágenes correspondientes al mapeo tomado a un grupo de partículas en las cuales el elemento Au se encuentra denotado por el color rojo y el Pt por el color verde. Se puede apreciar en las imágenes que la distribución de ambos

colores solo se encuentra denotada en el área que representa las nanopartículas, indicando que estas se conforman de ambos elementos, sin embargo se aprecia claramente que el elemento del oro se detecta en menor proporción en comparación con el platino, esto se debe al tipo de configuración que presentan las NPs ya que el Au se encuentra conformando en el interior y el platino recubre el exterior de las partículas, esto se encuentra en total acuerdo con el método de síntesis empleado que consta de dos etapas asegurando en gran medida la obtención de configuraciones tipo núcleo-coraza. Esto se ha ido corroborando por las diversas técnicas de caracterización presentadas como los UV-Vis, DRX y MEB.

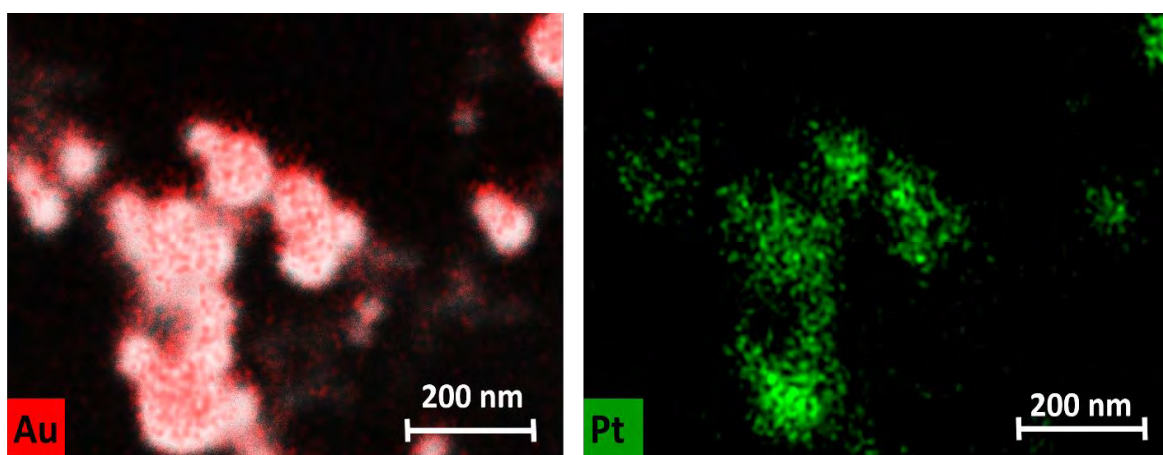


Figura 4.36 Mapeo químico elemental de las nanopartículas bimetálicas Au@Pt biosintetizadas.

Con el fin de obtener más información sobre el método de acción del extracto de *S. Molle* sobre la síntesis de las nanopartículas bimetálicas Au@Pt, se llevó a cabo un análisis por FT-IR (ver Figura 4.37) para determinar los grupos funcionales que influyeron en la reducción de los iones metálicos de Au⁺ y Pt⁺. Es bien conocido que las plantas generan una amplia variedad de moléculas orgánicas para un rango de procesos bioquímicos, entre los cuales se incluyen aldehídos, cetonas, alcanos, alquenos y terpenoides. El espectro de las NPs muestra que la vibración se extiende a 2900, 3320, 1630 y 1600 cm⁻¹, lo que indica claramente la presencia de compuestos fenólicos. Las variaciones en la transmitancia, principalmente son causadas por la interacción de compuestos fenólicos con las Au@PtNPs generadas, lo cual representa el papel de estos compuestos en la reducción y

estabilización de las mismas. La aplicación del *S. Molle* para la síntesis y estabilización de nanopartículas es un recurso de gran interés debido a las múltiples aplicaciones que confieren los agentes estabilizadores a su superficie. Por lo tanto, se encontrarán biofuncionalizadas por la biomasa vegetal que conferirá las características químicas de la planta medicinal utilizada.

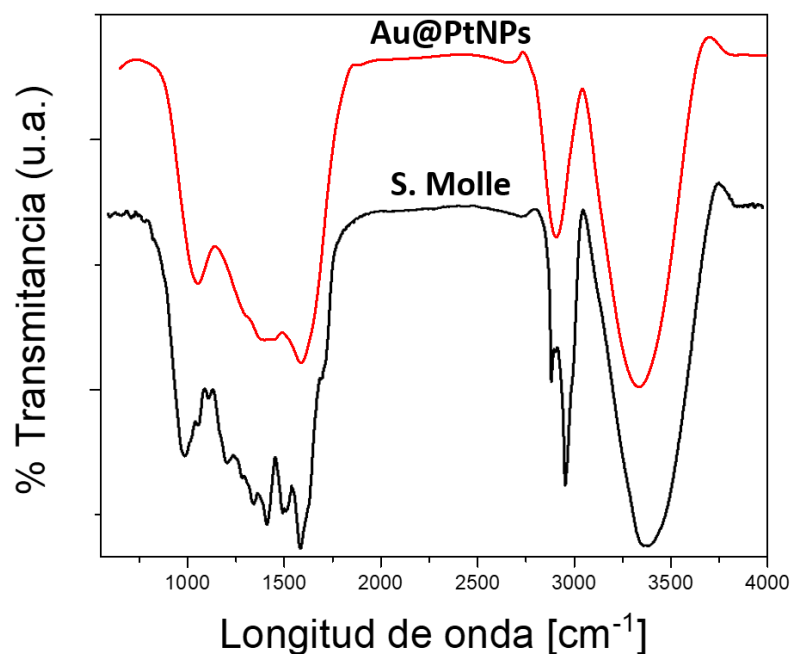


Figura 4.37 Espectros FT-IR correspondientes a la síntesis de Au@PtNPs biosintetizadas y al extracto de *S. Molle*.

Los resultados recabados por la técnica de FT-IR concuerdan con los obtenidos en la síntesis de los sistemas monometálicos Ag, Au y bimetálicos Ag@Pt, Ag@Pd y Au@Pt en los cuales los principales compuestos responsables de la síntesis y estabilización de las nanopartículas son los terpenos, que de acuerdo a la composición del *S. Molle* se presentan como sigue; un 95.67 % de monoterpenos siendo los constituyentes principales: α -Felandreno 35.86%, β -Felandreno 29.3%, β -pineno 15.68% y α -pineno 5,22%.

4.2.4 Nanopartículas Au@Pd.

En esta sección se presentan los resultados de la síntesis biológica de nanopartículas Au@Pd mediante el uso de extracto de *S. Molle*. La síntesis de nanopartículas bimetálicas se realizó utilizando un método de dos pasos. En el primer paso, las semillas monometálicas correspondientes a las AuNPs fueron obtenidas mediante la reducción de la sal precursora HAuCl_4 a una concentración de 3mM y una relación volumétrica EP/SP de 3:1, la muestra fue monitoreada visualmente esperando un cambio de color de amarillo claro a violeta (Ver Figura 3.38) y por la técnica de espectroscopía de UV-Vis. Posterior a la obtención de los núcleos monometálicos se procedió a formar las corazas de Pd mediante la adición de sales de K_2PdCl_4 en diferentes concentraciones molares 0.5, 0.75 y 1 mM. En la Figura 4.39 se presentan los espectros de UV-Vis correspondientes a las bandas de las NPs de Au y Au@Pd, tomados a un tiempo de reacción de 5 min en donde se observan curvas de absorción situadas a 445 nm con diferentes intensidades, la banda representada por el color negro corresponde a los núcleos de Au sin recubrir, mientras que las demás bandas corresponde a los experimentos donde se adicionaron las sales de Pd. La diferencia que presentan las bandas en intensidad se debe a la depositación del Pd sobre los núcleos monometálicos modificando el SPR característico del Au, este fenómeno es directamente proporcional al espesor de las corazas formadas, por lo que las bandas disminuirán en función de la reducción y depositación del Pd. Para la obtención de dichos experimentos no se adicionaron más agentes reductores ni estabilizantes, se empleó el remanente del extracto que se contenía en el coloide con las semillas de Au, esto con la finalidad de tener un control en la reducción secundaria al disminuir la velocidad.

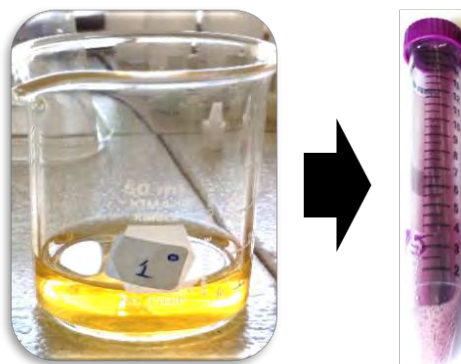


Figura 4.38 Extracto acuoso de *S. Molle* y tubo falcón con nanopartículas de Au biosintetizadas.

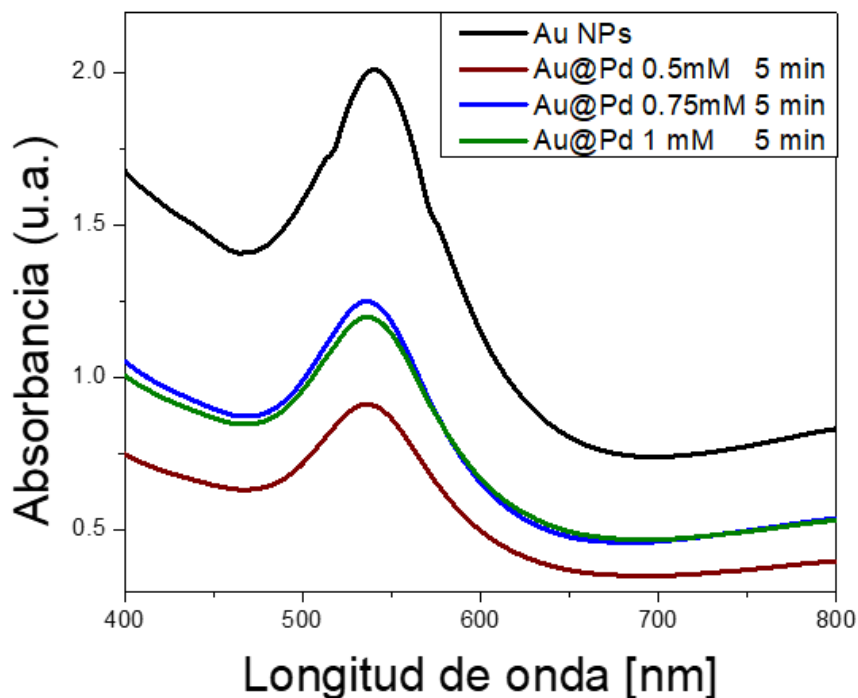


Figura 4.39 Espectros UV-Vis de AuNPs y Au@PdNPs obtenidas para diferentes relaciones molares a un tiempo de reacción de 5 min.

Siguiendo con la caracterización por UV-Vis se monitorearon los experimentos anteriormente mencionados en función del tiempo, con el fin de determinar la evolución de la reacción y la formación de la coraza. En la Figura 4.40 se muestran los espectros de UV-Vis de las nanopartículas monometálicas y bimetalicas sintetizadas en un lapso de tiempo de 30 min, en donde se observa para los núcleos de Au la misma intensidad en la banda de absorción indicando la estabilidad de la NPs otorgada por las biomoléculas del extracto de *S. Molle*. Las NPs bimetalicas presentaron una disminución de la absorbancia máxima para los 3 experimentos en cuestión (0.5, 0.75 y 1 mM), esto se debe a la evolución de la reacción que conlleva a un aumento en el espesor de la coraza, dadas las condiciones de síntesis, los experimentos en los cuales se notó más este cambio corresponden a los de mayor concentración de sal precursora, para este tiempo de reacción aún se percibe el SPR del Au nanométrico indicando una cubierta de Pd de solo algunos nanómetros. Se puede mencionar que desde un tiempo de 5 a 30 min, la reacción de síntesis continúa de forma positiva en comparación a sus contrapartes monometálicas, que para un tiempo de 10 min en donde se consumen los reactivos y la evolución de la banda se mantiene estable, estos

resultados indican las diferencias en velocidades de reducción, las cuales son favorables tanto para los núcleos como para las corazas.

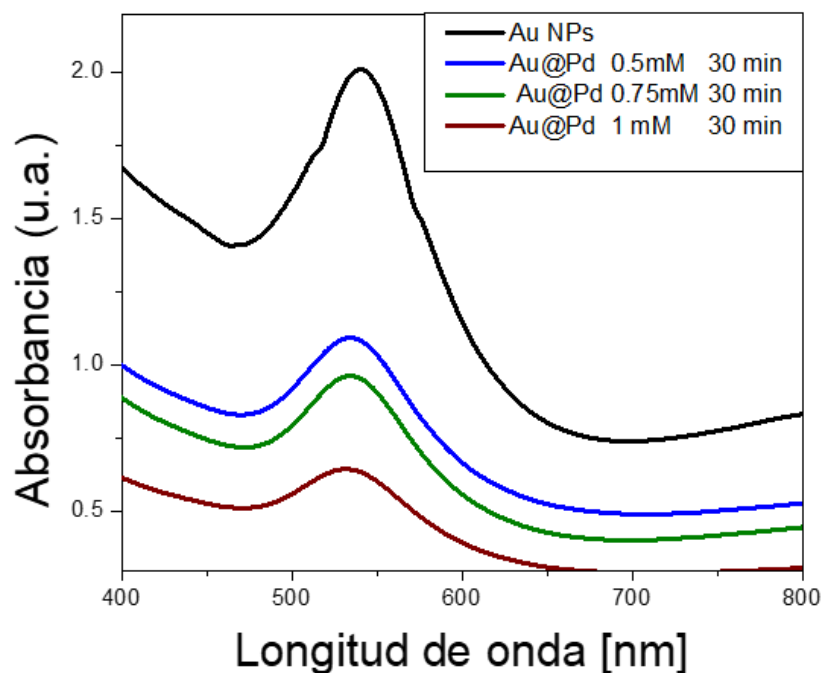


Figura 4.40 Espectros UV-Vis de AuNPs y Au@PdNPs obtenidas para diferentes relaciones molares a un tiempo de reacción de 30 min.

En la Figura 4.41 se muestran los espectros de UV-Vis obtenidos de las NPs de Au y Au@Pd para dos relaciones molares 0.75 y 1 mM, los cuales presentaron una mejor evolución en función a la disminución de la intensidad en el SPR del Au. Los espectros se tomaron a un tiempo de reacción de 1 h en donde se observa la banda de absorción de las NPs de Au, la cual es un punto de comparación entre los espectros relacionados a las NPs bimetálicas, en los cuales se observa una disminución significativa de dicha banda la cual está relacionada a la depositación del Pd sobre los núcleos de Au modificando las propiedades ópticas de la partícula final. Como se mencionó anteriormente el Pd no presenta una banda en el espectro del UV-Vis, por lo tanto, no se presenta el fenómeno de SPR, sin embargo, para las dos relaciones de AuNPs/SP (0.75 y 1 mM) a 1 h de reacción, aun se logra apreciar una ligera curva localizada aproximadamente a 445 nm con una intensidad de 0.4 (u.a.), la cual está relacionada con las NPs de Au, indicando que para estas condiciones de síntesis aún no se logra el 100% del recubrimiento de los núcleos metálicos.

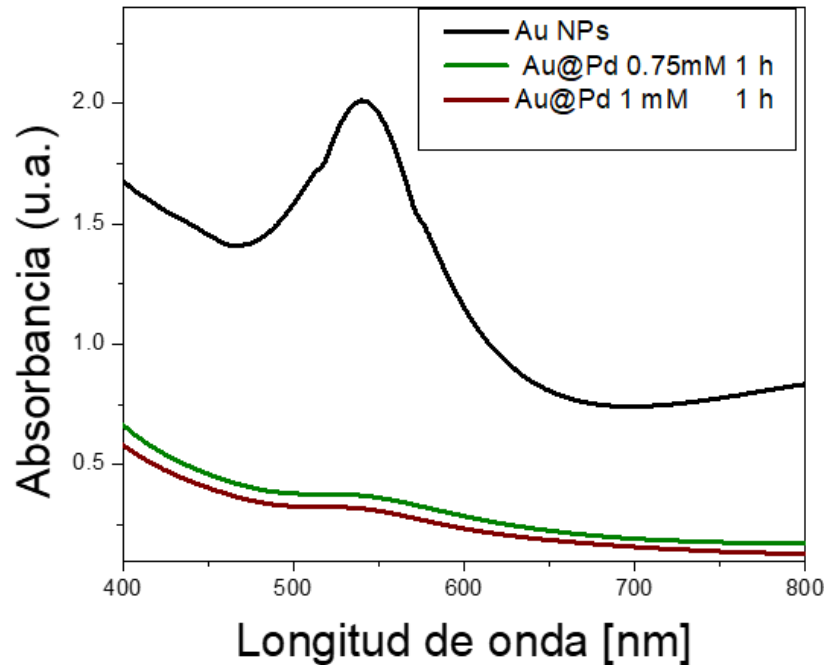


Figura 4.41 Espectros UV-Vis de AuNPs y Au@PdNPs obtenidas para diferentes relaciones molares a un tiempo de reacción de 1 h.

Continuando con los estudios de caracterización, se realizó un análisis por DRX para lo cual se secó la muestra obtenida a una condición de síntesis de AuNPs/SP-1mM a 1 hora de reacción, posterior a su secado, se recolectaron los polvos correspondientes y se analizaron mediante un equipo de DRX en un rango angular de 20 a 90° (Ver Figura 4.42).

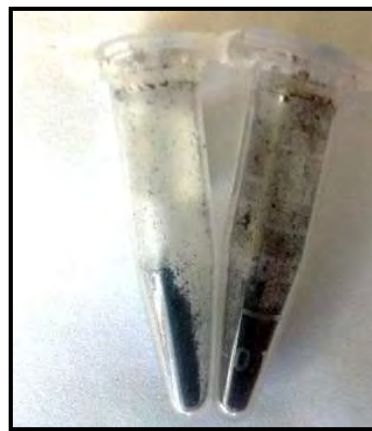


Figura 4.42 Polvos obtenidos a partir de las NPs de Au@Pd para su caracterización por DRX.

En la Figura 4.43 se muestran dos patrones de difracción correspondientes a las nanopartículas de Au y Au@Pd respectivamente. Los principales picos en los patrones de DRX se lograron indexar correspondiendo a los planos cristalinos: (111), (200), (220), (311) y (222) de la estructura cúbica del Au fcc concordando con el número de la tarjeta 00-004-0784 de la base de datos. En el patrón obtenido a partir de las nanopartículas Au@Pd se pueden observar dos grupos de picos. Los primeros se encuentran muy cercanos a los relacionados con los del Au fcc debido a que comparten la misma estructura cristalina y por lo tanto sus reflexiones están cerca entre sí.

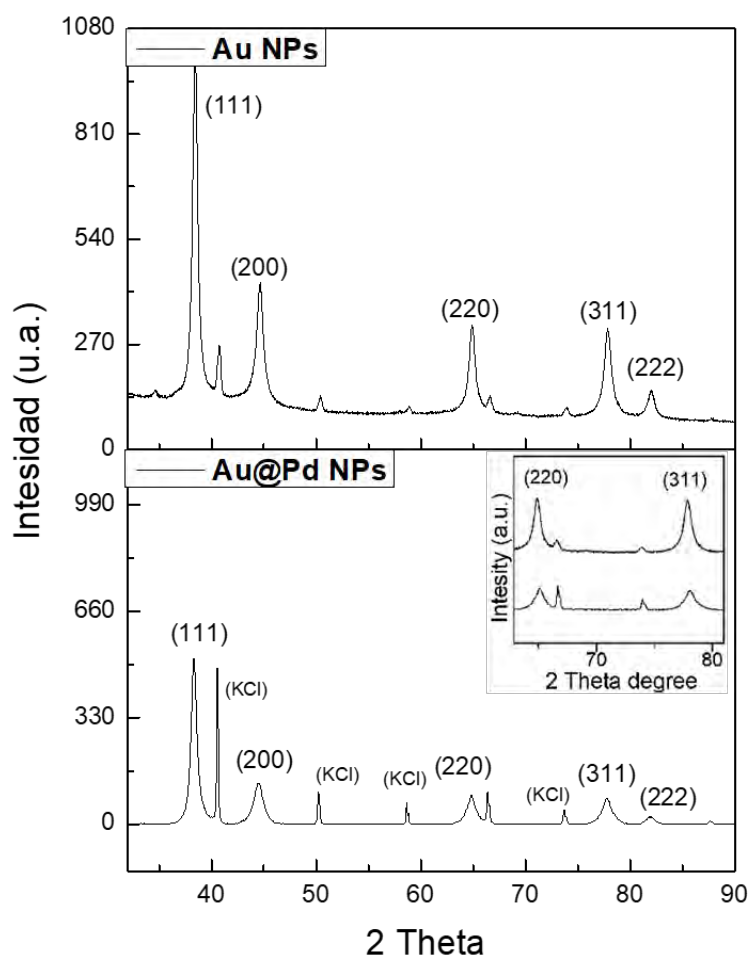


Figura 4.43 Patrones de DRX de las AuNPs y Au@PtNPs obtenidas mediante síntesis ecológica.

Por otro lado, el segundo set de picos concuerda con la estructura cristalina del cloruro de potasio (KCl) los cuales pueden estar atribuidos a subproductos formados durante la biosíntesis de las nanopartículas monometálicas y bimetalicas, ya que las sales precursoras del oro (HAuCl_4) se encuentran en forma de cristales en combinación con Cl y las correspondientes al Pd (K_2PdCl_4)

presenta ambos elementos en su constitución Cl y K, además, posibles minerales provenientes del extracto acuso del *S. Molle* pueden estar tomando partida en la formación de dichos subproductos, por lo que se sugiere una mayor cantidad de lavados para procesar las NPs antes de su posterior secado para los diversos análisis de caracterización y así evitar la presencia de productos no deseados. Al observar y contrastar los picos de DRX de las NPs monometálicas y bimetálicas se logra percibir una pequeña asimetría de los picos correspondientes a los planos (220) y (311) del patrón de las NPs de Au@Pd las cuales se observan ligeramente marcadas en el anexo mostrado en la Figura 4.43 estos picos se encuentran a posiciones angulares mayores las cuales son preferenciales del elemento Pd. Se aprecia que los presentes resultados están en total acuerdo con los obtenidos por UV-Vis indicando la formación de NPs con una configuración núcleo-coraza corroborando la efectividad del *S. Molle* para reducir y estabilizar NPs metálicas.

Continuando con los estudios de caracterización de la muestra bimetálica, se llevó a cabo la técnica de microscopía electrónica de barrido con el fin de analizar la morfología y tamaño de las Au@PdNPs. La Figura 4.44 (a-d), ilustra una serie de imágenes en el modo de electrones secundarios inferiores por sus siglas en inglés LEI, las micrografías fueron obtenidas a diferentes magnificaciones (a) 5000X, (b) 10,000X, (c) 40,000X y (d) 100,000X, en las cuales se observan las Au@PdNPs sintetizadas con extracto de *S. Molle* después de ser sometidas a un proceso de limpieza. En las micrografías tomadas a bajas amplificaciones se aprecia una alta densidad de nanopartículas sintetizadas con una morfología aparentemente cuasiesférica; la mayoría de ellas con un tamaño menor a 100 nm. Además, se observan bien dispersas, con pocos agregados de las mismas. Estos resultados confirman la capacidad del extracto de hojas de *S. Molle* para sintetizar y estabilizar Au@PdNPs. Al observar las micrografías tomadas a mayores amplificaciones se puede ver de una manera más clara la morfología de las NPs las cuales son cuasiesféricas con una superficie irregular sin lograr apreciarse la formación de nanopartículas individuales de Pd sobre la superficie del oro indicando la homogeneidad de la coraza. De acuerdo al estudio de las nanopartículas de Au previamente presentado el tamaño de los núcleos se encuentra en un rango de 10 a 60 nm por lo que el espesor de la coraza que los recubre en función al tamaño final del conjunto bimetálico se encuentra alrededor de los 30 a 40 nm.

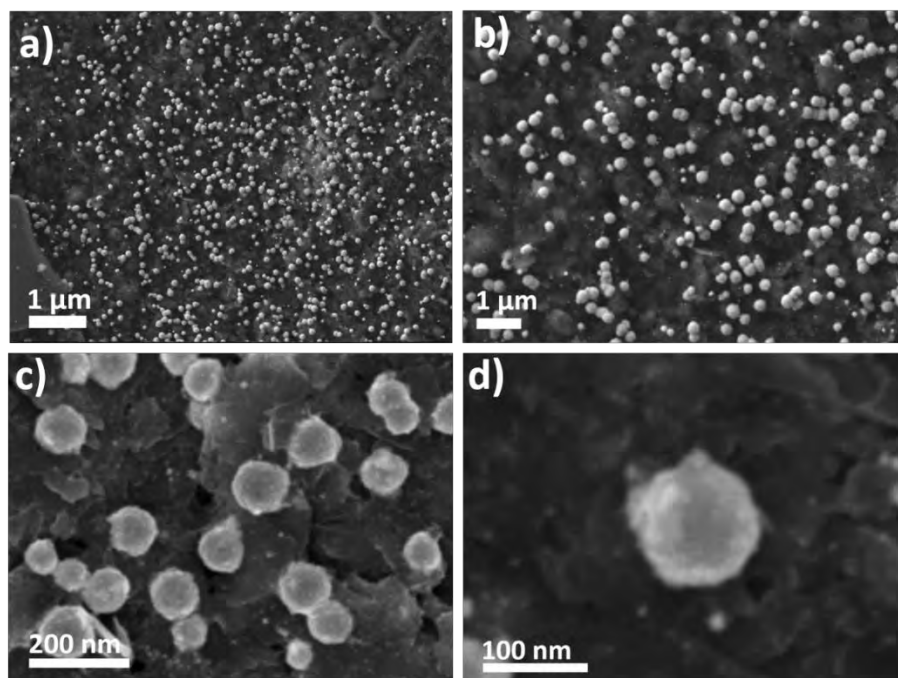


Figura 4.44 Micrografías de MEB obtenidas a diferentes ampliaciones de NPs Au@Pd obtenidas a una relación AuNPs/SP-1mM y una relación 2-1.

En la figura 4.45 se muestra un análisis químico realizado por EDS de las nanopartículas Au@Pd biosintetizadas con extracto de *S. Molle*, en el cual se aprecian los elementos que conforman la muestra los cuales son: Cu, Au, Cl, Pd y K. Estos elementos forman parte del porta muestras, las NPs bimetalicas y subproductos formados a partir de la reacción de síntesis los cuales concuerdan los resultados obtenidos por DRX en el cual se logró identificar dos fases correspondientes al Pd y KCl. Mediante este análisis se logra confirmar que efectivamente las partículas mostradas en las micrografías corresponden a una configuración núcleo-coraza de Au@Pd.

Para determinar la ubicación de cada una de las fases encontradas se llevó a cabo un mapeo químico mostrado en la Figura 4.46. La determinación del elemento del Au se encuentra denotado por una tonalidad roja y el elemento del Pd en una tonalidad verde. En la imagen que está conformada por el conjunto de tonalidades se puede observar que las partículas presentan una coloración ligeramente roja con una mayor densidad del color verde indicando que dichas partículas presentan un núcleo de Au con una coraza de Pd corroborando los datos obtenidos por las diferentes técnicas de caracterización antes descritas UV-Vis y DRX.

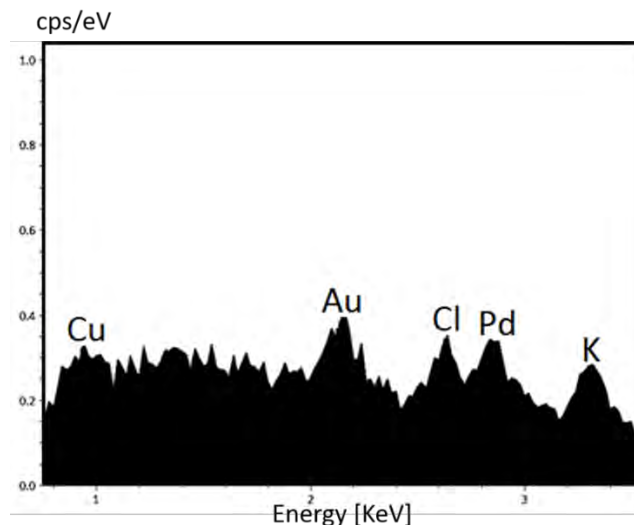


Figura 4.45 Análisis químico EDS de las nanopartículas bimetálicas Au@Pd sintetizadas con extracto de *S. Molle*.

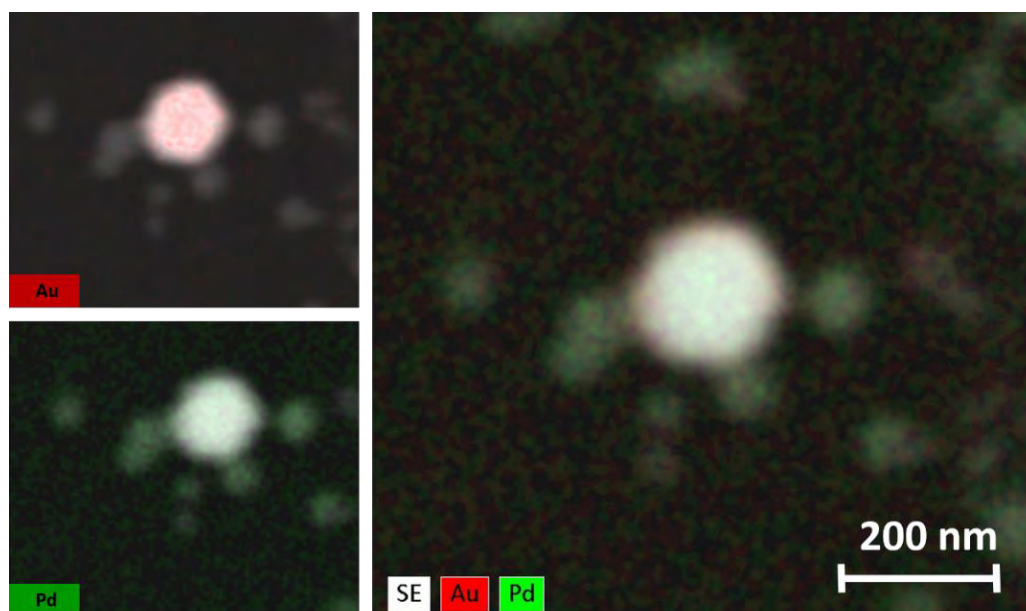


Figura 4.46 Mapeo químico elemental de las nanopartículas bimetálicas Au@Pt biosintetizadas con extracto de *S. Molle*.

Mediante el análisis FT-IR se evaluaron los posibles grupos funcionales presentes en el extracto de la planta los cuales fueron responsables de la reducción y estabilización de las NPs Au@Pd. En la Figura 4.47, el espectro de las NPs muestra que las vibraciones se extienden a 2900, 3320, 1630 y 1600 cm^{-1} , mismas vibraciones observadas en las diferentes síntesis de nanopartículas presentadas, indicando la acción de los compuestos fenólicos presentes en el extracto los cuales se encuentran

involucrados en la reducción de los iones metálicos. Por otra parte, al comparar ambos espectros, se observa la reducción significativa de todas las bandas mencionadas anteriormente. Por lo tanto, se puede concluir que los compuestos fenólicos son los responsables de la reducción y que los compuestos remanentes se encuentran estabilizando a las nanopartículas sintetizadas.

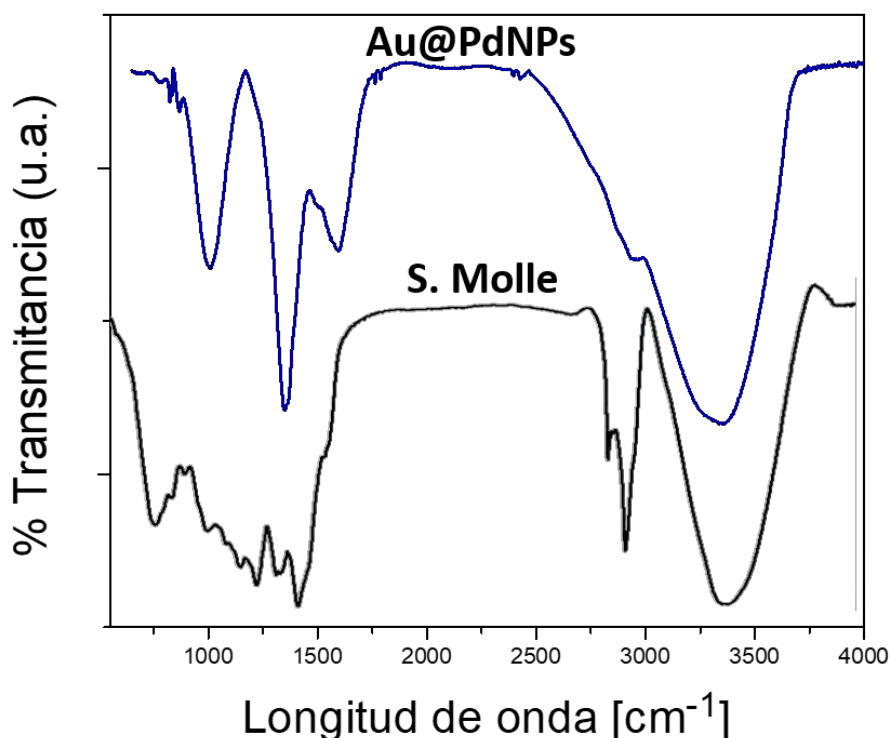


Figura 4.47 Espectros FT-IR correspondientes a la síntesis de Au@PdNPs y al extracto de *S. Molle*.

4.3 Mecanismo de Reducción de iones metálicos a partir del extracto acuoso de *S. Molle*.

A partir de los resultados obtenidos por FT-IR y el análisis de datos sobre la síntesis de nanopartículas monometálicas y bimetálicas, se derivan las siguientes aseveraciones correspondientes al posible mecanismo de síntesis y estabilización de las nanopartículas metálicas a partir del uso del extracto acuoso de *S. Molle*. De acuerdo a un estudio fitoquímico realizado por Akrem Hayouni y co. [18]. El *S. Molle* presenta en su composición química básicamente 95.67% de monoterpenos, siendo los constituyentes principales α -Felandreno 35.86%, β -Felandreno

29.3%, β -pineno 15.68% y α -pineno 5,22%. Esta composición dependerá de la especie y lugar de cultivo (Ver Tabla 4.1).

Tabla 4.1 Principales componente presentes en el *Schinus Molle* L.

Principales componentes de <i>S. Molle</i>				
alfa-cadineno	Butirato de geraniol	Hexanoato de nerol	Alfa y beta-felandreno	Alfa y gama-terpineno
Canfeno	Limoneno	Beta-pineno	Alfa-copaeno	Alcaloide piperina
Carvacrol	Mirceno	Ácido fórmico	Alfa-cubeneno	Triterpenos
Para-gimeno	Sabineno	Terpinoleno	Beta-spatuleno	3 epi isómero
Alfa-gurjuneno	Gama-mouroleno	Bouboneno	T-cadinol	Calacoreno

Los monoterpenos ($C_{10}H_x$) pertenecen a la clase bioquímica de los isoprenoides (o terpenoides) cuyo esqueleto carbónico característico está compuesto de una unidad con cinco carbonos (C_5). De acuerdo al número de unidades C, los isoprenoides se subdividen de la siguiente manera:

- Hemiterpenos: (C_5), p.e isopreno
- Monoterpenos: (C_{10}), p.e α -pineno, limoneno, geraniol, mentol
- Sesquiterpenos (C_{15}), p.e / rcariofileno, β -bisaboleno.

En la Figura 4.48 se muestra la representación gráfica de los monoterpenos presentes en la composición química del *S. Molle* y su correspondiente modelado 3d mediante el programa ChemBio3D Ultra 12.0, donde se aprecia la distribución en el espacio de los átomos minimizando la energía. Todas las moléculas presentan al menos un doble enlace $C=C$.

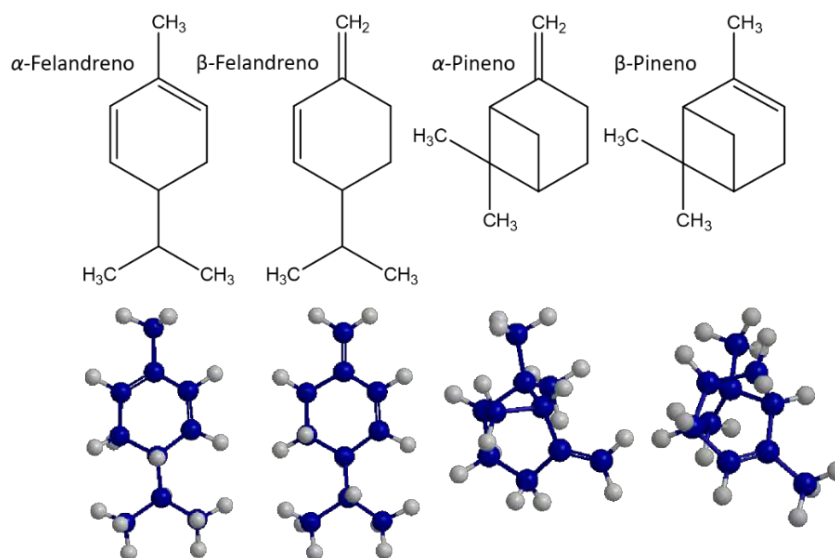


Figura 4.48 Monoterpenos presentes en la composición química del *S. Molle* y su respectivo modelado 3D.

Debido a que los monoterpenos cuentan con dobles enlaces entre carbonos en su estructura, es posible que se lleven a cabo una variedad de reacciones químicas que podrían funcionalizar aún más estas moléculas [227, 228]. Una de las reacciones más comunes es la hidratación de alquenos utilizando agua en medio suave, la cual conduce a la formación de un alcohol. Considerando el alto contenido de monoterpenos en el pirul y tomando en cuenta que el extracto de la planta se encuentra en medio acuoso, existe la posibilidad de que se estén llevando a cabo reacciones de hidratación en los dobles enlaces de los terpenos, ocasionando la formación de alcoholes. Los alcoholes tienen la capacidad de enlazarse a átomos metálicos mediante reacciones organometálicas, por lo que la formación de estos da lugar a sitios activos para iones metálicos [229, 230]. Tomando en cuenta las posibles transformaciones que pueden tener los derivados monoterpénicos presentes en el extracto acuoso del *S. Molle*, se proponen los posibles mecanismos de reducción de iones metálicos mediante la participación de dichas biomoléculas.

En la Figura 4.49 se presenta la hidratación del Felandreno que da lugar a la formación del alcohol correspondiente. Esta reacción es posible debido a que el medio acuoso del extracto de pirul es ligeramente ácido. Posteriormente, la presencia de iones metálicos debido a la adición de la sal precursora, da lugar a reacciones de sustitución de los grupos -OH, obteniéndose un producto organometálico intermediario, del cual se desprenden dos moléculas de hidróxido de metal debido

a la protonación del oxígeno. Finalmente, el hidróxido se hidrata dando lugar a una segunda reacción de sustitución, teniendo como resultado dos átomos metálicos, dos moléculas de agua y la biomolécula de partida.

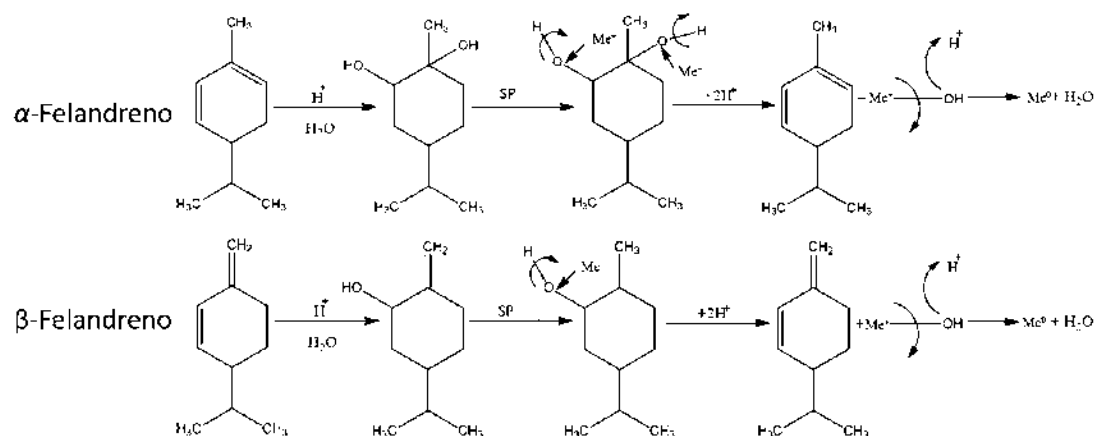


Figura 4.49 Posible mecanismo de síntesis a partir de las moléculas α -Felandreno y β -Felandreno

Por otro lado, en la Figura 4.50 se presenta un mecanismo similar al de la Figura 4.49 empero describiendo el comportamiento de los derivados alfa y beta pineno, los cuales solo presentan un solo doble enlace, en donde se aprecia de manera clara que la reducción de las sales metálicas se lleva a cabo mediante las mismas reacciones obteniendo como productos finales un átomo metálico, una molécula de agua y el pineno de partida.

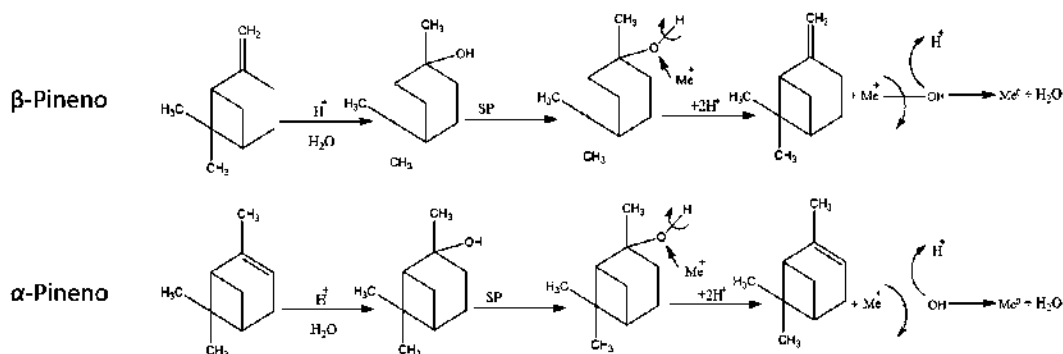


Figura 4.50 Posible mecanismo de síntesis a partir de las moléculas α -Pineno y β -Pineno.

4.4 Decoración de NTC.

La decoración de NTC se refiere a un proceso de funcionalización en el que se sintetizan NPs metálicas en la superficie de los mismos, con la finalidad de mejorar sus propiedades físicas y químicas, lo anterior se encuentra en función del elemento metálico seleccionado para llevar a cabo la funcionalización. En el presente trabajo, se decoraron NTC previamente sintetizados en el grupo de investigación [191, 192, 231], con sistemas de NPs monometálicas y bimetálicas, los resultados del proceso de decoración se presentan en los siguientes apartados.

4.4.1 NTC empleados para la decoración.

Los NTC fueron obtenidos mediante el método de spray pirolisis debido a la facilidad para obtener grandes cantidades de nanotubos y por ser un procedimiento escalable a nivel industrial. Los nanotubos fueron obtenidos y caracterizados dentro del grupo de investigación en previos trabajos. En Figura 4.51 se muestra el patrón de DRX de los polvos obtenidos por el método de síntesis, en donde se observan reflexiones en un rango de 20° a 80° , el pico de difracción principal se encuentra ubicado a una posición angular 2θ de 23° corresponde a los planos (002) característicos de la estructura del grafito (JCPDS 03-065-6212). Otros picos en el patrón, son atribuidos a impurezas provenientes del método de síntesis tales como hierro, el cual es producto del catalizador residual y un óxido de hierro (hematita).

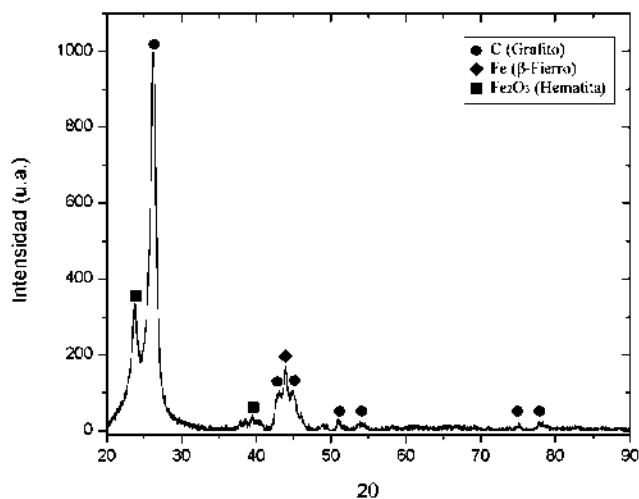


Figura 4.51 Patrón de DRX de los NTC sintetizados [231].

La Figura 4.52a-b muestra 2 micrografías de MEB obtenidas a diferentes magnificaciones las cuales presentan los NTC en su estado puro después de ser sintetizados. A partir de las micrografías se puede observar que los nanotubos poseen un elevado grado de empaquetamiento y la presencia de partículas remanentes del proceso de síntesis, la longitud que presentan los NTC es de varios micrómetros. Por otro lado, al observar la micrografía tomada a mayores ampliaciones y a partir de un conteo y medición del diámetro en la muestra, se determinó que los NTC presentan un diámetro promedio de 80 nm. Por último, la Figura 4.52c, corresponde al análisis químico obtenidos por EDS, en donde se presenta la señal característica del C con una alta intensidad, además de señales pequeñas correspondientes al Fe y al O, asociadas con las impurezas relacionadas con el método de síntesis.

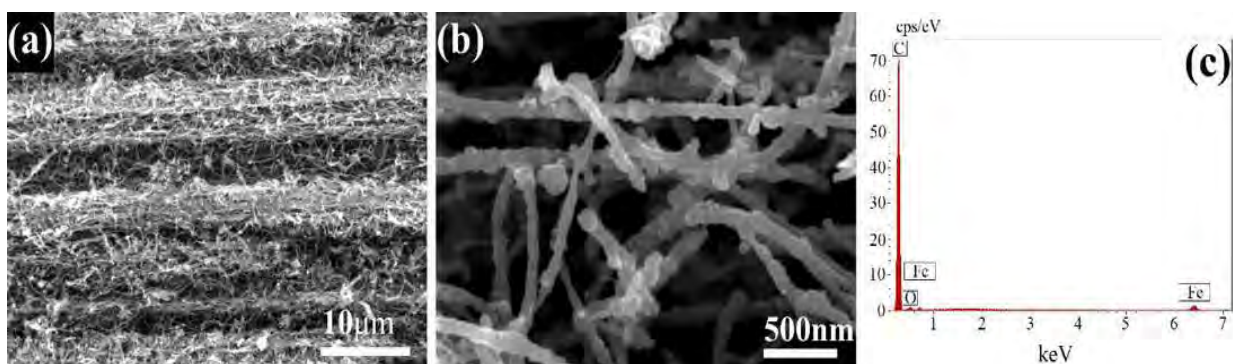


Figura 4.52 Micrografías MEB de los NTC sintetizados: (a) baja y (b) alta magnificación; (c) análisis químico por EDS mostrando la presencia de elementos C, Fe y O [231].

Con la finalidad de eliminar la mayor cantidad de impurezas sin afectar la integridad de los nanotubos, se sometieron a un tratamiento de purificación con ácidos en el cual se empleó una solución de HNO_3 y HCl en agua destilada mediante agitación magnética por un tiempo de 90 min. Finalmente, se aplicó un proceso de lavado hasta eliminar los residuos de los ácidos, posterior a esto se sometieron a un filtrado y secado en horno. La muestra se analizó nuevamente, la Figura 4.53, muestra el patrón DRX de los NTC purificados en donde se observa que los picos de difracción relacionados con las impurezas de hematita no se encuentran presentes y los relacionados al Fe disminuyeron en su intensidad, indicando una efectividad parcial del tratamiento de purificación.

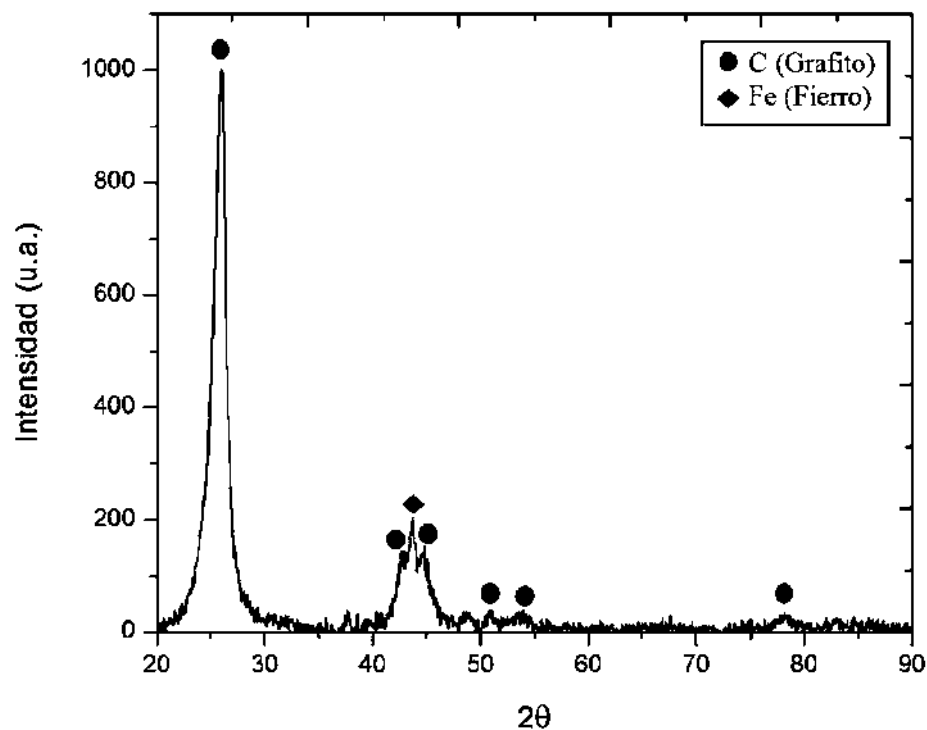


Figura 4.53 Patrón de DRX de los NTC después del tratamiento de purificación con ácidos [231].

Para corroborar que el estado de los NTC purificados se encontrara intacto, se llevó a cabo el correspondiente análisis por MEB. En la Figura 4.54a-d se observan dos micrografías de barrido con sus respectivos análisis químicos obtenidos por EDS antes y después de la purificación, en las cuales se logra observar directamente la presencia de impurezas.

Las micrografías muestran los NTC antes de la purificación (Figura 4.54a), donde se aprecian las partículas contaminantes que provienen del catalizador de Fe. La naturaleza de las impurezas se corroboró mediante un análisis químico, dando positivo para el elemento C, Fe y O. Por otro lado, se analizó el efecto del tratamiento con ácidos y su influencia sobre la morfología y nivel de contaminación de los NTC, en la Figura 4.54c-d, se muestra la micrografía correspondiente a los NTC después de la purificación, se observa una disminución considerable de las impurezas, presentándose una cantidad mínima de partículas residuales. Además, se aprecia un aumento en el grado de desaglomeración de los NTC, por lo que este procedimiento tiene consecuencias benéficas debido a la facilitación en la dispersión de los nanotubos.

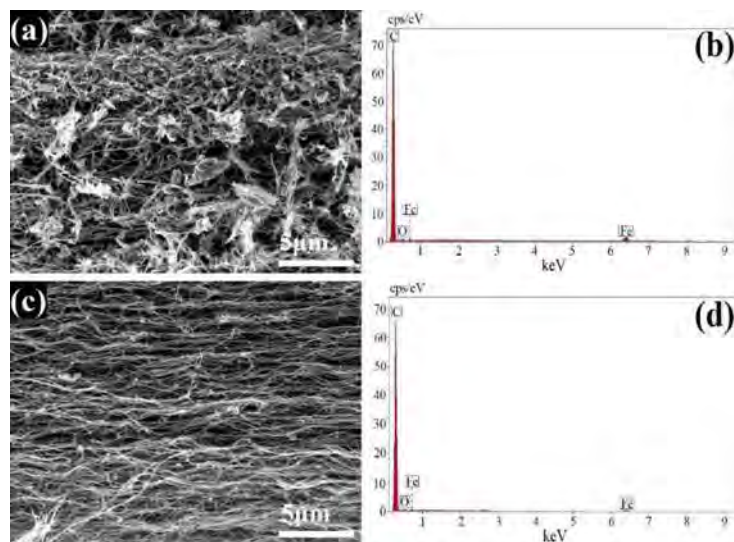


Figura 4.54 (a-b) Micrografía de MEB y análisis EDS de los NTC antes del tratamiento con ácidos; (c-d) imagen MEB de los NTC después de la purificación con su correspondiente espectro EDS [231].

4.5 Funcionalización con NPs monometálicas.

Con la finalidad de tener un punto de comparación de la efectividad catalítica de los conjuntos bimetalicos Ag@Pt, Ag@Pd, Au@Pt y Au@Pd, se decoraron los NTC con sus contrapartes monometálicas de Pt y Pd las cuales conforman las corazas de las NPs bimetalicas.

4.5.1 Nanopartículas de Pt.

La decoración de NTC con NPs de Pt se realizó mediante el uso del extracto de *S. Molle* donde fueron redispersados los nanotubos, posteriormente se adicionaron tres diferentes concentraciones de sal de Pt: 0.25, 0.5 y 0.75 mM, con el fin de evaluar su influencia en la decoración de NTC. Para los experimentos en cuestión se empleó una relación volumétrica de EP/SP de 1:1 y se analizaron inicialmente mediante la técnica de UV-Vis. En la Figura 4.55 se muestran los espectros de absorción correspondientes a los NTC anterior y posterior a su decoración, se puede observar que los NTC puros presentan una única banda de absorción con un pico máximo aproximadamente a 275 nm esta banda se debe a la resonancia de plasmón que presentan los electrones π libres de los

nanotubos, estos resultados son consistentes con los reportados por otros autores situando la banda de absorción de NTC en longitudes de onda similares a la obtenida en este trabajo [232]. Como se observó anteriormente en el presente trabajo y de acuerdo la literatura [233], las NPs de Pt no presentan un pico de absorción en el UV-Vis, estas son identificadas en el espectro por una asintótica. Al analizar los NTC decorados con Pt en la Figura 4.55, se observan 3 bandas de absorción situadas dentro de los 250 a 400 nm, las cuales son atribuidas a los compuestos orgánicos provenientes del extracto de *S. Molle*. Por otro lado, a una longitud de onda alrededor de 400 a 600 nm se presenta la banda asintótica característica de las NPs de Pt, cabe destacar que el pico correspondiente a los NTC se encuentra enmascarado por el del orgánico, estos resultados indican la funcionalización de NTC con PtNPs mediante el uso del extracto de *S. Molle*. Para las 3 condiciones de síntesis se presenta la asintótica característica del Pt, sin embargo, esta banda se muestra de una manera más evidente y marcada a medida que se incrementa la concentración de la sal precursora H_2PtCl_6 pasando desde 0.25mM a 0.75mM, por lo que se recomienda el uso de concentraciones más elevadas ya que estos resultados indican que para estas condiciones de concentración de iones metálicos, habrá una mayor cantidad de nanopartículas sintetizadas disponibles para lograr una decoración de los NTC homogénea. No obstante, por esta técnica de caracterización no se logra definir el grado de dispersión y homogeneidad de las NPs obtenidas.

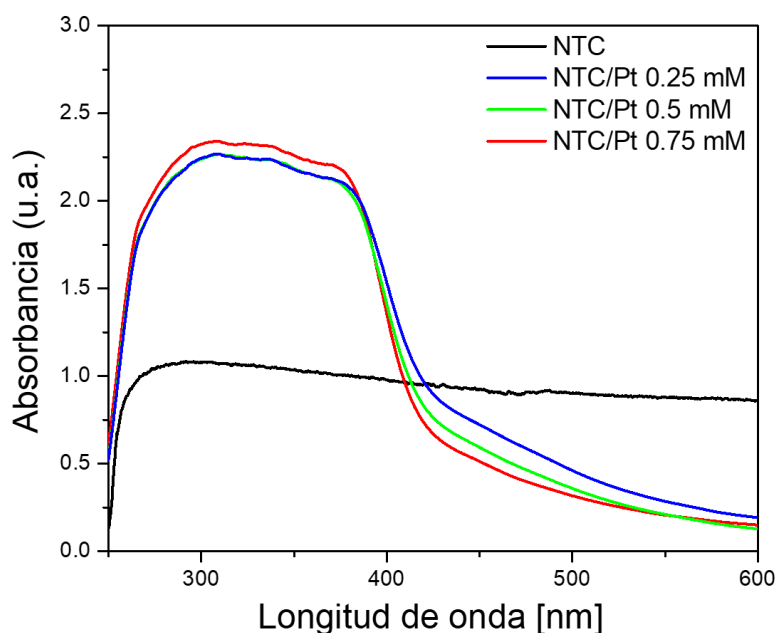


Figura 4.55 Espectros UV-Vis de los NTC y NTC/Pt a diferentes concentraciones mM.

Posteriormente, se desarrolló un estudio por MEB de la muestra que presentó las mejores cualidades de acuerdo a los espectros UV-Vis obtenidos. En la Figura 4.56 se presentan 3 micrografías de la muestra correspondiente a los NTC/Pt 0.75mM tomadas a diferentes ampliaciones. De la micrografía tomada a bajas ampliaciones Figura 4.56a, se observan la densidad y empaquetamiento NTC decorados, sin embargo, no se logran apreciar las NPs en su superficie debido a que estas se encuentran en un rango nanométrico. Al observar la misma muestra a mayores ampliaciones (Figura 4.56b), se logra percibir una alta densidad de puntos brillantes sobre los NTC las cuales se atribuyen a las NPs de Pt sintetizadas sobre su superficie. Un aspecto importante a considerar durante la decoración nanotubos es la capacidad de obtener una buena dispersión las NPs sobre la superficie se los NTC, evitando llegar a la aglomeración de las mismas, lo cual está pactado en una primera instancia, por la agitación de la muestra en reacción y por los agentes surfactantes provenientes del extracto. Desde un primer punto de vista y en base a los resultados observados se puede decir que para estas condiciones se tiene un proceso adecuado, debido a un elevado grado de homogeneidad en la distribución de las NPs. Lo anterior se puede corroborar en a Figura 4.56c donde se observan los NTC/Pt tomados a mayores ampliaciones, se logra apreciar una buena distribución de las NPs sobre la mayoría de los NTC presentes en la micrografía, además no se observan agrupaciones de NPs en un solo punto lo que indica la efectividad del extracto de *S. Molle* para sintetizar y mantener dispersas las NPs de Pt.

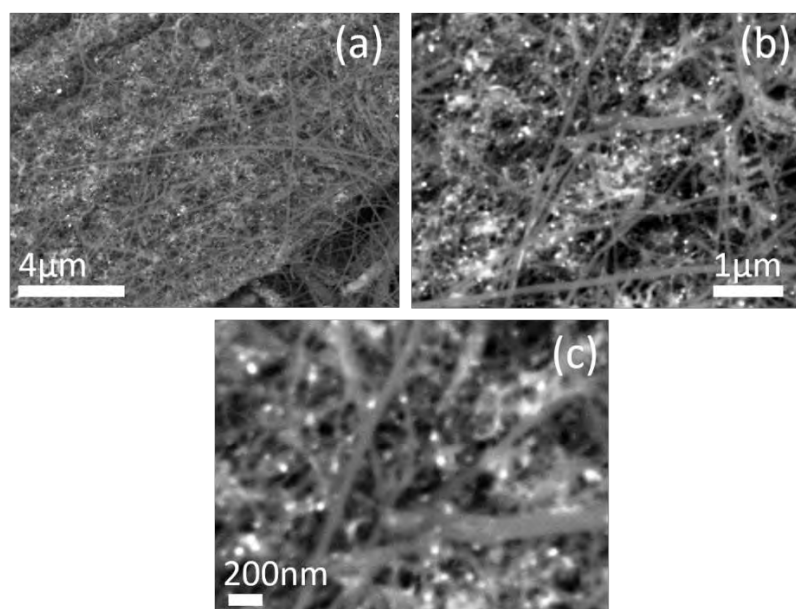


Figura 4.56 Micrografías de MEB obtenidas a diferentes ampliaciones de la muestra NTC/Pt 0.75mM.

Con el fin de corroborar los resultados obtenidos por UV-Vis y MEB, se realizó un análisis por MET, mediante el cual se observó de una manera más directa la naturaleza de las NPs de Pt y se determinaron aspectos como el tamaño de partícula, morfología y dispersión. Las Figuras 4.57a-b, presentan imágenes de MET obtenidas por la técnica de campo claro a diferentes magnificaciones de los NTC/Pt, en donde se observan las NPs representadas por una diferencia de contraste con una tonalidad más oscura, se encuentran depositadas en la superficie de los NTC, lo cual indica un proceso de decoración adecuado. En la Figura 4.57c-d, se muestra a un nanotubo tomado en imagen por las técnicas de campo claro y campo oscuro, en el cual se midió su diámetro el cual es de ~ 100 nm. En la imagen de campo oscuro Figura 5.57b se aprecian secciones del NTC iluminadas, lo que se cree es correspondiente a las NPs de Pt, pudiéndose apreciar pequeños puntos alrededor y no una fase brillante continua, corroborando que la parte iluminada no pertenece al NTC.

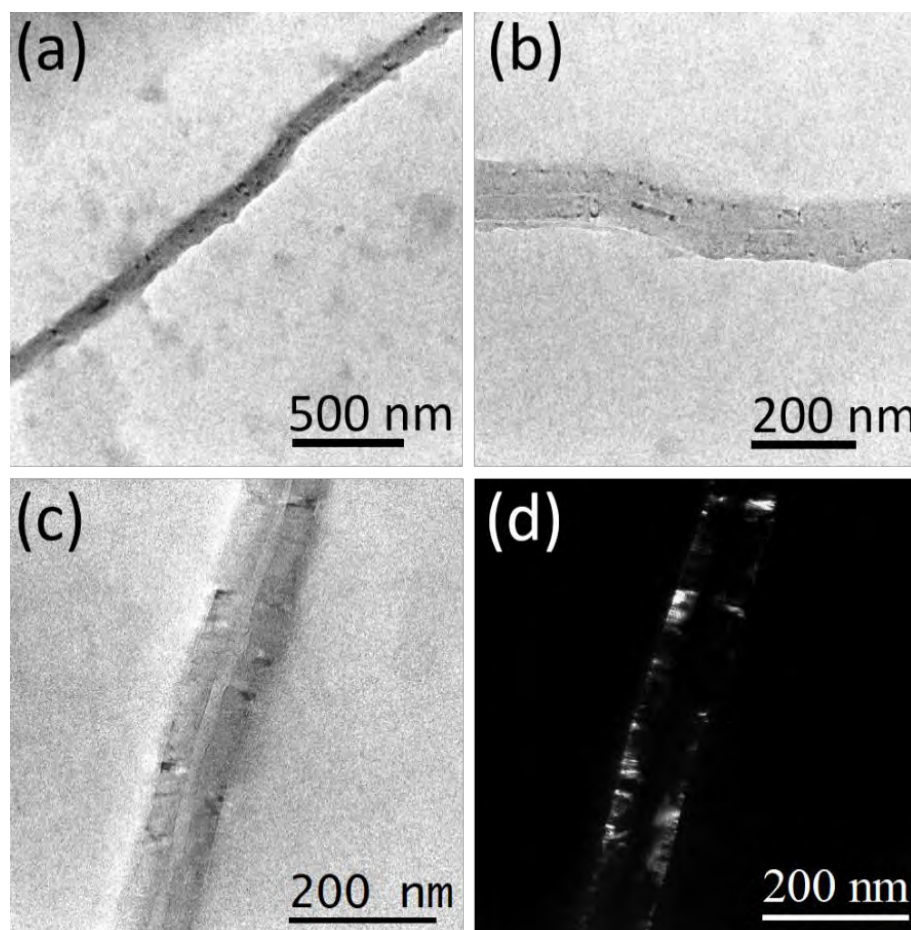


Figura 4.57 Micrografías de MET obtenidas a diferentes ampliaciones de la muestra NTC/Pt 0.75mM por las técnicas de campo claro y campo oscuro.

Para confirmar la naturaleza metálica de las entidades sobre los NTC, se realizó un análisis de alta resolución-MET (HR-TEM, por sus siglas en inglés), el cual es presentado en la Figura 4.58, en la micrografía se muestra una partícula individual sintetizada sobre la pared de un NTC, la cual presenta alta resolución lineal, la medición directa de los planos dan como resultado una distancia de 0.197 nm, distancia que pertenece a los planos (200) de la estructura cristalina fcc del Pt, corroborando mediante esta técnica la eficiencia del proceso para la obtención de NPs de Pt sobre NTC, lo que constituye parte fundamental del presente trabajo. Por otro lado, una segunda medición de planos presentados en la misma micrografía corresponden a una distancia interplanar de 0.332 nm correspondiente a los planos (002) de la estructura hexagonal del grafito, lo cual indica que esa zona en específico corresponde a una pared del NTC decorado.

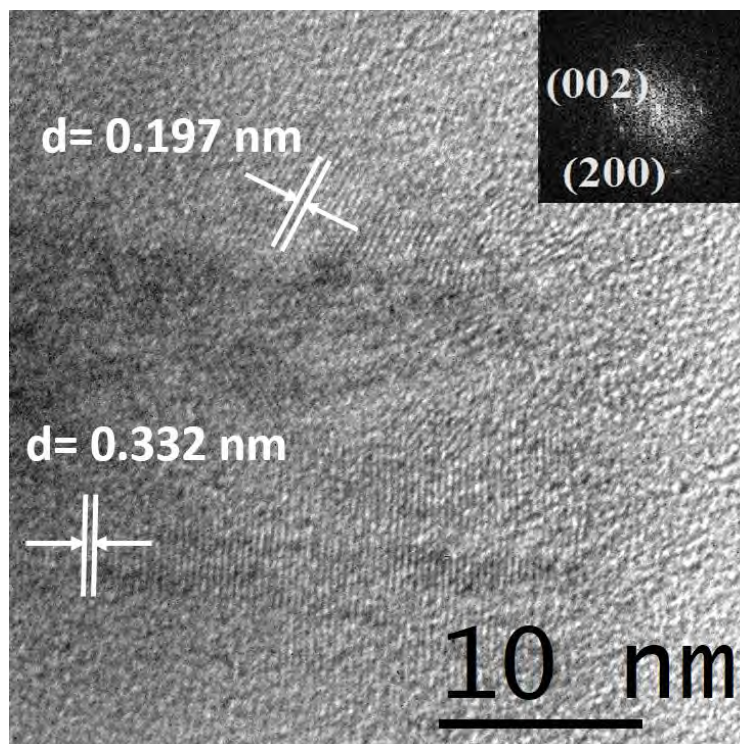


Figura 4.58 Micrografía HR-MET de un NTC decorado con nanopartículas de Pt y su correspondiente FFT.

De acuerdo a los resultados obtenidos por las diferentes técnicas de caracterización, se puede aseverar que mediante el uso de extracto acuoso de *S. Molle* y las sales precursoras de Pt (H_2PtCl_6) a una concentración de 0.75 mM se lograron decorar NTC efectivamente con una buena distribución y tamaño de las NPs, presentándose la mayoría de ellas sobre la superficie de los nanotubos. Para futuras investigaciones podría ser de interés un análisis con cantidades por arriba de 0.75 mM.

4.5.2 Nanopartículas de Pd.

A continuación se presentan los resultados de la decoración de NTC con NPs de Pd, cabe mencionar que de acuerdo a diversos trabajos reportados en la literatura, las NPs de Pd no presentan un SPR característico en el UV-Vis [234, 235]. En la Figura 4.59, se muestran los espectros de UV-Vis de los NTC en estado puro (espectro en color negro) y NTC funcionalizados con NPs de Pd, las cuales fueron sintetizadas sobre los nanotubos a diferentes concentraciones de sal precursora K_2PdCl_4 (0.25, 0.50 y 0.75 mM), empleando una relación volumétrica de EP-NTC/SP de 1:1. A partir de los espectros se observa que los NTC presentan una banda característica a 275 nm, la cual queda enmascarada al ser redispersados en el extracto acuoso de *S. Molle* para su posterior decoración. Al observar las bandas correspondientes a los NTC/Pd, se logra apreciar el pico característico del extracto, sin embargo su banda de extinción no sigue un comportamiento normalizado debido a que esta presenta una curva asintótica desde los 400 nm la cual se extiende por arriba de los 700 nm, indicando la formación de NPs de Pd sobre la superficie de los NTC, esto tiene fundamento al observar el espectro a una longitud de onda de 650 nm donde la banda de los nanotubos puros se encuentra a una mayor absorbancia que la de las asintóticas, por lo que al ser decorados estas se encuentran por debajo de dicha banda indicando la formación de NPs sobre su superficie enmascarando su SPR característico.

Por otro lado, los NTC/Pd presentan un comportamiento similar a los decorados con Pt, en donde a medida que se incrementa la concentración de la sal precursora la curva asintótica se presentará de una manera más acentuada indicando con esto una mayor cantidad de NPs biosintetizadas sobre la superficie de los NTC observando un cambio en su SPR característico.

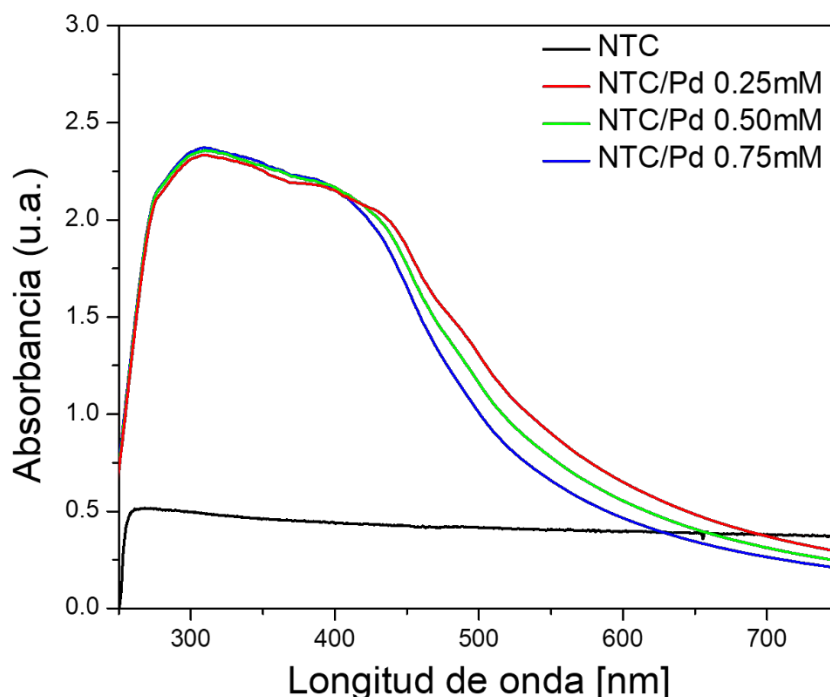


Figura 4.59 Espectros de UV-Vis de los NTC y NTC/Pt a diferentes concentraciones de sal precursora 0.25, 0.50 y 0.75 mM.

Continuando con la caracterización de los NTC/Pd se llevó a cabo un estudio por MEB en el cual se depositó una gota del coloide que contenía los nanotubos decorados en el portamuestras para ser analizado. En la Figura 4.60 se muestran micrografías de MEB obtenidas a diferentes ampliaciones de la muestra sintetizada a una relación 1:1 de EP-NTC/SP-0.75mM. En el inciso (a) se aprecia una alta densidad de nanotubos bien empaquetados presentes en la muestra, debido a las bajas ampliaciones a las cuales se tomó la imagen no se logran percibir las NPs de Pd, indicando que estas no rebasan el rango nanométrico. En la micrografía presentada en el inciso (b) se presentan los NTC/Pd tomados a mayores ampliaciones, en la imagen se aprecian pequeños puntos en toda la superficie de los nanotubos, los cuales de acuerdo a los resultados obtenidos por UV-Vis corresponden a las NPs de Pd. Estos resultados se pueden constatar en la micrografía correspondiente al inciso (c), la cual fue tomada a mayores ampliaciones, un aspecto importante en la imagen, es la homogeneidad en la decoración de los NTC, indicando que las NPs se encuentran bien distribuidas en toda la superficie del nanotubo, lo que puede tener una gran influencia en la propiedades finales de los NTC.

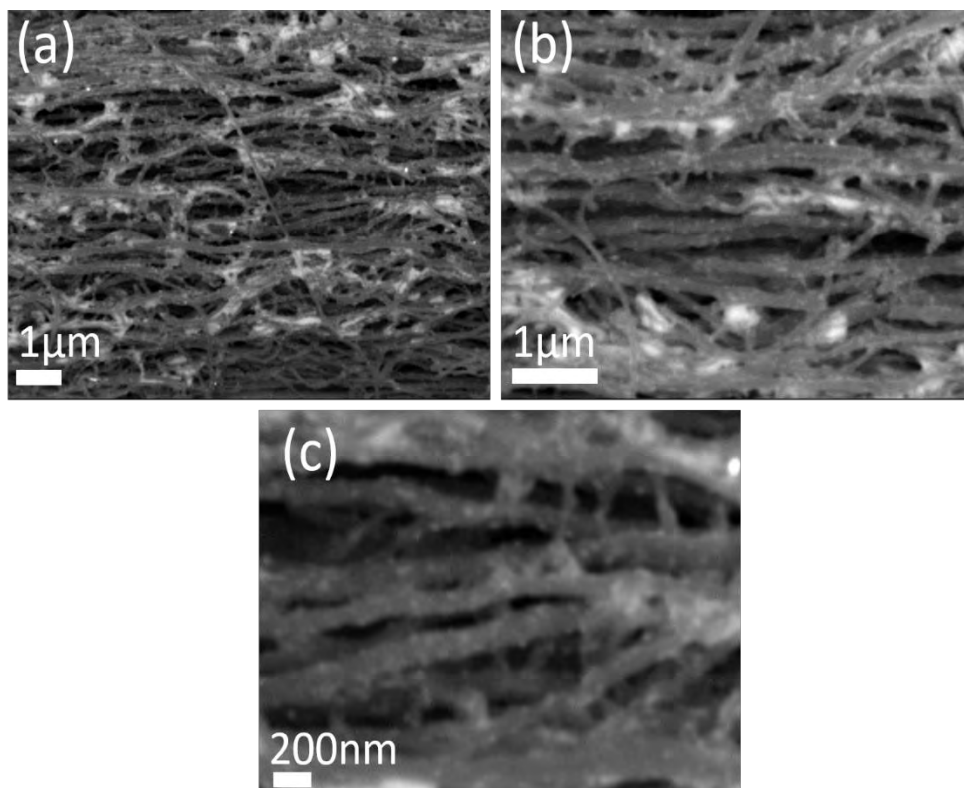


Figura 4.60 Micrografías de MEB obtenidas a diferentes ampliaciones de la muestra EP-NTC/Pt-0.75mM.

Adicionalmente, los NTC/Pd fueron caracterizados por MET para determinar aspectos importantes como el tamaño, forma, distribución e interfase entre las NPs y los nanotubos. En la Figura 4.61a-c se muestran tres micrografías de MET tomadas por las técnicas de campo claro y campo oscuro. En el inciso (a) se observa una imagen de campo claro de un NTC/Pd en el cual se encuentran varias NPs depositadas en su superficie, sin embargo estas no se encuentran homogéneamente distribuidas a lo largo del mismo, además se aprecia la presencia de las mismas NPs fuera de los NTC, esto se puede observar claramente en el inciso (b) el cual en una manera similar presenta un solo nanotubo decorado con NPs de Pd y una pequeña agrupación de partículas fuera de su superficie, indicando que para las presentes condiciones de síntesis EP-NTC/SP 0.75mM en una relación 1:1, se presentan condiciones favorables para lograr una reducción homogénea formando NPs fuera del nanotubo y una nucleación heterogénea logrando decorar los NTC. La Figura 4.61c presenta una imagen de campo oscuro confirmando los resultados anteriores, en donde las regiones iluminadas corresponden a las NPs, los NTC presentan diversos puntos brillantes sobre la periferia del mismo. Lo anterior indica que la decoración se lleva a cabo de manera efectiva empleando el extracto

acuoso de *S. Molle*, aunque se requiere un mayor control sobre la nucleación de las NPs, por lo que se propone para futuros trabajos emplear menores concentraciones de sal precursora a manera de incrementar la energía requerida para su nucleación homogénea y promover su nucleación en puntos de alta energía tales como las paredes del NTC.

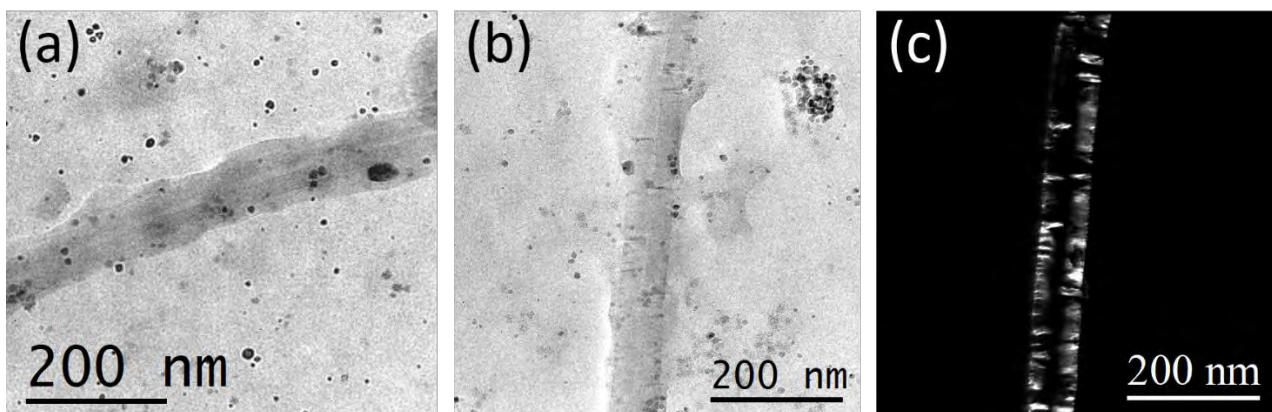


Figura 4.61 Micrografías de MET obtenidas a diferentes ampliaciones de la muestra EP-NTC/Pd-0.75mM por las técnicas de campo claro y campo oscuro.

A partir de las imágenes obtenidas por MET (Figura 4.61), las NPs presentaron un tamaño aproximado de 10 nm, estos resultados están en total acuerdo con los obtenidos por MEB. Finalmente, se realizó un análisis estructural de las NPs biosintetizadas sobre los NTC. En la Figura 4.62a-b se muestran dos micrografías de HR-MET las cuales presentan nanopartículas individuales sobre las paredes de un NTC, los cuales tienen una alta resolución lineal. Al medir las distancias interplanares se encontraron distancias de 0.332 nm de los planos (002) correspondientes a los NTC y otra distancia de 0.194 nm perteneciente a los planos (200) de la estructura fcc del Pd. Cabe destacar que las nanopartículas sintetizadas presentan una morfología esférica con una buena distribución de tamaños, mejorando en gran medida el área superficial expuesta lo que repercute directamente en las propiedades finales de los nanotubos. Por otro lado, el método empleado para la decoración de los NTC/Pd mediante un enfoque verde presenta una buena efectividad a pesar de la obtención de nanopartículas fuera de las paredes de los nanotubos, por lo que se requiere trabajo adicional para controlar estos aspectos.

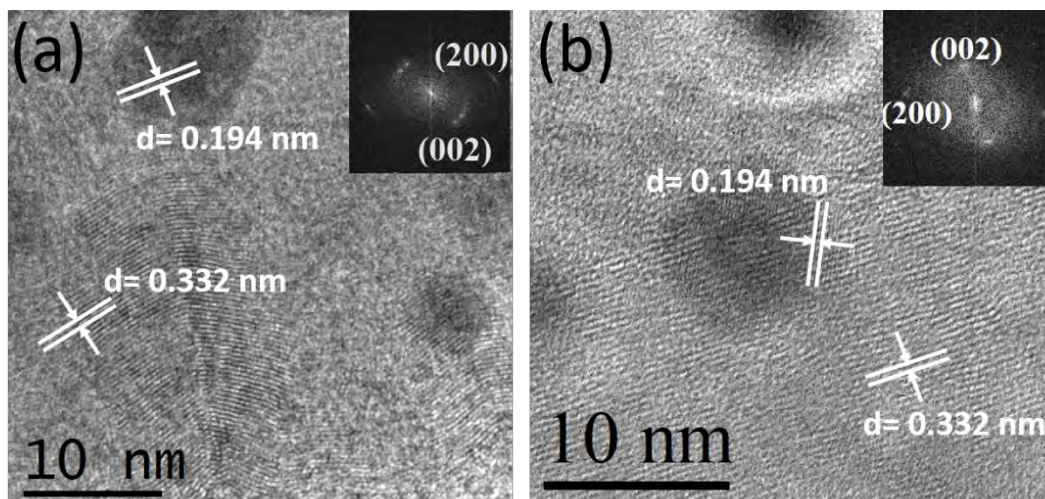


Figura 4.62 Micrografías de MET obtenidas a diferentes ampliaciones de la muestra EP-NTC/Pd-0.75mM por las técnicas de campo claro y campo oscuro.

4.6 Funcionalización con NPs bimetálicas.

En recientes investigaciones las nanopartículas bimetálicas han presentado excelentes propiedades catalíticas las cuales tienen un papel preponderante en el desarrollo tecnológico, encontrando aplicaciones en diversas áreas. Por lo que la síntesis de partículas compuestas de dos o más elementos metálicos, unidas a un sustrato (NTC) para su posterior reutilización puede ser una opción viable para aplicaciones en catálisis. A continuación se presenta la decoración de NTC con nanopartículas bimetálicas: Ag@Pt, Ag@Pd, Au@Pt y Au@Pd, las cuales fueron reducidas directamente sobre las paredes de los NTC mediante un enfoque verde utilizado la metodología anteriormente empleada para obtención de configuraciones núcleo-coraza de dichos elementos.

4.6.1 Nanopartículas Ag@Pt.

Con el fin de lograr un enlace lo suficientemente resistente entre las nanopartículas y los NTC, el método de decoración propuesto, es un proceso en dos pasos constando de dos nucleaciones heterogéneas consecutivas, con el cual se logran generar NPs bimetálicas en una configuración tipo núcleo-coraza sobre los nanotubos. La primera etapa consiste en la preparación de los núcleos de

Ag sobre las paredes de los nanotubos empleando el extracto *S. molle* con los NTC dispersos, posteriormente fueron adicionadas las sales de AgNO_3 para obtener núcleos monometálicos, mediante la reducción directa sobre los nanotubos se logra obtener un buen enlace entre las NPs y los NTC. Posteriormente, se adiciona la sal precursora de Pt (H_2PtCl_6), la cual es reducida por el extracto remanente del primer paso. Las molaridades empleadas fueron 3 mM para la sal de Ag; 0.25, 0.50 y 0.75 mM en el caso del Pt. Los resultados fueron evaluados a través de las diferentes técnicas de caracterización y son presentados a continuación.

En la Figura 4.63 se presentan los espectros de UV-Vis obtenidos de los NTC decorados con los núcleos monometálicos de Ag y NTC/Ag@Pt a diferentes molaridades de sal precursora. Cabe destacar que el pico SPR característico de los nanotubos se encuentra situado a 275 nm, sin embargo al ser redispersados en el extracto acuoso de *S. Molle* su banda se ve cubierta por la del extracto. Al analizar la banda característica de los NTC/Ag se logra apreciar un pico de absorción centrado a 490 nm el cual es característico de la Ag nanométrica, la formación de NPs de dicho elemento y la parte orgánica del extracto cubre por completo la banda característica de los nanotubos indicando que las NPs se encuentran recubriendo su superficie. Al proseguir con la caracterización de las bandas correspondientes a los NTC/Ag@Pt, se observa para las tres condiciones de sal precursora H_2PtCl_6 : 0.25, 0.50 y 0.75mM, que el SPR característico de las NPs de Ag no se encuentra en el espectro UV-Vis indicando un cambio de las propiedades ópticas de las mismas debido a la reducción de los iones de Pt^+ cubriendo la superficie de la Ag, este fenómeno es característico de la formación de nanopartículas tipo núcleo-coraza de acuerdo al presente trabajo donde se lograron sintetizar y caracterizar dichas configuraciones. En los espectros correspondientes a los NTC/Ag@Pt se presenta una curva asintótica a diferentes intensidades las cuales están definidas en función a la concentración de la sal precursora, por lo que a mayores concentraciones de ésta, la banda se presentará más acentuada indicando una mayor cantidad de nanopartículas recubiertas por dicho elemento.

Cabe destacar que el método empleado es un enfoque totalmente verde, por lo que es complejo el control de la síntesis en comparación a un enfoque químico, debido a que en el medio se tiene una infinidad de compuestos orgánicos los cuales pueden influir en aspectos como la velocidad de reducción, la morfología, tamaño, etc.

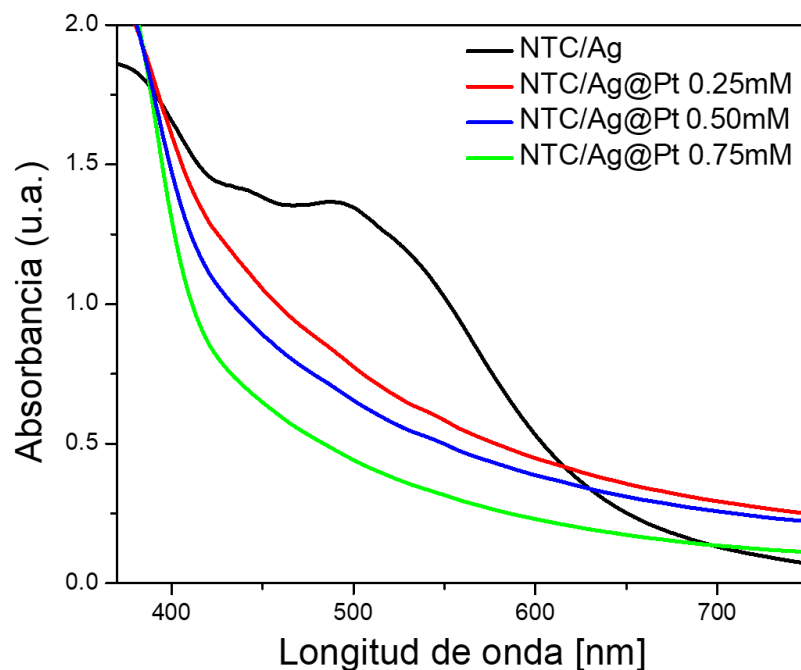


Figura 4.63 Espectros UV-Vis de los NTC/Ag y NTC/Ag@Pt a diferentes concentraciones molares de H_2PtCl_6 .

Un aspecto sumamente importante en la decoración de NTC con nanopartículas bimetálicas, es la selección del elemento secundario al momento de nuclear, debido a que podría ser de tres maneras diferentes: independiente, sobre la superficie de los NTC y sobre la superficie de Ag; esto sumado a un enfoque verde muestra lo altamente complejo que es el proceso. Por lo que se propuso la utilización de bajas concentraciones de sal de Pt con el fin de evitar que se presentaran los primeros dos casos de nucleación, debido a que el Pt no contaría con las condiciones necesarias para nuclear independientemente, siendo selectivo al momento de nuclear, prefiriendo la superficie de la Ag con la cual comparte la misma estructura cristalina cúbica fcc.

Para observar directamente los fenómenos que tomaron lugar después de los procesos de nucleación se llevó a cabo una caracterización posterior a la de UV-Vis. En la Figura 4.64 se presentan cuatro micrografías de MEB tomadas a diferentes ampliaciones de la muestra correspondiente a los NTC/Ag@Pt en una condición de 0.50 mM. En los incisos (a-b) se observan los nanotubos tomados a muy bajas ampliaciones mostrando su alta concentración y distribución sobre la muestra, además se logran apreciar puntos brillantes sobre su superficie los cuales son atribuidos a las nanopartículas sintetizadas.

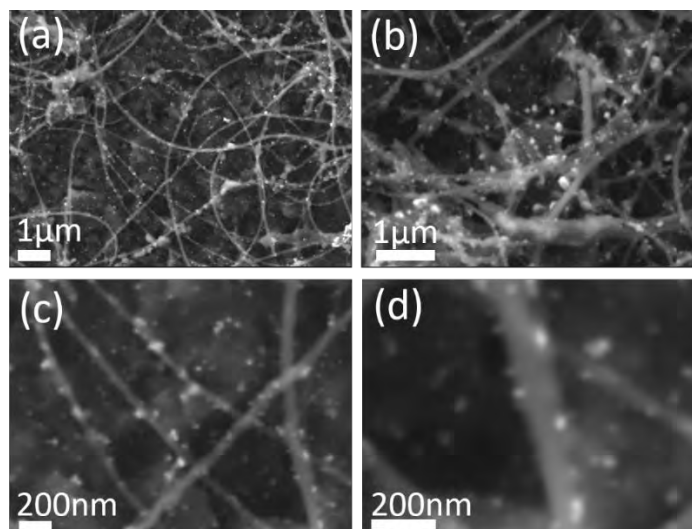


Figura 4.64 Micrografías de MEB tomadas a diferentes ampliaciones de la muestra correspondiente a los NTC decorados con NPs Ag@Pt en una condición de 0.50 mM.

El mismo conjunto de micrografías (Figura 4.64), empero registradas a mayores ampliaciones incisos (c-d) se observa de manera más clara la distribución de las NPs sobre la superficie de los NT, indicando que se tiene una decoración adecuada, con una distribución homogénea, lo que es esencial para considerar la idoneidad del proceso. Por otro lado, se observan algunas NPs fuera de los nanotubos las cuales posiblemente nuclearon de manera independiente debido a que para la formación de las semillas monometálicas se empleó una condición de 3 mM de AgNO_3 promoviendo su nucleación homogénea. Un aspecto importante a mencionar de la decoración es el tamaño que presentaron las NPs las cuales permanecieron en el rango nanométrico indicando la efectividad del extracto de *S. Molle* para reducir y estabilizar dos tipos de sales precursoras con una sola adición del mismo.

Prosiguiendo con la caracterización de la muestra, se realizó un estudio de MET con el cual se determinaron aspectos como la morfología, tamaño y distribución de los elementos reducidos, así como su contacto superficial con las paredes de los NTC. En la Figura 4.65 se presentan seis micrografías de campo claro y campo oscuro de la muestra de NTC/Ag@Pt-0.50mM, las cuales fueron tomadas a diferentes ampliaciones. Los incisos (a-c) corresponden a imágenes tomadas a las mismas ampliaciones de diferentes zonas de la muestra y su correspondiente campo oscuro, en donde se observa que los nanotubos se encuentran totalmente cubiertos de su superficie por partículas denotadas en diferente contraste, indicando la efectividad del proceso, en la imagen

de campo oscuro (c) se observa iluminada la periferia de los NTC, lo cual se atribuye a la decoración de los mismos, además, no se logran apreciar nanopartículas fuera de los nanotubos lo que indica su reducción preferencial sobre las paredes de los mismos. Las imágenes presentadas en la Figura 4.65c-d muestran 3 micrografías de campo claro obtenidas a mayores ampliaciones, en donde se encuentran enfocadas las nanopartículas biosintetizadas, las cuales presentan una morfología irregular similar a la presentada en apartados anteriores. Esta morfología es debida a un crecimiento polinuclear del Pt sobre las AgNPs formando una cubierta con varios puntos activos, este tipo de crecimiento puede ser benéfico para futuras aplicaciones de las NPs. El tamaño promedio que presentaron las partículas fue de alrededor de ~ 22 nm y las puntas que las conformaban presentaron tamaños de partícula de ~ 8 nm indicando la eficiencia del extracto de *S. Molle* para reducir y estabilizar NPs Ag@Pt sobre la superficie de los NTC sugiriendo una decoración adecuada.

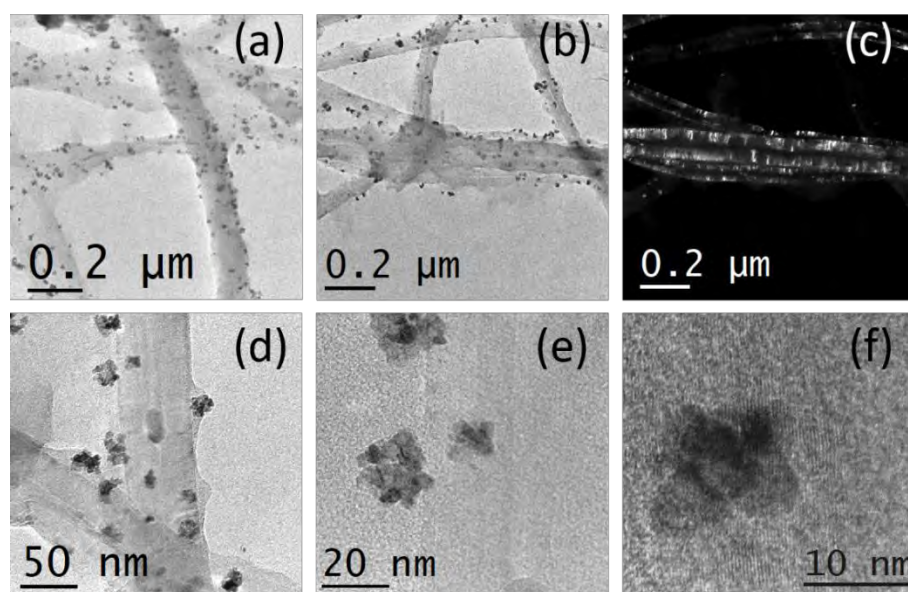


Figura 4.65 Imágenes de MET de la decoración de NTC con NPs Ag@Pt obtenidas por las técnicas de campo claro y campo oscuro.

Además, se realizó un estudio mediante HR-MET para corroborar los tamaños de las NPs, así como sus características microestructurales. En la Figura 4.66a-b, se observan dos micrografías de HR-MET, las cuales presentan una NP individual sobre la pared de un NTC, dichas partículas tienen

una alta resolución lineal. En ambas imágenes se llevaron a cabo las mediciones correspondientes a las distancias interplanares, las cuales establecen las características microestructurales, dando como resultado la identificación de tres distancias diferentes: la primera que representa a los planos (002) del grafito, con un valor de 0.322 nm, y en segundo y tercer lugar las distancias de 0.226 y 0.196 nm, características de los planos (111) y (200) de la estructura fcc del Pt. Estos resultados indican que la superficie de las NPs se encuentra conformada totalmente por el elemento del Pt, sin encontrar rastro de los planos cristalinos de la Ag, por lo que se puede aseverar que para las presentes condiciones de síntesis se logró obtener configuraciones tipo núcleo-coraza sobre las paredes de los NTC con una buena distribución y tamaños mediante el uso del extracto de *S. Molle*. Además, se corroboraron los datos obtenidos correspondientes al tamaño de partícula, siendo en este caso de ~8 nm para las partículas depositadas.

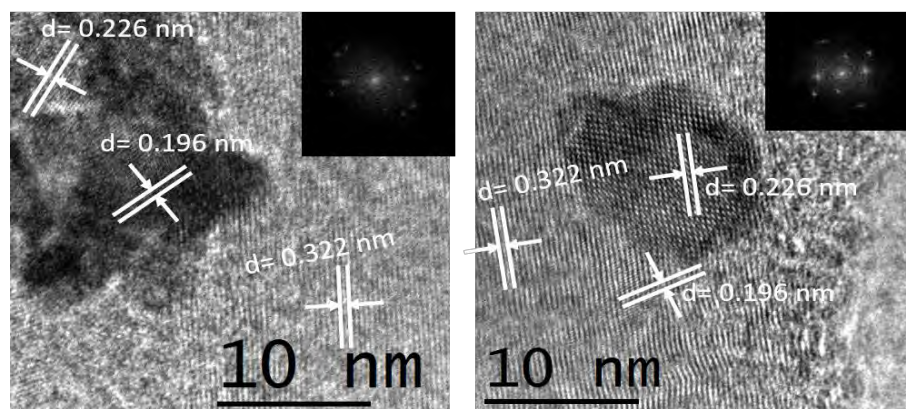


Figura 4.66 (a-b) Imágenes HR-MET de la decoración de NTC/Ag@PtNPs ilustrando zonas con distancias interplanares correspondientes al grafito (002), y al Pt (111) y (200).

4.6.2 Nanopartículas Ag@Pd.

En esta sección se presenta la decoración de NTC con NPs Ag@Pd empleando un método de reducción en dos pasos. En el primer paso se redujeron las NPs de Ag sobre la superficie de los NTC, los cuales fueron previamente dispersos en el extracto de *S. Molle*. Para producir las semillas monometálicas se mezclaron las sales de AgNO₃ a una concentración de 3 mM en una relación 1:1 de EP-NTC/SP. Posteriormente, se adicionaron las sale de Pd (K₂PdCl₄) a diferentes

concentraciones molares: 0.25, 0.50 y 0.75 mM, las cuales fueron reducidas por el extracto remanente de la primer reacción de reducción. La primera técnica empleada para el análisis de la decoración con NPs Ag@Pd, fue la espectroscopía UV-Vis. Hay que señalar que la característica principal de los espectros después de la adición de la sal de Pt en diferentes molaridades, se caracteriza por la ausencia de las bandas, lo cual se atribuye a la formación de las NPs bimetalicas. En la Figura 4.67 se muestran 4 espectros de UV-Vis, la banda en color negro corresponde a los NTC/Ag cuyo SPR se encuentra situado entre 480-550 nm indicando formación de NPs de Ag. Los espectros correspondientes a los NTC/Ag@Pd presentan una curva asintótica lo cual fue establecido en apartados anteriores, esta curva, se puede correlacionar directamente a la reducción de iones metálicos de Pd⁺ sobre la superficie de la Ag⁰ formando capas para obtener una configuración núcleo-coraza. De los mismos espectros se puede mencionar que la densidad de la coraza es inversa al aumento de la intensidad en la absorbancia, por lo que a medida que esta disminuya se presentará una coraza de mayor espesor. Este fenómeno se presenta en los espectros de los NTC/Pd a medida que se incrementa la concentración de la sal precursora por lo que se espera obtener una coraza de mayor espesor para el experimento en el que se empleó 0.75 mM de K₂PdCl₄.

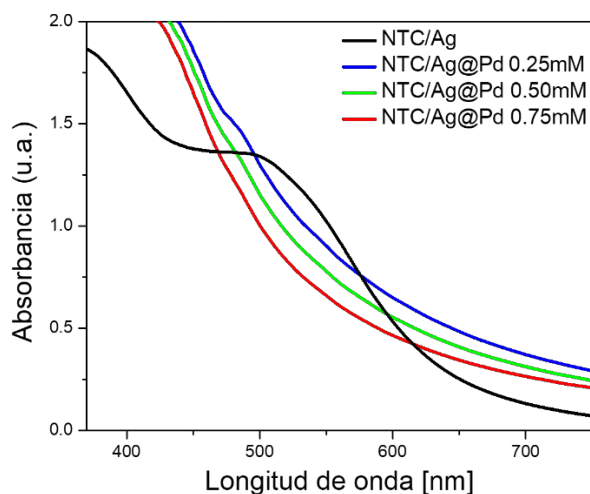


Figura 4.67 Espectros UV-Vis de los NTC/Ag y NTC/Ag@Pd a diferentes concentraciones molares de K₂PdCl₄.

La Figura 4.68, despliega 4 micrografías de MEB de los NTC decorados con NPs Ag@Pd, empleando una molaridad de 0.75mM de la sal de Pt. Los incisos (a) y (b), ilustran micrografías tomadas a bajas y medias magnificaciones de los nanotubos decorados. En ellas, se logran apreciar

pequeñas irregularidades presentes en la superficie de los NT, las cuales se cree pertenecen a las NPs bimetálicas sintetizadas y distribuyen homogéneamente a lo largo de los NTC. En las imágenes se encuentra que a mayores ampliaciones correspondientes a los incisos (c) y (d), se puede definir con certeza que las irregularidades en la superficie pertenecen a las NPs bio-reducidas, sin embargo, aunque los NTC se encuentran cubiertos homogéneamente, se logra ver una considerable cantidad de partículas fuera de las paredes de los nanotubos. Otro fenómeno presente en las imágenes es la formación de pequeñas agrupaciones de las NPs en un tipo de encadenamiento, esto puede tener razón en la cantidad de agentes surfactantes provenientes del extracto, los cuales pueden ser ligeramente variables dependiendo del mes en cual se recolectaron las hojas y tallos de *S. Molle*. No obstante, a pesar de lo mencionado anteriormente, se puede destacar que se logró una buena decoración de los NTC con nanopartículas Ag@Pt.

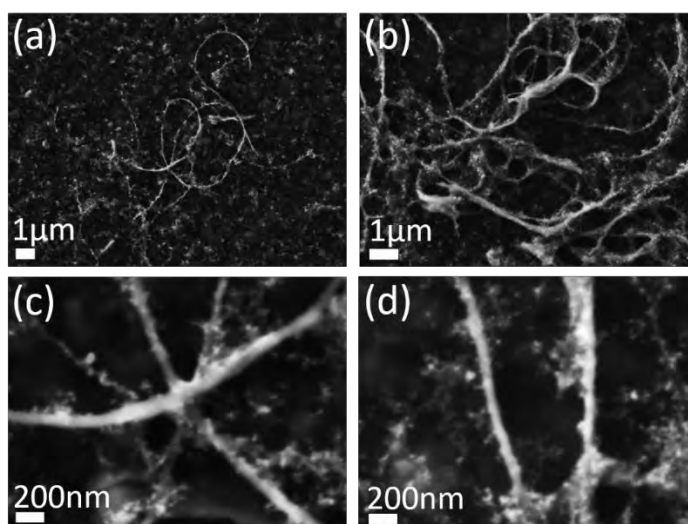


Figura 4.68 Imágenes de MEB obtenidas de la muestra NT/Ag@Pd-0.75mM a diferentes ampliaciones.

Aunque la técnica de MEB ayuda a conocer las características morfológicas, el grado de dispersión y homogeneidad en la decoración de los NTC, se requiere además, determinar el tamaño de partícula, el tipo de depositación y microestructura de los mismos, de esta manera se necesitó la aplicación de otras técnicas de caracterización. En la Figura 4.69 se muestran imágenes de campo claro y campo oscuro registradas por MET. Los incisos (a) y (b) muestran dos micrografías de campo claro obtenidas a las mismas ampliaciones, empero de diferentes zonas de la muestra, en

donde se ilustran los NTC decorados con NPs de Ag@Pd, se puede apreciar una buena cantidad de partículas sobre la superficie de los NT lo que asegura una buena adherencia de entre los dos sistemas debido a que la nucleación y crecimiento se dieron desde la superficie del nanotubo formando un enlace interfacial. Por otro lado, se logra observar una pequeña cantidad de NPs muy cercanas a las paredes de los NTC, sin embargo, no se presenta un contacto directo entre ambos sistemas. Para estos casos en particular se crea un enlace indirecto entre los nanotubos y las NPs de Ag@Pd mediante los agentes estabilizantes provenientes del extracto *S. Molle*, los cuales pueden estar sujetos a un tiempo de adherencia limitado a la perennidad de las biomoléculas encargadas de esta función, que en el caso de varios sistemas estudiados en el presente trabajo sobrepasa los 6 meses de utilidad. En la Figura 4.69 (b) y (c) se presentan las imágenes de una misma zona de la muestra con su correspondiente campo claro y campo oscuro las cuales fueron tomadas a mayores ampliaciones. En las imágenes se puede apreciar la morfología irregular de las NPs tendiendo a una forma cuasiesférica, con respecto a los tamaños, estos se presentan en un rango que va desde los 50 nm hasta los 120 nm indicando que para estas condiciones de síntesis se sobrepasa ligeramente el rango nanométrico lo cual puede estar atribuido a la formación de corazas de gran espesor pudiendo tener tamaños inferiores en los experimentos con menor concentración de sal metálica de Pd, estos resultados pueden influir en las propiedades finales de los NTC/Ag@Pd.

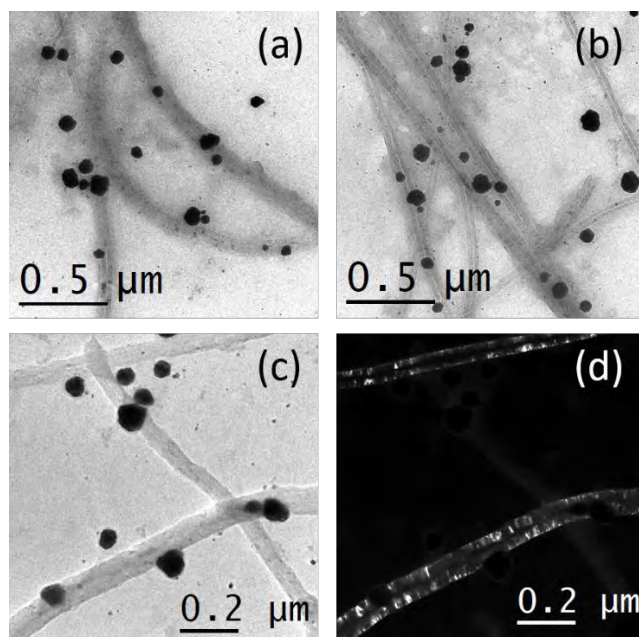


Figura 4.69 Micrográficas de MET de la decoración de NTC con NPs Ag@Pd obtenidas por las técnicas de campo claro y campo oscuro.

Finalmente, se presenta el estudio por HR-MET en donde se muestra una micrografía la cual ilustra una nanopartícula individual con una alta resolución lineal (Ver Figura 4.70) en la cual se midieron directamente las distancias interplanares dando como resultado distancias de 0.332 nm características de los planos (002) del carbón grafito (NTC), y 0.223 nm, que corresponde a los planos (111) de las estructura fcc del Pd. Estos resultados indican la interacción que existe entre los NTC y las NPs de Pd que se encuentran en contacto con las estructuras de carbono, lo cual expresa un buen resultado en función a la adherencia de las mismas. Por otro lado, el que solo sean observables los planos cristalinos de estas dos fases, indica que se obtuvo con éxito un buen recubrimiento de los núcleos monometálicos correspondientes a la plata.

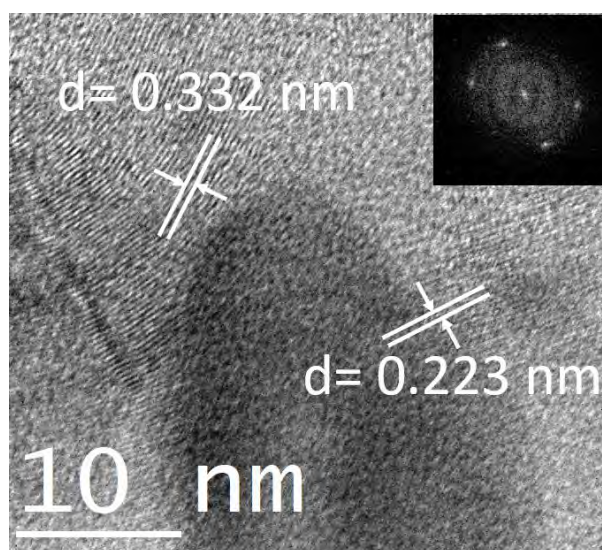


Figura 4.70 Imagen de HR-MET de la decoración de NTC/Ag@PdNPs ilustrando zonas con distancias interplanares correspondientes al grafito (002), y al Pd (111).

Finalmente, se puede destacar que, las condiciones de síntesis para la muestra caracterizada, en la que se adicionó la sal K_2PdCl_4 a una concentración de 0.75 mM, no se presentan indicios de la presencia de partículas de Ag por ninguna de las técnicas antes descritas, por lo tanto, se puede concluir que se logró una síntesis de NPs tipo núcleo-coraza, con un espesor lo suficientemente grande para recubrir por completo los núcleos de Ag, sin embargo, en algunos casos se sobrepasó la escala nanométrica, por lo que se recomienda emplear una menor concentración de sal precursora.

4.6.3 Nanopartículas Au@Pt

En esta sección se presentan los resultados de la decoración de NTC con nanopartículas bimetálicas Au@Pt, siguiendo el mismo proceso de síntesis en dos pasos. Para obtener las semillas monometálicas de Au; primero se redispersaron los NT en el extracto acuoso de *S. Molle*, posteriormente se adicionaron las sales precursoras de H₂AuCl₄ en una concentración de 3 mM para una relación volumétrica de EP-NTC/SP 1:1. Para formar las corazas de Pt se adicionó la sal precursora H₂PtCl₆ a los NTC/AuNPs en tres diferentes condiciones de molaridad: 0.25, 0.50 y 0.75 mM, con la finalidad de evaluar la formación de corazas con diferente espesor.

En una primera etapa de caracterización se llevó a cabo el análisis por espectroscopía de UV-Vis de los experimentos antes mencionados. En la Figura 4.71 se muestran 4 bandas de absorción obtenidas a partir de los NTC decorados con NPs monometálicas (Au) y bimetálicas (Au@Pt). El espectro en color negro corresponde a los NTC/Au en el cual se logran apreciar dos picos de absorción de SPR a diferentes longitudes de onda correspondientes a 275 y 550 nm, el primero, el cual comienza a dicha longitud y se extiende por arriba de los 700 nm es característico de los NTC, de acuerdo a la literatura el segundo [236], es perteneciente a las nanopartículas de Au bio-reducidas, modificando de esta manera la continuidad de la banda de los NTC. Lo anterior se debe a un cambio en las propiedades ópticas de los NTC, sin embargo, en decoraciones anteriores se enmascaraba totalmente dicha banda, por lo que estos resultados pueden estar indicando una baja densidad de NPs de Au decorando las paredes de los NTC. Las bandas de absorción presentadas en la misma imagen en diferente tonalidad (Figura 4.71), corresponden a los NTC/Au@Pt obtenidos para diferentes concentraciones molares. Los espectros muestran curvas asintóticas características de la reducción del Pt, mientras que no se presenta para ninguna concentración el SPR a 550 nm que correspondería a las NPs de Au, lo que está indicando la formación eficiente de un recubrimiento de Pt.

La disminución en la intensidad de las curvas asintóticas indica la formación de corazas con diferentes espesores, por lo que se espera que las nanopartículas bimetálicas presenten un mejor recubrimiento a concentraciones aproximadas a 0.75 mM de H₂PtCl₆, sin embargo, el tamaño de las partículas incrementará al mismo tiempo.

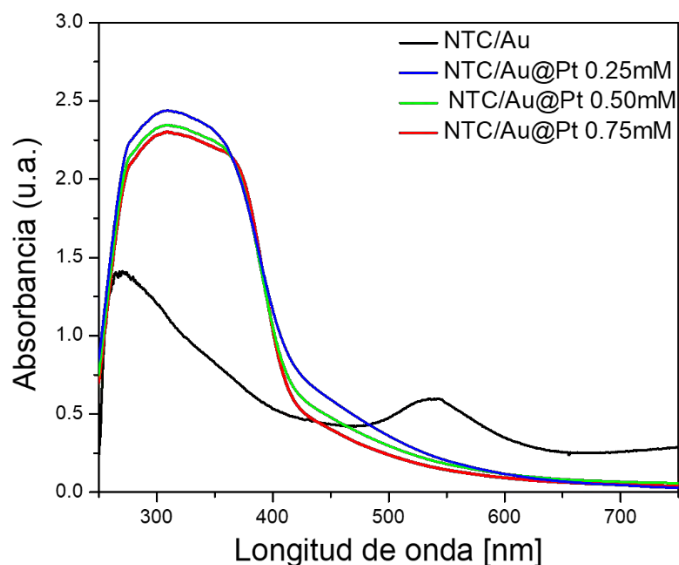


Figura 4.71 Espectros UV-Vis de los NTC/Au y NTC/Au@Pt a diferentes concentraciones molares de H_2PtCl_6 : 0.25, 0.50 y 0.75mM.

Para posteriores caracterizaciones se decidió seleccionar la muestra obtenida a una condición de NTC/Au@Pt de 0.75 mM, la cual, de acuerdo a los resultados obtenidos por UV-Vis presentó las mejores cualidades en función a la formación de una coraza de mayor espesor. En la Figura 4.72a-d se muestran 2 pares de micrografías obtenidas mediante MEB, en donde se presentan dos zonas de la muestra tomadas mediante las técnicas de LABE (Low-angle backscatter electron) y SEI (Secondary electron image), las cuales nos ayudan a conocer la disposición topográfica de los NTC y la distribución de las nanopartículas bimetálicas sobre los mismos. Al analizar la primera dupla de imágenes mostradas en los incisos (a) y (b) tomadas a bajas ampliaciones, se puede ver en la primera imagen un condesado de NTC orientados en todas direcciones, en los cuales a primera vista no se logran observar NPs en su superficie, sin embargo, al ver la misma zona mediante una imagen de electrones secundarios (b), se aprecia una buena concentración de puntos brillantes correspondientes a las NPs bimetálicas, las cuales se encuentran bien dispersas sobre toda la muestra indicando una adecuada decoración para las presentes condiciones de síntesis. Por otro lado, los incisos (c) y (d) presentan dos micrografías de la misma muestra tomadas en diferente zona empleando las mismas técnicas empero a mayores ampliaciones. A partir de estas imágenes se logra ver con más detalle la distribución y tamaño de las NPs sobre los NTC que en algunos individuos logran sobrepasar los rangos nanométricos, así mismo, en una primera observación se puede mencionar que su morfología es irregular con una tendencia cuasiesférica.

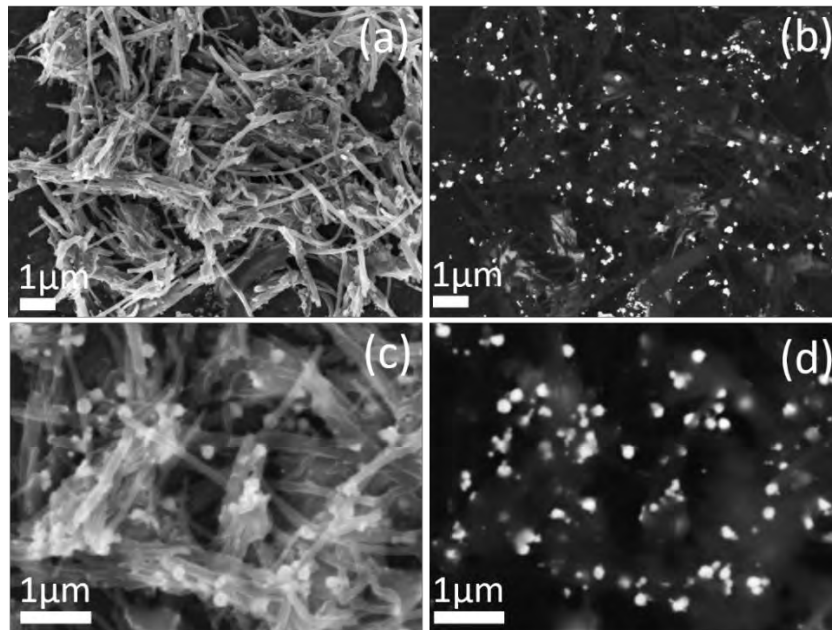


Figura 4.72 Imágenes obtenidas por MEB de los NTC/Au@Pt sintetizados a una concentración de sal precursora de 0.75 mM.

Con la finalidad de corroborar los resultados anteriores, se realizó una caracterización adicional mediante MET, mediante la cual se logra tener mayor conocimiento con respecto al tamaño, morfología y microestructura de los precipitados bimetálicos. En la Figura 4.73 se muestran 3 imágenes de campo claro obtenidas a diferentes ampliaciones de los NTC/Au@Pt-0.75mM. En la imagen tomada a menores ampliaciones inciso (a) se puede observar un solo nanotubo con una longitud de aproximadamente 1.5 μm en el cual se aprecian varias partículas depositadas sobre su superficie con un tamaño considerablemente grande ~ 100 nm y una morfología aparentemente cuasiesférica, así mismo, se observan algunas otras partículas fuera de la periferia de NTC, pero cercanas entre sí, las cuales posiblemente se encuentren conectadas mediante los agentes estabilizantes provenientes del *S. Molle*.

En los incisos (b) y (c), se presenta dos imágenes tomadas a mayores ampliaciones, en donde el enfoque se encuentra centrado en las nanopartículas bio-reducidas. A partir de dichas imágenes se puede mencionar que las NPs efectivamente se encuentran en contacto con las paredes de los NTC. Además, se logra definir de una manera más clara la morfología y tamaño de las nanopartículas teniendo como resultado una distribución de tamaños de 50 a 110 nm con una morfología irregular proveniente de una depositación polinuclear del elemento Pt sobre la superficie de los núcleos de

Au. Este fenómeno se ha presentado de igual manera en la decoración de NTC/Ag@Pt, sin embargo, el platino por si solo en la decoración de NTC/Pt no presenta el mismo comportamiento, por lo que esto no puede ser atribuido a los agentes modificadores de forma presentes en el extracto de *S. Molle* y posiblemente tenga explicación en los múltiples defectos de maclado comúnmente encontrados en la estructura de las NPs de Ag y Au, respetando sitios de baja energía para la nucleación preferente del Pt.

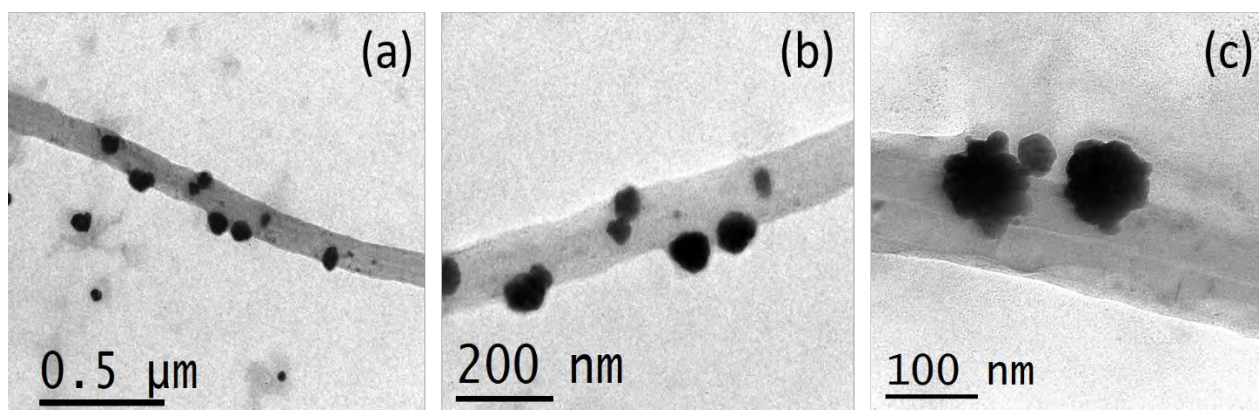


Figura 4.73 Micrográficas de MET de la decoración de NTC con NPs Au@Pt obtenidas por la técnica de campo a diferentes magnificaciones.

Se obtuvieron imágenes de alta resolución de la misma muestra. En la Figura 4.74a, se enfoca un nanotubo (fase en tonalidad brillante) en conjunto a la fracción de una partícula de Au@Pt (fase oscura), en las cuales se nota de manera clara un crecimiento polinuclear tal como se mencionó anteriormente, las puntas de dicha NP presentan un tamaño promedio inferior a los 5 nm. En la imagen se realizaron algunas mediciones de las distancias interplanares, dando como resultado una correspondiente a 0.332 nm, propia de los planos (002) de la estructura del carbón grafito, confirmando que la sección en contraste claro corresponde a los NTC. Así mismo se puede apreciar el contacto que existe entre las partículas y la superficie de los nanotubos generando una interfase de adherencia entre ambos elementos. En la Figura 4.74b se observa la imagen de una partícula Au@Pt bio-reducida sobre la pared de un NT, en la cual se tienen dos distancias diferentes con valores de 0.226 nm y 0.138 nm, característica de los planos (111) y (220) de la estructura fcc del Pt.

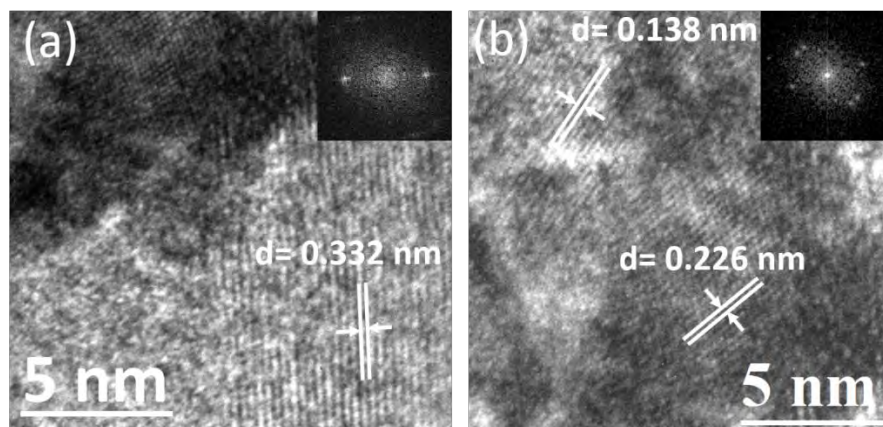


Figura 4.74 Imagen de HR-MET de la decoración de NTC/Au@Pt ilustrando zonas con distancias interplanares correspondientes al grafito (002), y al Pt (111).

Mediante los resultados obtenidos por las diferentes técnicas de caracterización se puede concluir que a partir del uso del extracto de *S. Molle*, NTC y las sales precursoras de los metales en cuestión, se puede lograr una decoración satisfactoria de los nanotubos empleando molaridades de 3 y 0.75 mM para la formación del núcleo y coraza respectivamente. Además, a pesar del gran tamaño que presentaron los conjuntos bimetalicos, estos se encuentran conformados en su superficie por partículas nanométricas inferiores a 10 nm, las cuales presentan una alta área superficial de las cuales se pueden medir sus características para la catálisis enfocada a la remediación de aguas.

4.6.4 Nanopartículas Au@Pd.

Para la decoración de NTC/Au@Pd se emplearon las mismas condiciones propuestas para la anterior decoración. Referente a la molaridad de la sal HAuCl_4 , se empleó una concentración de 3 mM a una relación EP-NTC/SP de 1:1. Con la finalidad de obtener NPs bimetalicas núcleo-coraza de diferentes espesores sobre los NTC respecto se emplearon concentraciones variables de la sal de K_2PdCl_4 a 0.25, 0.50 y 0.75 mM a una relación (NTC/AuNPs)/SP de 2:1. En la Figura 4.75 se muestran los espectros UV-Vis de los experimentos antes planteados. El espectro en color negro corresponde a los NTC decorados con semillas monometálicas, el cual presenta una banda de SPR característica de las NPs de Au situada a 550 nm. Es necesario hacer énfasis que el espectro de UV-Vis del Pd no presenta un pico de absorción, por lo tanto, se espera una disminución de la

banda característica del oro a medida que el Pd cubra los núcleos metálicos, este fenómeno se presentó en total acuerdo a lo planteado para los diferentes experimentos correspondientes a la decoración de NTC/Au@Pd, en los cuales, no se logra percibir la banda característica del Au indicando el recubrimiento de su superficie.

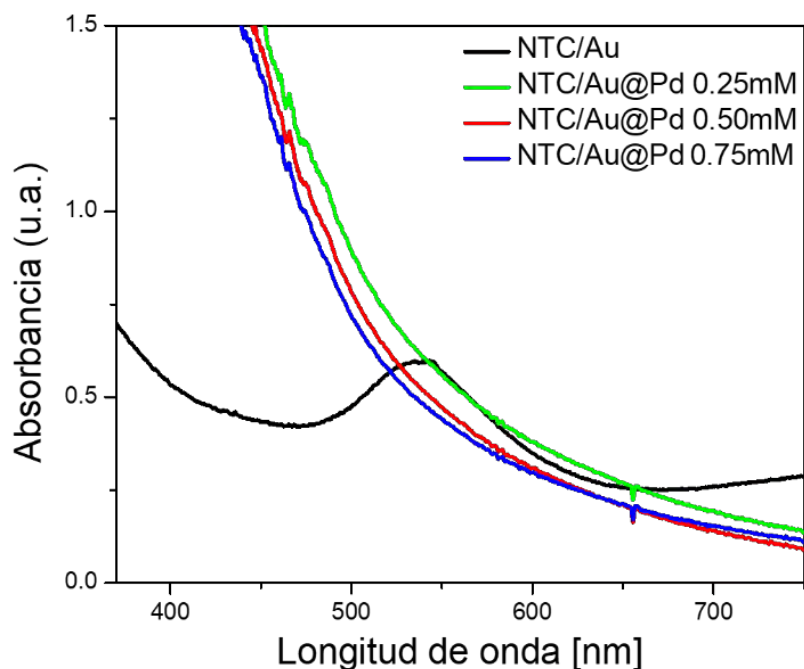


Figura 4.75 Espectros UV-Vis de los NTC/Au y NTC/Au@Pd a diferentes concentraciones molares de K_2PdCl_4 : 0.25, 0.50 y 0.75mM.

Aun cuando a partir de los resultados derivados de la técnica de UV-Vis, se tiene cierta certeza de la obtención de nanopartículas bimetálicas Au@Pd, se requiere una posterior caracterización de la mejor muestra por técnicas de microscopía, para determinar aspectos de importancia tales como distribución, tamaño y morfología de las NPs bioreducidas. En la Figura 4.76, se presentan 3 micrografías tomadas de la muestra de NTC/Au@Pd obtenidas a una condición de sal de 0.75 mM y diferentes amplificaciones. El inciso (a), corresponde a la imagen tomada a bajas amplificaciones donde se observa una gran densidad de NTC y NPs sobre las mismas, recubriendo gran parte de la muestra. Al observar una imagen registrada a mayores amplificaciones inciso (b), se aprecia que las NPs efectivamente se encuentran sobre la superficie de los nanotubos lo cual habla de la eficiencia del proceso de decoración. Finalmente, en la imagen presentada en el inciso (c), la cual

fue obtenida para las mayores ampliaciones, se puede observar la sección de un nanotubo decorado con NPs de diferente tamaño en donde ninguna de ellas sobrepasa las dimensiones nanométricas, siendo este resultado indicativo de las buenas condiciones de síntesis y la eficiencia del extracto de *S. Molle* para estabilizar las nanopartículas.

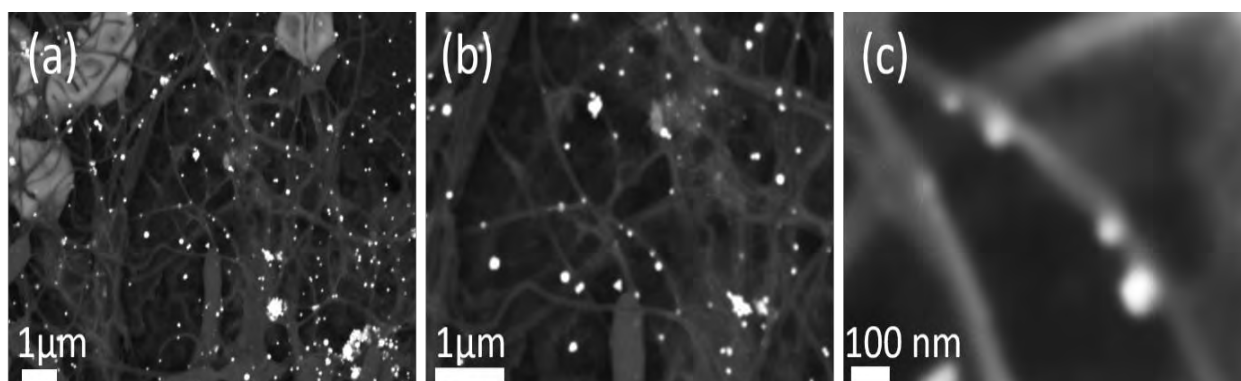


Figura 4.76 Imágenes obtenidas por MEB de los NTC/Au@Pd sintetizados a una concentración de sal precursora de 0.75 mM.

Para determinar de manera efectiva el tamaño y morfología de las partículas se aplicó un análisis mediante MET. En la Figura 4.77 se muestran 4 micrografías, 3 de ellas de campo claro y una de campo oscuro adquiridas a partir del espécimen con las condiciones señaladas anteriormente. En los incisos (a) y (b) se ilustra una baja cantidad de NPs, las cuales están decorando a los NTC, además, se aprecia que la mayoría de las NPs se encuentran directamente en contacto con las paredes de los nanotubos. Con respecto al tamaño, estas presentan una distribución bimodal en donde las de mayor tamaño logran llegar hasta los 100 nm. Los incisos (c) y (d) son micrografías de campo claro y su respectivo campo oscuro de la misma zona, de las cuales se puede decir que el tamaño de partícula más pequeño se encuentra alrededor de los 60 nm y se logran apreciar NPs cercanas a la superficie sin haber contacto directo, sin embargo se encuentran unidas a los nanotubos por el material orgánico que las recubre. Por otro lado, la región iluminada en la imagen de campo oscuro pertenece a los NTC. De acuerdo a lo anterior se puede decir que el proceso de decoración se llevó a cabo adecuadamente. Sin embargo, todavía se pueden modificar los parámetros para mejorar el proceso.

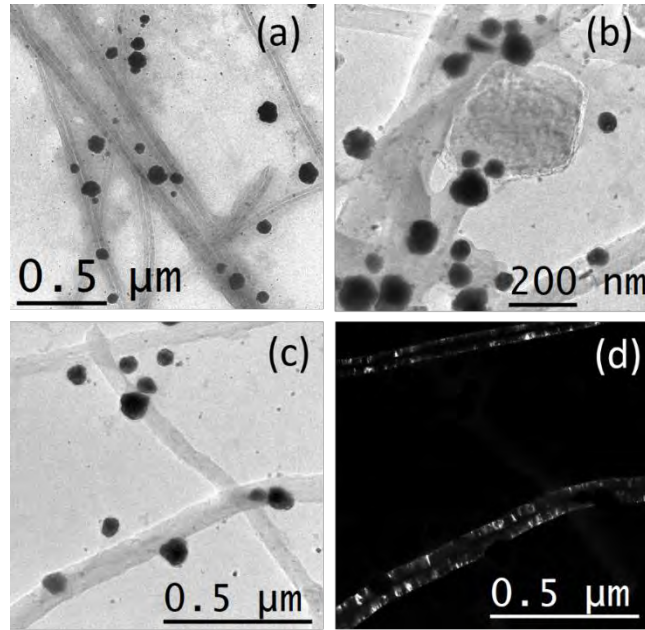


Figura 4.77 Micrográficas de MET de la decoración de NTC con NPs Au@Pd obtenidas por la técnica de campo y campo oscuro a diferentes magnificaciones.

Finalmente, la Figura 4.78 es una micrografía de alta resolución de la misma muestra, en donde se puede observar una morfología cuasiesférica ligeramente alargada de una nanopartícula Au@Pd sintetizada sobre la superficie de un NTC, lográndose medir e indexar los planos de mayor intensidad, siendo estos: (002) del carbón grafito (NTC), y la distancia de 0.225 nm, característica de los planos (111) de la estructura fcc del Pd.

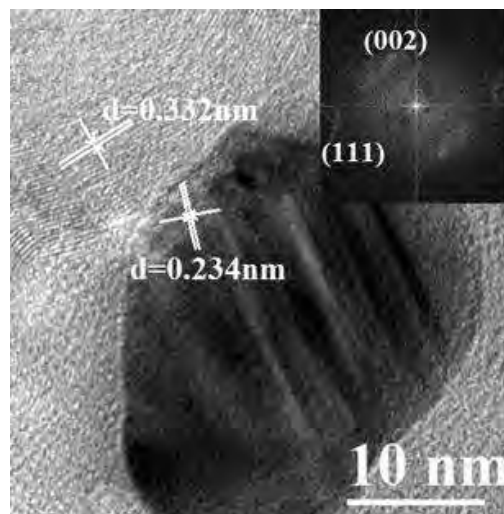


Figura 4.78 Imagen de HR-MET de la decoración de NTC/Au@Pd ilustrando zonas con distancias interplanares correspondientes al grafito (002), y al Pd (111).

4.7 Evaluación de las propiedades catalíticas de los nanocompuestos NTC/Me y NTC/Me@Me.

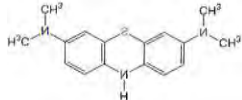
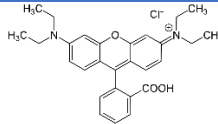
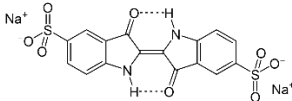
Anteriormente se lograron establecer y aplicar procedimientos para la obtención de diversos nanomateriales compuestos de dos o más elementos con diferentes características mediante un enfoque verde. Debido a su naturaleza como metales nobles, estos son bien conocidos como excelentes catalizadores, situación que se espera mejore en forma de partículas monometálicas y bimetalicas de esta forma presentando buenas propiedades catalíticas dirigidas al desempeño en la reducción de colorantes orgánicos. En el siguiente apartado, se proporcionarán los resultados y la discusión de las pruebas realizadas.

4.7.1 Degradación de colorantes con diversas NPs.

En el capítulo II se estableció que, tanto los NTC, como las NPs metálicas, presentan excelentes cualidades para la degradación y remoción de colorantes orgánicos encontrados en los múltiples desechos de las aguas residuales, los cuales representan impurezas de riesgo al medioambiente. Por lo tanto, la fabricación de nanomateriales compuestos a base de NTC y decorados con NPs monometálicas y bimetalicas, pueden ser usados para la eliminación de este tipo de contaminantes. Entre los colorantes comúnmente empleados por las industrias se encuentra: el azul de metileno (AM), proveniente en su mayoría de industria textil. Además de este, otros colorantes como la rodamina B (RoB) y el índigo carmín (IC), estos últimos son altamente tóxicos y son encontrados en las aguas residuales ampliamente utilizados en el teñido textil, como aditivos en química farmacéutica y como indicadores de pH. La contaminación mediante estos colorantes no solo tiene una gran influencia en el equilibrio ecológico natural, sino que también es considerado una amenaza para la salud humana teniendo efectos en la toxicidad reproductiva, desarrollo neuronal, hipertensión, efectos cardiovasculares y respiratorios [237-240]. Esta clase de estudios se desarrollan y caracterizan mediante la cinética de degradación basándose en la técnica de UV-Vis, en la tabla 4.2, se muestran los colorantes orgánicos empleados en el presente estudio, así como la posición de su SPR característico en el espectro UV-Vis, acompañado de una representación de su molécula. La degradación de los colorantes mediante los nanocompuestos se llevó a cabo sin la adición de algún otro agente promotor de la reacción como lo es el NaBH_4 , los cuales son

comúnmente utilizados con el fin de acelerar la velocidad de degradación, sin embargo, el presente estudio se basa en un método totalmente ecológico por lo que se evaluaron los productos por si solos en la ausencia de luz para degradación de los colorantes.

Tabla 4.2 Información básica de los colorantes AM, RoB e IC.

Colorante	Longitud de onda [nm]	Molécula	Referencia
Azul de metileno (AM)	664		[241]
Rodamina B (RoB)	550		[242]
Índigo Carmín (IC)	610		[243]

En la Figura 4.79 a-f, se presenta un conjunto de espectros UV-Vis correspondientes a la degradación de los colorantes AM, RoB e IC, mediante el empleo de NTC decorados con NPs monometálicas de Pt y Pd. La degradación se puede observar desde el primer minuto de adición de los compuestos teniendo un efecto positivo en la remoción de dichos colorantes. Sin embargo, también se puede observar que la velocidad de degradación es continua pero de una manera lenta indicando la eficiencia de los compuestos en función del tiempo. Por otro lado, se aprecian claramente diferencias en los porcentajes de degradación para cada colorante y sistema, indicando la influencia de la naturaleza metálica y de los tamaños de partícula en los procesos de degradación. Con la finalidad de conocer y tener punto de comparación entre los diferentes sistemas testados se calculó la tasa de degradación para cada colorante tomando en cuenta las absorbancias máximas obtenidas a un tiempo de 1 min y posterior a 100 min. La tasa de degradación (TD) se calculó mediante la siguiente fórmula:

$$TD = \left[\left(\frac{C_o - C_f}{C_o} \right) \right] \times 100 \%$$

Donde C_o es la concentración inicial del colorante y C_f es la concentración final de la solución del tinte, todo esto en un lapso de tiempo de degradación (t).

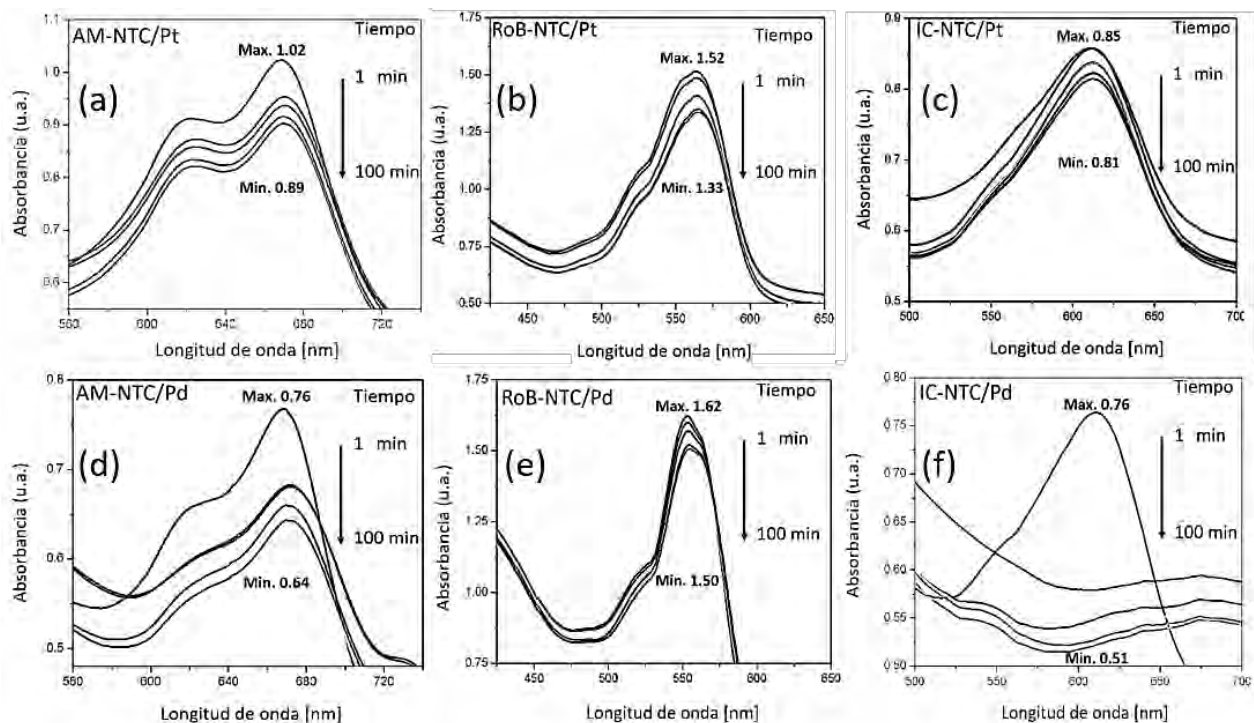


Figura 4.79 Espectros UV-Vis de la degradación de colorantes con NTC/Pt y NTC/Pd: (a-b) AM con Pt y Pd, (c-d) RoB con Pt y Pd y (e-f) IC con Pt y Pd.

A partir de los espectros de UV-Vis presentados en la Figura 4.79, se puede observar que para ningún colorante en contacto con cualquiera de los dos sistemas de NTC/Pt y NTC/Pd, se presenta una degradación total en un tiempo de 100 min, esto puede ser debido a la falta de una previa activación de las NPs por la ausencia de una fuente de luz externa como es la radiación solar. Sin embargo, se debe resaltar que la velocidad de degradación es constante por lo que posiblemente se requieran tiempos de exposición más largos. Por otro lado, mediante una primera evaluación de los espectros se logra apreciar que los NTC/Pd presentaron una excelente degradación del colorante IC a 100 min de contacto. De acuerdo a la literatura, en estos eventos de degradación, los electrones que son emitidos desde la banda de valencia contribuyen a la reducción de los colorantes en varios ciclos hasta que se produce la degradación total del tinte u oxidación del catalizador. Similares resultados han sido demostrados en la literatura donde se han probado este tipo de partículas como catalizadores para la reducción de 4-nitrofenol y metanol [244]. La morfología de las NPs representa un papel importante en la actividad catalítica debido a que ésta es un fenómeno de superficie y por lo tanto, un aumento en el área de superficie activa representará una mayor actividad.

La Tabla 4.3 presenta un resumen de los valores obtenidos para los diferentes colorantes con ambos sistemas. De acuerdo a lo observado, la única remoción que sobrepasa 1/4 de la absorción total, se consiguió con el nanocompuesto de NTC/Pd para el colorante índigo carmín obteniendo un 32.89% de degradación haciéndose imperceptible la banda de absorción característica del colorante y tornándose la muestra de un color azul claro. Por otro lado, los segundos mejores resultados fueron para el mismo sistema en la degradación del azul de metileno alcanzando un valor de 16.6%. Para el resto de los experimentos, todos los valores se mantuvieron por debajo del 13 %. Al hacer una comparación del efecto producido por el Pt y Pd en la degradación de los colorantes, se observa que tanto para el AM, como en la RoB, se presentan mejores resultados por parte de los NTC/Pt, mientras que para el IC, los NTC/Pd son más eficientes.

Tabla 4.3 Condesado de los valores de absorbancia: máximos, mínimos y porcentaje de remoción de los colorantes AM, RoB e IC, empleando NTC con NPs de Pt y Pd.

Compuesto	Azul de metileno	Rodamina B	Índigo Carmín
	<i>Absorbancia Max y Min</i>	<i>Absorbancia Max y Min</i>	<i>Absorbancia Max y Min</i>
NTC/Pt	1.02 - 0.89	1.52 – 1.33	0.85 – 0.81
Remoción Total	12.74%	12.5%	5.13%
NTC/Pd	0.767 – 0.643	1.62 – 1.50	0.76 – 0.51
Remoción Total	16.16%	7.41%	32.89%

Los grados de remoción bajos pueden deberse a la ausencia de agentes promotores de la reacción de degradación, por lo que en un futuro, sería conveniente monitorear los experimentos a tiempos superiores a los 100 min o inclusive adicionando borohidruro de sodio. Por otro lado, es conveniente aplicar el mismo estudio para las NPs bimetálicas, considerando que se componen de los mismos elementos en la superficie con una única diferencia en la composición de su núcleo, por lo tanto se espera un comportamiento similar en la remoción total de los colorantes.

A continuación se presentan los experimentos de catálisis para las NPs bimetálicas en NTC. La Figura 4.80 ilustra los espectros de UV-Vis de la degradación de colorantes empleando NTC decorados con NPs bimetálicas Ag@Pt y Ag@Pd, donde se observa la disminución de la intensidad del SPR característico de cada colorante por efecto de la degradación de los mismos.

El colorante AM presenta una mayor degradación para ambos sistemas bimetálicos, como se aprecia de la Figura 4.80 (a) y (d). Este comportamiento se percibe de una manera acentuada durante los primeros minutos de reacción, posteriormente, la disminución se estabiliza a intervalos constantes de tiempo, manteniéndose durante el lapso de 100 min. No obstante, a este tiempo de reacción no se logra la degradación total de ningún colorante por cualquiera de los dos sistemas. Resultados similares fueron reportados en la literatura para degradación de colorantes donde a pesar del uso de NaBH₄ a diferentes concentraciones, no se logra la totalidad de la degradación [245].

Para el caso de la degradación la RoB, Figura 4.80 (b) y (e). Los espectros no presentan una degradación perceptible, dado que las curvas del SPR se encuentran muy cercanas entre sí, lo que indica un proceso de degradación poco eficiente.

Finalmente, analizando los experimentos correspondientes al colorante IC mostrados en la Figura 4.80 (c) y (f), se aprecia una tendencia similar a la presentada en la RoB, sin embargo, para este caso se logra apreciar una disminución de la absorbancia a un tiempo aproximado a 90 min, indicando una cinética de degradación lenta, sin embargo, se requiere destacar que este comportamiento es constante haciéndose más evidente a un tiempo de 100 min, donde la disminución de su banda SPR se acentúa más. En la tabla 4.4 se presenta un condensado de los resultados obtenidos en la degradación de colorantes, en la cual se logran contrastar los porcentajes de remoción total para ambos sistemas NTC/Ag@Pt y NTC/Ag@Pd. Cabe destacar, que el sistema con una coraza de Pt presentó los mejores resultados de degradación para los 3 colorantes, esto puede tener su explicación en la morfología polinuclear que presentaron las nanopartículas bioreducidas en comparación a una coraza homogénea presentada en las decoraciones que contenían Pd. Ambos sistemas presentaron tamaños de partículas cercanos a los 100 nm, sin embargo, debido a la naturaleza de depositación del Pt sobre los núcleos de plata, de tal modo que forma nanopartículas individuales con tamaños inferiores a los 10 nm pudo marcar una notable diferencia en la degradación final de los colorantes orgánicos.

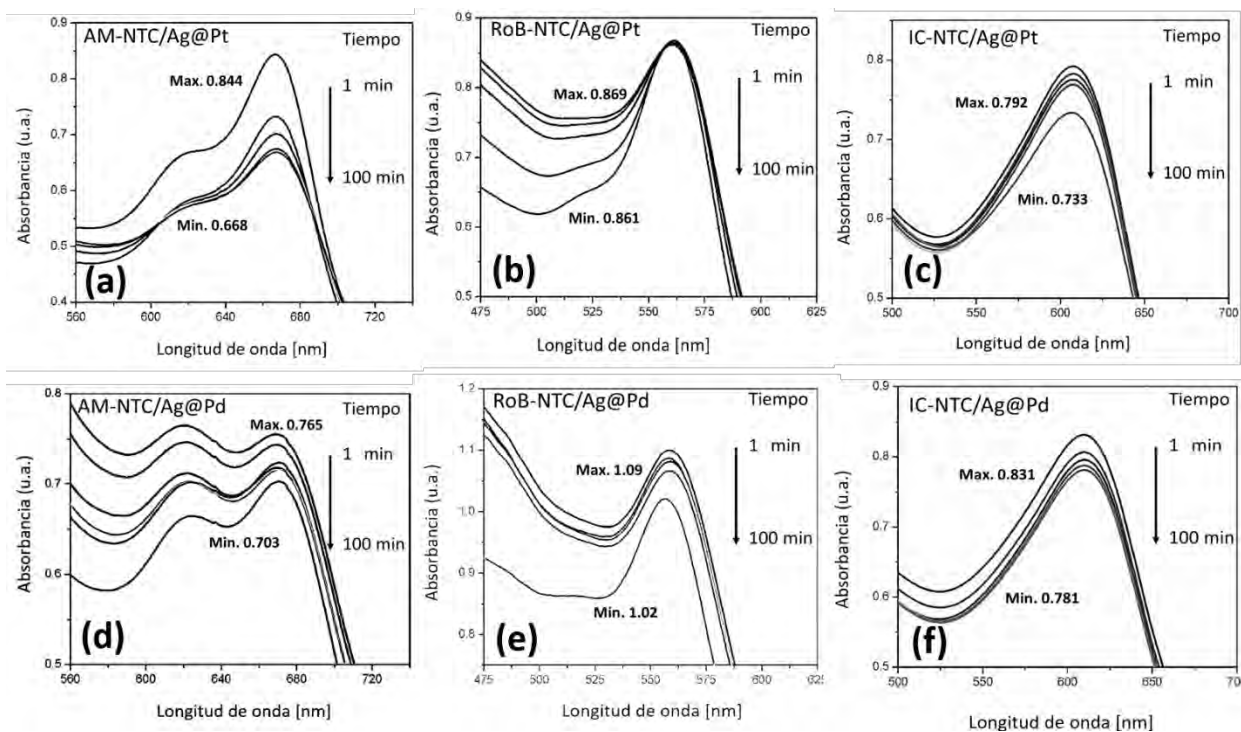


Figura 4.80 Espectros UV-Vis de la degradación de colorantes con NTC/Ag@Pt y NTC/Ag@Pd: (a-b) AM con Pt y Pd, (c-d) RoB con Pt y Pd y (e-f) IC con Pt y Pd.

Tabla 4.4 Condesado de los valores de absorbancia: máximos, mínimos y porcentaje de remoción de los colorantes AM, RoB e IC, empleando NTC con NPs de Ag@Pt y Ag@Pd.

Compuesto	Azul de metileno	Rodamina B	Índigo Carmín
	<i>Absorbancia Max y Min</i>	<i>Absorbancia Max y Min</i>	<i>Absorbancia Max y Min</i>
NTC/Ag@Pt	0.844 – 0.668	0.869 – 0.861	0.792 – 0.733
Remoción Total	20.85%	0.92%	7.45%
NTC/Ag@Pd	0.765 – 0.703	1.09 – 1.02	0.831 – 0.781
Remoción Total	8.11%	1.00%	6.02%

Finalmente, en la Figura 4.81, se presentan los espectros de la degradación de colorantes empleando los nanocompuestos correspondientes a los NTC/Au@Pt y NTC/Au@Pd. En primera instancia se analizaron los experimentos con corazas de Pt presentados en los incisos a-c, las bandas de absorción SPR provenientes del AM, RoB e IC, se manifiestan de una manera similar a las reacciones de remoción anteriormente descritas en las Figuras 4.80 y 4.79. A partir de las imágenes se puede determinar que la degradación de los colorantes es constante durante todo el lapso de reacción (100 min), sin embargo, se denota con una mayor variación en la intensidad durante los primeros minutos. Con respecto a la degradación de la RoB, la variación en la intensidad de los espectros es mínima durante el lapso de 1 a 100 min volviéndose apenas perceptible al comparar la banda inicial y final. Por último, en la degradación del IC se aprecia un cambio notable en intensidad al inicio de la reacción en el lapso de tiempo entre 1-30 min y manteniéndose constante hasta el final del proceso.

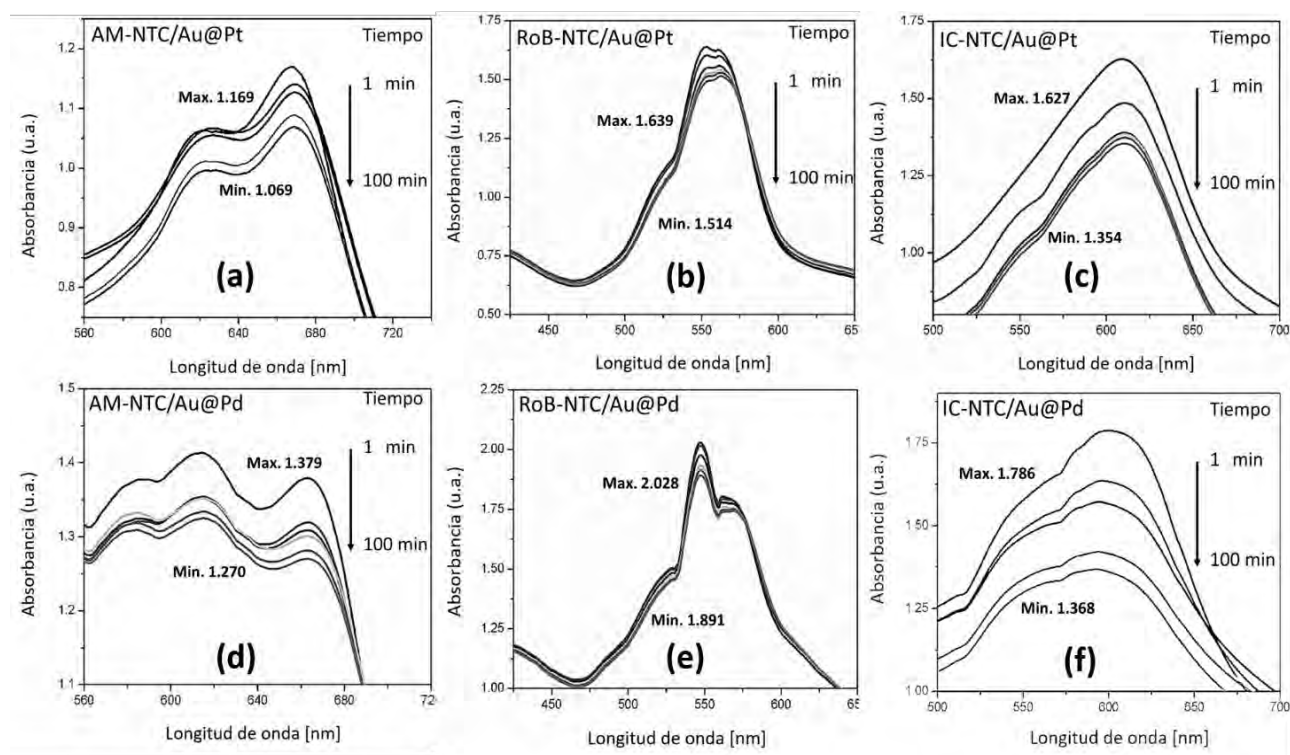


Figura 4.81 Espectros UV-Vis de la degradación de colorantes con NTC/Ag@Pt y NTC/Ag@Pd: (a-b) AM con Pt y Pd, (c-d) RoB con Pt y Pd y (e-f) IC con Pt y Pd.

Continuando con el análisis, ahora de los espectros con las bandas SPR correspondiente a los colorantes degradados con NTC/Au@Pd (Figura 4.81d-f). Se aprecia que los colorantes AM e IC presentan una buena remoción a un lapso de 100 min. No obstante, la banda de la rodamina B, se mantiene estable con poca alteración en su intensidad siendo esto una señal de la baja eficiencia en su degradación, la cual es notoria durante los primeros 10 a 20 min de reacción, transcurrido este tiempo se convierte en un proceso más lento y constante, aunque el porcentaje total es muy bajo. Para este sistema en específico la mayor degradación parece conseguirse cuando el nanocompuesto se aplica al colorante IC en donde en un análisis no muy detallado, se perciben las alteraciones sufridas en su SPR indicando una excelente degradación.

Con el fin de determinar con mayor certeza cuál de los nanocompuestos ofrece los mejores resultados para la degradación de los 3 colorantes, en la Tabla 4.5 se presentan los datos numéricos y porcentuales de la degradación. Los valores más bajos correspondientes para los dos sistemas nanocompuestos se presentan para el colorante RoB presentando una remoción porcentual inferior a 7.63%, seguido por la degradación del azul de metileno con un resultado no mayor a 8.55% para ambos sistemas. Por último, el mejor comportamiento se presentó cuando se degrada el IC, con los valores más elevados, alcanzando un 16.78% para los NTC/Au@Pt y 23.41% para los NTC/Au@Pd.

Tabla 4.5 Condesado de los valores de absorbancia: máximos, mínimos y porcentaje de remoción de los colorantes AM, RoB e IC, empleando NTC con NPs de Au@Pt y Au@Pd.

Compuesto	Azul de metileno	Rodamina B	Índigo Carmín
	<i>Absorbancia Max y Min</i>	<i>Absorbancia Max y Min</i>	<i>Absorbancia Max y Min</i>
NTC/Au@Pt	1.169 - 1.069	1.639 – 1.514	1.627 – 1.354
Remoción Total	8.55%	7.63%	16.78%
NTC/Au@Pd	1.379 – 1.270	2.028 – 1.891	1.786 – 1.368
Remoción Total	7.91%	6.76%	23.41%

En resumen, para todos los sistemas nanocompuestos probados en la degradación de AM, RoB e IC, se aprecia que no se logró una degradación total de los colorantes, sin embargo, el lapso total de tiempo al cual fueron recolectados los datos, sólo fue de 100 min, por lo que se espera que a mayores lapsos se obtengan mejores resultados. Por otro lado, varios aspectos importantes pueden tener un papel primordial con grandes consecuencias en las reacciones de degradación. Entre los principales podemos enumerar en función a su importancia: (1) La forma, tamaño y composición de las NPs, (2) la ausencia de una fuente de energía externa, en este caso pudiendo ser la energía solar, la cual puede tener un efecto benéfico sobre los nanocompuestos al promover estados de alta energía ideales para reacciones de reducción fotocatalítica, (3) La falta de un agente químico promotor de las reacciones de reducción, y finalmente (4) la influencia de los agentes estabilizantes provenientes del extracto de *S. Molle*, que en gran proporción, forman una barrera impidiendo el comportamiento superficial de las NPS y obstruyendo una buena transferencia de electrones en la degradación de los colorantes.

Finalmente, otro factor que pudo haber influido en la relativamente baja degradación de los colorantes, se pueden atribuir, a las bajas concentraciones de NPs depositadas sobre la superficie de los NTC, según las imágenes de MEB observadas en la sección 4.5.1. De esta forma, deberán efectuarse más investigaciones al respecto, considerando estos aspectos, antes de sugerir que estos sistemas sean candidatos para la remoción de sustancias colorantes tóxicas.

CAPITULO V. CONCLUSIONES.

- 1) Mediante un amplio estudio fitoquímico y caracterización del extracto acuoso de la planta “*Schinus Molle* L” se determinó en su composición la presencia de múltiples compuestos orgánicos con propiedades antioxidantes capaces de actuar en diferentes bioprocesos como agentes reductores y estabilizantes. Entre las principales biomoléculas se encuentran los terpenoides y flavonoides. La concentración de los compuestos en la planta depende de la temporada en la cual sea recolectada (mes del año) y su disposición para los múltiples bioprocesos es función de las condiciones experimentales empleadas. Esto último fue determinado mediante la evaluación de la temperatura, tiempo de permanencia y gramos de la planta empleados.
- 2) Se lograron sintetizar semillas monometálicas de plata y oro mediante una ruta verde, las cuales actuaron como núcleos en la obtención de nanopartículas bimetálicas núcleo-coraza, empleando soluciones de sales precursoras AgNO_3 y HAuCl_4 respectivamente y como agente reductor y estabilizante el extracto de *S. Molle*. Por medio de espectroscopía UV-Vis se caracterizaron las muestras; mediante la aparición de bandas de absorción SPR características de estos nanometales comprobando la obtención de nanopartículas. La plata nanométrica mostró dicha banda entre 440-470 nm, mientras que las de oro entre 540 y 570 nm. Los mejores valores fueron obtenidos al emplear relaciones volumétricas EP/SP de 1:1 y 2:1 para una concentración de las sales a 3mM.
- 3) Las características físicas de las nanopartículas, como concentración, forma, tamaño y dispersión se determinaron por MEB y MET. La forma de las nanopartículas de plata, son en su mayoría cuasiesféricas las cuales presentan defectos cristalinos de maclado STP y MTP comunes de este elemento. Mientras que las nanopartículas de oro presentaron diversas morfologías entre las cuales destacan las poliédricas, cuasiesféricas y triangulares presentando un 49% de icosaedros. El extracto de *S. Molle* mostró excelentes resultados en la síntesis y estabilización de las NPs obteniendo productos durante los primeros 5 min de reacción y

manteniéndolos estables por más de 6 meses. Además, se obtuvo una gran concentración de nanopartículas con una excelente dispersión entre ellas. Los rangos de tamaño de las nanopartículas de plata fueron de 5-40 nm, mientras que para las nanopartículas de oro fue de 20-70 nm. La naturaleza cristalina de los precipitados fue corroborada por DRX, obteniendo y contrastando la medición de las distancias interplanares con las tarjetas de indexación correspondientes, la suma de todos los resultados estuvieron en total acuerdo entre los mismos.

- 4) Los núcleos monometálicos de Ag y Au fueron adecuadamente empleados en la síntesis de nanopartículas núcleo-coraza al adicionar las sales secundarias de H_6PtCl_4 y K_2PdCl_4 a diversas concentraciones. Lo anterior, sin una segunda adición del extracto de *S. Molle*. Por medio de espectroscopia UV-Vis se determinó la formación de la coraza mediante la desaparición de los SPR característicos de los núcleos, debido a una modificación de sus propiedades ópticas por el recubrimiento, acentuándose este fenómeno a mayores concentraciones de la SP secundaria. La concentración, tamaño y forma de las nanopartículas fue evaluado por MEB y MET. Se determinó que el tamaño final de las NPs bimetálicas depende del tamaño inicial y concentración de núcleos a recubrir, por lo que las partículas con núcleos de Ag presentaron menores tamaños en comparación a los de Au. Para ambos sistemas se obtuvieron NPs núcleo-coraza. Sin embargo, el Pt formo corazas con una naturaleza de depositación polinuclear y un crecimiento preferencial sobre los sitios más activos (defectos de maclado) para todos los sistemas sintetizados. Mientras que el Pd formo corazas con mayor grado de homogeneidad en todo los sistemas. Mediante DRX se identificó la naturaleza cristalina predominante de las NPs correspondiendo a los planos cristalinos fcc del Pt y Pd para cada caso correspondiente. Debido a lo anterior se puede decir que se encontraron las relaciones volumétricas y concentraciones, para formar partículas bimetálicas núcleo-coraza de diferentes metales de transición.

- 5) La metodología experimental para la obtención de nanopartículas monometálicas y bimetálicas fue empleada eficientemente en la decoración de NTC, logrando obtener los siguientes nanocompuestos: NTC/Pt, NTC/Pd, NTC/Ag@Pt, NTC/Ag@Pd, NTC/Au@Pt y NTC/Au@Pd. El tamaño de partícula, morfología y su distribución sobre las paredes de los NT, fueron determinados por MEB y MET. A partir de los resultados se determinó que la

decoración de NTC para cada uno de los sistemas metálicos fue idóneo, debido a la presencia de una buena densidad y distribución de nanopartículas en contacto con la superficie de los NTC. Por otro lado, solo una pequeña cantidad de nanopartículas nuclearon fuera de la periferia de los nanotubos, manteniendo contacto con los mismos mediante los agentes estabilizantes provenientes del extracto de *S. Molle*. Así mismo, se determinó que el tamaño promedio de partícula y su morfología en comparación a los sistemas sin decorar es muy similar, indicando la excelente reproducibilidad de los experimentos tomando en cuenta la alta dificultad debido a que es un método totalmente ecológico.

- 6) A partir de los análisis realizados al extracto de *S. Molle* por la técnica de FT-IR para establecer los grupos funcionales, se sugieren los compuestos provenientes de la planta atribuidos a la bioreducción y estabilización de las nanopartículas monometálicas: Au, Ag y bimetálicas: Ag@Pt, Ag@Pd, Au@Pt y Au@Pd. Lo anterior se realizó por medio de una amplia investigación bibliográfica acerca de la química del *S. Molle*, determinando los compuestos orgánicos de mayor concentración presentes en esta planta siendo básicamente un 95.67% de monoterpenos entre los que destacan α -Felandreno 35.86%, β -Felandreno 29.3%, β -pineno 15.68% y α -pineno 5,22%, sugiriendo que estos elementos son los responsables de la bioreducción de las sales metálicas logrando proponer su posible mecanismo de reacción a partir de su funcionalización, mientras que las proteínas presentes en el extracto forman parte de los agentes estabilizantes.

- 7) Finalmente, se demostró que los NTC decorados con NPs monometálicas y bimetálicas, pueden degradar los colorantes AM, RoB e IC, obteniendo los mejores resultados con los sistemas monometálicos, esto es debido a que presentan los menores tamaños y mayores densidades de partículas sobre los NTC, teniendo un proceso lento y un grado de remoción variable para todos los sistemas. Debido a lo anterior se propone para trabajo futuro la optimización del proceso de síntesis enfocado a la homogeneidad de tamaño con el propósito principal de obtener el menor valor posible. Además, con la intención de mantener la totalidad del proceso en una ruta verde se propone la implementación de una fuente de energía lumínica para evaluar su influencia en la velocidad de remoción para los colorantes en cuestión.

TRABAJO FUTURO

De los resultados de esta investigación y a partir de las conclusiones que de ésta se derivan, se propone el siguiente trabajo futuro:

- 1) La optimización del proceso de síntesis enfocado a la homogeneidad de tamaño de partícula con la finalidad de obtener el menor valor posible.
- 2) Mejorar la selectividad de las NPs en la decoración de NTC con el propósito de evitar la nucleación de las mismas fuera de la superficie de los nanotubos.
- 3) Con la intención de mantener la totalidad del proceso en una ruta verde, se sugiere someter a la exposición de la luz solar las NPs bimetálicas en todas sus configuraciones, para evaluar su influencia en la velocidad de remoción para los colorantes en cuestión.
- 4) Evaluar las NPs mediante técnicas electroquímicas en diferentes procesos redox, así como determinar su vida útil y eficiencia como catalizadores.
- 5) Confirmar el posible mecanismo de síntesis mediante la implementación de una reducción química empleando los compuestos: α -Felandreno y β -Felandreno, los cuales pueden ser obtenidos en su estado puro de manera comercial.
- 6) Publicar 2 artículos de los resultados derivados de la investigación en una revista internacional indexada (JCR).

REFERENCIAS.

- [1]. Imtiyaz Hussain, NB Singh, Ajey Singh, Himani Singh y SC Singh. Green synthesis of nanoparticles and its potential application. *Biotechnology Letters*,38(4), 545-560. 2016.
- [2]. Mallikarjuna N Nadagouda y Rajender S Varma. A greener synthesis of core (Fe, Cu)-shell (Au, Pt, Pd, and Ag) nanocrystals using aqueous vitamin C. *Crystal Growth and Design*,7(12), 2582-2587. 2007.
- [3]. Weichun Ye, Jing Yu, Yaxin Zhou, Daqiang Gao, Daoai Wang, Chunming Wang y Desheng Xue. Green synthesis of Pt–Au dendrimer-like nanoparticles supported on polydopamine-functionalized graphene and their high performance toward 4-nitrophenol reduction. *Applied Catalysis B: Environmental*,181(371-378). 2016.
- [4]. Tao Fu, Jun Fang, Chunsheng Wang y Jinbao Zhao. Hollow porous nanoparticles with Pt skin on a Ag–Pt alloy structure as a highly active electrocatalyst for the oxygen reduction reaction. *Journal of Materials Chemistry A*,4(22), 8803-8811. 2016.
- [5]. Peter Strasser, Shirlaine Koh, Toyli Anniyev, Jeff Greeley, Karren More, Chengfei Yu, Zengcai Liu, Sarp Kaya, Dennis Nordlund y Hirohito Ogasawara. Lattice-strain control of the activity in dealloyed core–shell fuel cell catalysts. *Nature chemistry*,2(6), 454. 2010.
- [6]. Selim Alayoglu, Anand U Nilekar, Manos Mavrikakis y Bryan Eichhorn. Ru–Pt core–shell nanoparticles for preferential oxidation of carbon monoxide in hydrogen. *Nature Materials*,7(4), 333. 2008.
- [7]. Ali A Alshatwi, Jegan Athinarayanan y Vaiyapuri Subbarayan Periasamy. Green synthesis of bimetallic Au@ Pt nanostructures and their application for proliferation inhibition and apoptosis induction in human cervical cancer cell. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*,26(3), 148. 2015.
- [8]. Amit Kumar Mittal, Yusuf Chisti y Uttam Chand Banerjee. Synthesis of metallic nanoparticles using plant extracts. *Biotechnology advances*,31(2), 346-356. 2013.
- [9]. Zihao Zhen, Zhongqing Jiang, Xiaoning Tian, Lingshan Zhou, Binglu Deng, Bohong Chen y Zhong-Jie Jiang. Core@ shell structured Co–CoO@ NC nanoparticles supported on nitrogen doped carbon with high catalytic activity for oxygen reduction reaction. *RSC Advances*,8(26), 14462-14472. 2018.

- [10]. Lingshan Zhou, Binglu Deng, Zhongqing Jiang y Zhong-Jie Jiang. Shell thickness controlled core-shell Fe₃O₄@CoO nanocrystals as efficient bifunctional catalysts for the oxygen reduction and evolution reactions. *Chemical Communications*,55(4), 525-528. 2019.
- [11]. J Yang, Jim Yang Lee, LX Chen y Heng-Phon Too. A Phase-Transfer Identification of Core-Shell Structures in Ag-Pt Nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry B*,109(12), 5468-5472. 2005.
- [12]. Ying Ma, Xiaoyong Wu y Gaoke Zhang. Core-shell Ag@Pt nanoparticles supported on sepiolite nanofibers for the catalytic reduction of nitrophenols in water: Enhanced catalytic performance and DFT study. *Applied Catalysis B: Environmental*,205(262-270. 2017.
- [13]. James E Hutchison. Greener nanoscience: a proactive approach to advancing applications and reducing implications of nanotechnology. *ACS nano*, 2(3), 395-402. 2008.
- [14]. Masumeh Noruzi. Biosynthesis of gold nanoparticles using plant extracts. *Bioprocess and biosystems engineering*,38(1), 1-14. 2015.
- [15]. Thomas Nesakumar Jebakumar Immanuel Edison, Yong Rok Lee y Mathur Gopalakrishnan Sethuraman. Green synthesis of silver nanoparticles using Terminalia cuneata and its catalytic action in reduction of direct yellow-12 dye. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*,161(122-129. 2016.
- [16]. G Sathishkumar, Pradeep K Jha, V Vignesh, C Rajkuberan, M Jeyaraj, M Selvakumar, Rakhi Jha y S Sivaramakrishnan. Cannonball fruit (Couroupita guianensis, Aubl.) extract mediated synthesis of gold nanoparticles and evaluation of its antioxidant activity. *Journal of Molecular Liquids*,215(229-236. 2016.
- [17]. Veerasamy Ravichandran, Sethu Vasanthi, Sivadasan Shalini, Syed Adnan Ali Shah y Rajak Harish. Green synthesis of silver nanoparticles using Atrocarpus altilis leaf extract and the study of their antimicrobial and antioxidant activity. *Materials Letters*,180(264-267. 2016.
- [18]. El Akrem Hayouni, Imed Chraief, Manaf Abedrabba, Marielle Bouix, Jean-Yves Leveau, Hammami Mohammed y Moktar Hamdi. Tunisian Salvia officinalis L. and Schinus molle L. essential oils: Their chemical compositions and their preservative effects against Salmonella inoculated in minced beef meat. *International journal of food microbiology*,125(3), 242-251. 2008.

- [19]. Dasheng Leow, Shishi Lin, Santhosh Kumar Chittimalla, Xiao Fu y Choon-Hong Tan. Enantioselective protonation catalyzed by a chiral bicyclic guanidine derivative. *Angewandte Chemie*,120(30), 5723-5727. 2008.
- [20]. Kaushik N Thakkar, Snehit S Mhatre y Rasesh Y Parikh. Biological synthesis of metallic nanoparticles. *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine*,6(2), 257-262. 2010.
- [21]. John E Thomas y Michael E Gehm. Gases de Fermi atrapados ópticamente. *Investigación y ciencia*,37. 2005.
- [22]. K-H Su, Q-H Wei, X Zhang, JJ Mock, David R Smith y S Schultz. Interparticle coupling effects on plasmon resonances of nanogold particles. *Nano letters*,3(8), 1087-1090. 2003.
- [23]. Rodrigo Alonso Esparza Muñoz. “Estudio de Materiales Nanoestructurados para su Aplicación en una Celda de Combustible del tipo PEM”. *UMSNH-IIMM*,174. 2007.
- [24]. M. Monge. Nanopartículas de plata: métodos de síntesis en disolución y propiedades bactericidas. *An. Quím*, 105(1), 33-41. 2009.
- [25]. Rongchao Jin. Atomically precise metal nanoclusters: stable sizes and optical properties. *Nanoscale*,7(5), 1549-1565. 2015.
- [26]. Prashant V Kamat. Photophysical, photochemical and photocatalytic aspects of metal nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry B*,106(32), 7729-7744. 2002.
- [27]. Cristina Díaz Oliva. Catálisis. *Facultad de Ciencias-Universidad Autónoma de Madrid*,26. 2010.
- [28]. Mario German Friederici Muñoz y Inmaculada Angurell Purroy. Nanopartículas de Au y Pd: Síntesis, funcionalización y aplicaciones catalíticas. 2013.
- [29]. Vivek Polshettiwar y Rajender S Varma. Green chemistry by nano-catalysis. *Green Chemistry*,12(5), 743-754. 2010.
- [30]. Suljo Linic, Phillip Christopher y David B. Ingram. Plasmonic-metal nanostructures for efficient conversion of solar to chemical energy. *Nature Materials*,10(911). 2011.
- [31]. Jiuqing Wen, Xin Li, Wei Liu, Yueping Fang, Jun Xie y Yuehua Xu. Photocatalysis fundamentals and surface modification of TiO₂ nanomaterials. *Chinese Journal of Catalysis*,36(12), 2049-2070. 2015.

- [32]. Xin Li, Jiaguo Yu, Jingxiang Low, Yueping Fang, Jing Xiao y Xiaobo Chen. Engineering heterogeneous semiconductors for solar water splitting. *Journal of Materials Chemistry A*,3(6), 2485-2534. 2015.
- [33]. Stefan Sepeur. Nanotechnology: technical basics and applications. 2008.
- [34]. Marc A Meyers, A Mishra y David J Benson. Mechanical properties of nanocrystalline materials. *Progress in Materials Science*,51(4), 427-556. 2006.
- [35]. Priyabrata Mukherjee, Absar Ahmad, Deendayal Mandal, Satyajyoti Senapati, Sudhakar R Sainkar, Mohammad I Khan, Renu Parishcha, PV Ajaykumar, Mansoor Alam y Rajiv Kumar. Fungus-mediated synthesis of silver nanoparticles and their immobilization in the mycelial matrix: a novel biological approach to nanoparticle synthesis. *Nano letters*,1(10), 515-519. 2001.
- [36]. Miguel Monge. Nanopartículas de plata: métodos de síntesis en disolución y propiedades bactericidas. *An. Quím*,105(1), 33Γ41. 2009.
- [37]. MARIA GUADALUPE IZAGUIRRE LOPEZ. *Obtención de Nanopartículas de Ag, Mediante dos Diferentes Métodos Químicos*. 2012.
- [38]. Felix Franks. Biophysics and biochemistry at low temperatures. 1985.
- [39]. MARIA DEL CARMEN GUTIERREZ MENDEZ. *Modelación Numérica de la Precipitación de Hierro en Aleaciones Cu-Fe*. 2009.
- [40]. Alfonso J Viudez Navarro. Síntesis, caracterización y ensamblaje de nanopartículas de oro protegidas por monocapas moleculares. 2011.
- [41]. Thanh-Dinh Nguyen y Trong-On Do. Size-and shape-controlled synthesis of monodisperse metal oxide and mixed oxide nanocrystals. 2011.
- [42]. Victor K LaMer y Robert H Dinegar. Theory, production and mechanism of formation of monodispersed hydrosols. *Journal of the American Chemical Society*,72(11), 4847-4854. 1950.
- [43]. Mario German Friederici Muñoz. Nanopartículas de Au y Pd: síntesis, funcionalización y aplicaciones catalíticas. 2013.
- [44]. Donald H Napper. Polymeric stabilization of colloidal dispersions. 1983.
- [45]. Douglas Hugh Everett. Colloid science. 1973.
- [46]. Richard E Dickerson. Principios de química. 1993.

- [47]. Shakeel Ahmed, Mudasir Ahmad, Babu Lal Swami y Saiqa Ikram. A review on plants extract mediated synthesis of silver nanoparticles for antimicrobial applications: A green expertise. *Journal of advanced research*,7(1), 17-28. 2016.
- [48]. Shelly Sinha, Ieshita Pan, Pompee Chanda y Sukanta K Sen. Nanoparticles fabrication using ambient biological resources. *J Appl Biosci*,19(1113-1130). 2009.
- [49]. S Rajesh, D Patric Raja, JM Rathi y K Sahayaraj. Biosynthesis of Ag nanoparticles using *Ulva fasciata* (Delile) ethyl acetate extract and its activity against *Xanthomonas campestris* pv. *Malvacearum*. 2012.
- [50]. G Singaravelu, JS Arockiamary, V Ganesh Kumar y K Govindaraju. A novel extracellular synthesis of monodisperse gold nanoparticles using marine alga, *Sargassum wightii* Greville. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*,57(1), 97-101. 2007.
- [51]. Humberto H Lara, Nilda V Ayala-Nuñez, Liliana Ixtepan-Turrent y Cristina Rodriguez-Padilla. Mode of antiviral action of silver nanoparticles against HIV-1. *J nanobiotechnology*,8(1), 1-8. 2010.
- [52]. G Geoprincy, BN Vidhya Srri, U Poonguzhali, N Nagendra Gandhi y S Renganathan. A review on green synthesis of silver nanoparticles. *Asian Journal of Pharmaceutical and clinical research*,6(1), 8-12. 2013.
- [53]. Kathiresan Kandasamy, Nabeel M Alikunhi, Gayathridevi Manickaswami, Asmathunisha Nabikhan y Gopalakrishnan Ayyavu. Synthesis of silver nanoparticles by coastal plant *Prosopis chilensis* (L.) and their efficacy in controlling vibriosis in shrimp *Penaeus monodon*. *Applied Nanoscience*,3(1), 65-73. 2013.
- [54]. JG Parsons, JR Peralta-Videa y JL Gardea-Torresdey. Use of plants in biotechnology: synthesis of metal nanoparticles by inactivated plant tissues, plant extracts, and living plants. *Developments in Environmental Science*,5(463-485). 2007.
- [55]. D MubarakAli, N Thajuddin, K Jeganathan y M Gunasekaran. Plant extract mediated synthesis of silver and gold nanoparticles and its antibacterial activity against clinically isolated pathogens. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*,85(2), 360-365. 2011.
- [56]. Vaseeharan Baskaralingam, Clara Gunapoorani Sargunar, Yong Chin Lin y Jiann Chu Chen. Green synthesis of silver nanoparticles through *Calotropis gigantea* leaf extracts and evaluation of antibacterial activity against *Vibrio alginolyticus*. *Nanotechnology development*,2(1), e3. 2012.

- [57]. Gurpreet Singh Dhillon, Satinder Kaur Brar, Surinder Kaur y Mausam Verma. Green approach for nanoparticle biosynthesis by fungi: current trends and applications. *Critical reviews in biotechnology*,32(1), 49-73. 2012.
- [58]. Xiangqian Li, Huizhong Xu, Zhe-Sheng Chen y Guofang Chen. Biosynthesis of nanoparticles by microorganisms and their applications. *Journal of Nanomaterials*,2011(2011).
- [59]. Vineet Kumar y Sudesh Kumar Yadav. Plant-mediated synthesis of silver and gold nanoparticles and their applications. *Journal of chemical Technology and Biotechnology*,84(2), 151-157. 2009.
- [60]. Ganesh Dattatraya Saratale, Rijuta Ganesh Saratale, Giovanni Benelli, Gopalakrishnan Kumar, Arivalagan Pugazhendhi, Dong-Su Kim y Han-Seung Shin. Anti-diabetic potential of silver nanoparticles synthesized with *Argyrea nervosa* leaf extract high synergistic antibacterial activity with standard antibiotics against foodborne bacteria. *Journal of Cluster Science*,28(3), 1709-1727. 2017.
- [61]. Rijuta G Saratale, Han Seung Shin, Gopalakrishnan Kumar, Giovanni Benelli, Dong-Su Kim y Ganesh D Saratale. Exploiting antidiabetic activity of silver nanoparticles synthesized using *Punica granatum* leaves and anticancer potential against human liver cancer cells (HepG2). *Artificial cells, nanomedicine, and biotechnology*,46(1), 211-222. 2018.
- [62]. K Murugan, A Jaganathan, D Dinesh, U Suresh, R Rajaganesh, B Chandramohan, J Subramaniam, M Paulpandi, C Vadivalagan y L Wang. Synthesis of nanoparticles using chitosan from crab shells: implications for control of malaria mosquito vectors and impact on non-target organisms in the aquatic environment. *Ecotoxicol Environ Saf*,132(318-328). 2016.
- [63]. Gérard Eddy Jai Poinern, Peter Chapman, Xuan Le y Derek Fawcett. Green biosynthesis of gold nanometre scale plates using the leaf extracts from an indigenous Australian plant *Eucalyptus macrocarpa*. *Gold Bulletin*,46(3), 165-173. 2013.
- [64]. S Prathap Chandran, Minakshi Chaudhary, Renu Pasricha, Absar Ahmad y Murali Sastry. Synthesis of gold nanotriangles and silver nanoparticles using *Aloevera* plant extract. *Biotechnology Progress*,22(2), 577-583. 2006.

- [65]. Jae Yong Song, Eun-Yeong Kwon y Beom Soo Kim. Biological synthesis of platinum nanoparticles using Diopyros kaki leaf extract. *Bioprocess and biosystems engineering*,33(1), 159. 2010.
- [66]. R Lakshmipathy, B Palakshi Reddy, NC Sarada, K Chidambaram y Sk Khadeer Pasha. Watermelon rind-mediated green synthesis of noble palladium nanoparticles: catalytic application. *Applied Nanoscience*,5(2), 223-228. 2015.
- [67]. Ardeshir Khazaei, Marzieh Khazaei y Sadegh Rahmati. A green method for the synthesis of gelatin/pectin stabilized palladium nano-particles as efficient heterogeneous catalyst for solvent-free Mizoroki–Heck reaction. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*,398(241-247). 2015.
- [68]. S Yallappa, J Manjanna y BL Dhananjaya. Phytosynthesis of stable Au, Ag and Au–Ag alloy nanoparticles using J. sambac leaves extract, and their enhanced antimicrobial activity in presence of organic antimicrobials. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*,137(236-243). 2015.
- [69]. Shiv Shankar, Lily Jaiswal, RSL Aparna y RGSV Prasad. Synthesis, characterization, in vitro biocompatibility, and antimicrobial activity of gold, silver and gold silver alloy nanoparticles prepared from Lansium domesticum fruit peel extract. *Materials Letters*,137(75-78). 2014.
- [70]. PeiPei Gan y SamFongYau Li. Potential of plant as a biological factory to synthesize gold and silver nanoparticles and their applications. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*,11(2), 169-206. 2012.
- [71]. A Ahmad, P Mukherjee, S Senapati, D Mandal, MI Khan, R Kumar y M Sastry. **Colloids Surfaces, B: Biointerfaces**. *Extracellular biosynthesis of silver nanoparticles using the fungus Fusarium oxysporum*,27(2003).
- [72]. J Kasthuri, S Veerapandian y N Rajendiran. Biological synthesis of silver and gold nanoparticles using apiin as reducing agent. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*,68(1), 55-60. 2009.
- [73]. S. Shiv Shankar, Absar Ahmad, Renu Pasricha y Murali Sastry. Bioreduction of chloroaurate ions by geranium leaves and its endophytic fungus yields gold nanoparticles of different shapes. *Journal of Materials Chemistry*,13(7), 1822-1826. 2003.

- [74]. Ashwani Kumar Singh, Mahe Talat, DP Singh y ON Srivastava. Biosynthesis of gold and silver nanoparticles by natural precursor clove and their functionalization with amine group. *Journal of Nanoparticle Research*,12(5), 1667-1675. 2010.
- [75]. Sudipa Panigrahi, Subrata Kundu, Sujit Ghosh, Sudip Nath y Tarasankar Pal. General method of synthesis for metal nanoparticles. *Journal of Nanoparticle Research*,6(4), 411-414. 2004.
- [76]. Shibani Basu, Priyankar Maji y Jhuma Ganguly. Rapid green synthesis of silver nanoparticles by aqueous extract of seeds of *Nyctanthes arbor-tristis*. *Applied Nanoscience*,6(1), 1-5. 2016.
- [77]. L Clem Gruen. Interaction of amino acids with silver (I) ions. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-Protein Structure*,386(1), 270-274. 1975.
- [78]. Saikat Mandal, PR Selvakannan, Sumant Phadtare, Renu Pasricha y Murali Sastry. Synthesis of a stable gold hydrosol by the reduction of chloroaurate ions by the amino acid, aspartic acid. *Journal of Chemical Sciences*,114(5), 513-520. 2002.
- [79]. Yen Nee Tan, Kwai Han Lee y Xiaodi Su. Study of single-stranded DNA binding protein–nucleic acids interactions using unmodified gold nanoparticles and its application for detection of single nucleotide polymorphisms. *Analytical chemistry*,83(11), 4251-4257. 2011.
- [80]. AMY K. KATZ AND CHARLES W. BOCK JENNY P. GLUSKER. METAL IONS IN BIOLOGICAL SYSTEMS. *The Rigaku Journal*,16(2), 8-16.
- [81]. VV Makarov, AJ Love, OV Sinitsyna, SS Makarova, IV Yaminsky, ME Taliansky y NO Kalinina. “Green” nanotechnologies: synthesis of metal nanoparticles using plants. *Acta Naturae (англоязычная версия)*,6(1 (20)), 2014.
- [82]. Parth Malik, Ravi Shankar, Vibhuti Malik, Nitin Sharma y Tapan Kumar Mukherjee. Green chemistry based benign routes for nanoparticle synthesis. *Journal of Nanoparticles*,2014(2014).
- [83]. J. Luis López Miranda. Síntesis Verde Y Caracterización De Nanopartículas Mono Y Bimetálicas De Plata Y Oro Para Aplicaciones Catalíticas y Antibacteriales. 47. 2017.
- [84]. Jagpreet Singh, Tanushree Dutta, Ki-Hyun Kim, Mohit Rawat, Pallabi Samddar y Pawan Kumar. 'Green' synthesis of metals and their oxide nanoparticles: applications for environmental remediation. *Journal of nanobiotechnology*,16(1), 84-84. 2018.

- [85]. Ramesh Kumar Petla, Singaravelu Vivekanandhan, Manjusri Misra, Amar Kumar Mohanty y Nallani Satyanarayana. Soybean (*Glycine max*) leaf extract based green synthesis of palladium nanoparticles. *J Biomater Nanobiotechnol*,3(1), 14-19. 2012.
- [86]. Guowu Zhan, Jiale Huang, Liqin Lin, Wenshuang Lin, Kamana Emmanuel y Qingbiao Li. Synthesis of gold nanoparticles by *Cacumen Platycladi* leaf extract and its simulated solution: toward the plant-mediated biosynthetic mechanism. *Journal of Nanoparticle Research*,13(10), 4957. 2011.
- [87]. Qixin Zhou, Meishuang Zhou, Qionxia Li, Ran Wang, Yunzhi Fu y Tifeng Jiao. Facile biosynthesis and grown mechanism of gold nanoparticles in *pueraria lobata* extract. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*,567(69-75). 2019.
- [88]. Monaliben Shah, Derek Fawcett, Shashi Sharma, Suraj Tripathy y G errard Poinern. Green synthesis of metallic nanoparticles via biological entities. *Materials*,8(11), 7278-7308. 2015.
- [89]. PR Selvakannan, Saikat Mandal, Sumant Phadtare, Anand Gole, Renu Pasricha, SD Adyanthaya y Murali Sastry. Water-dispersible tryptophan-protected gold nanoparticles prepared by the spontaneous reduction of aqueous chloroaurate ions by the amino acid. *Journal of colloid and interface science*,269(1), 97-102. 2004.
- [90]. RL Willett, KW Baldwin, KW West y LN Pfeiffer. Differential adhesion of amino acids to inorganic surfaces. *Proceedings of the National Academy of Sciences*,102(22), 7817-7822. 2005.
- [91]. Pei Pei Gan y Sam Fong Yau Li. Potential of plant as a biological factory to synthesize gold and silver nanoparticles and their applications. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*,11(2), 169-206. 2012.
- [92]. GS Ghodake, NG Deshpande, YP Lee y ES Jin. Pear fruit extract-assisted room-temperature biosynthesis of gold nanoplates. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*,75(2), 584-589. 2010.
- [93]. Veronica Armendariz, Isaac Herrera, Miguel Jose-yacaman, Horacio Troiani, Patricia Santiago y Jorge L Gardea-Torresdey. Size controlled gold nanoparticle formation by *Avena sativa* biomass: use of plants in nanobiotechnology. *Journal of Nanoparticle Research*,6(4), 377-382. 2004.

- [94]. Muthuswamy Sathishkumar, Krishnamurthy Sneha y Yeoung-Sang Yun. Immobilization of silver nanoparticles synthesized using Curcuma longa tuber powder and extract on cotton cloth for bactericidal activity. *Bioresource technology*,101(20), 7958-7965. 2010.
- [95]. Ashok Bankar, Bhagyashree Joshi, Ameeta Ravi Kumar y Smita Zinjarde. Banana peel extract mediated synthesis of gold nanoparticles. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*,80(1), 45-50. 2010.
- [96]. Audra I Lukman, Bin Gong, Christopher E Marjo, Ute Roessner y Andrew T Harris. Facile synthesis, stabilization, and anti-bacterial performance of discrete Ag nanoparticles using Medicago sativa seed exudates. *Journal of colloid and interface science*,353(2), 433-444. 2011.
- [97]. Liqin Lin, Wenta Wang, Jiale Huang, Qingbiao Li, Daohua Sun, Xin Yang, Huixuan Wang, Ning He y Yuanpeng Wang. Nature factory of silver nanowires: Plant-mediated synthesis using broth of Cassia fistula leaf. *Chemical Engineering Journal*,162(2), 852-858. 2010.
- [98]. Diana Cruz, Pedro L Falé, Ana Mourato, Pedro D Vaz, M Luisa Serralheiro y Ana Rosa L Lino. Preparation and physicochemical characterization of Ag nanoparticles biosynthesized by Lippia citriodora (Lemon Verbena). *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*,81(1), 67-73. 2010.
- [99]. Richard Haverkamp y Aaron Marshall. The mechanism of metal nanoparticle formation in plants: Limits on accumulation. 2009.
- [100]. Naheed Ahmad y Seema Sharma. Green synthesis of silver nanoparticles using extracts of Ananas comosus. *Green and Sustainable Chemistry*,2(04), 141. 2012.
- [101]. Amarendra Dhar Dwivedi y Krishna Gopal. Biosynthesis of silver and gold nanoparticles using Chenopodium album leaf extract. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*,369(1), 27-33. 2010.
- [102]. T. C. Prathna, N. Chandrasekaran, Ashok M. Raichur y Amitava Mukherjee. Kinetic evolution studies of silver nanoparticles in a bio-based green synthesis process. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*,377(1), 212-216. 2011.
- [103]. Jiale Huang, Qingbiao Li, Daohua Sun, Yinghua Lu, Yuanbo Su, Xin Yang, Huixuan Wang, Yuanpeng Wang, Wenyao Shao, Ning He, Jinqing Hong y Cuixue Chen. Biosynthesis of silver and gold nanoparticles by novel sundried Cinnamomum camphora leaf. *Nanotechnology*,18(10), 105104. 2007.

- [104]. Kannan Badri Narayanan y Natarajan Sakthivel. Phytosynthesis of gold nanoparticles using leaf extract of *Coleus amboinicus* Lour. *Materials Characterization*,61(11), 1232-1238. 2010.
- [105]. Adriana Zaleska-Medynska, Martyna Marchelek, Magdalena Diak y Ewelina Grabowska. Noble metal-based bimetallic nanoparticles: the effect of the structure on the optical, catalytic and photocatalytic properties. *Advances in colloid and interface science*,229(80-107). 2016.
- [106]. W. R. Tyson y W. A. Miller. Surface free energies of solid metals: Estimation from liquid surface tension measurements. *Surface Science*,62(1), 267-276. 1977.
- [107]. Yu-Lin Min, Yong Wan, Rong Liu y Shu-Hong Yu. Novel hollow sub-microspheres with movable Au nanoparticles and excessive Pt nanoparticles in core and silica as shell. *Materials Chemistry and Physics*,111(2), 364-367. 2008.
- [108]. David R Lide. CRC handbook of chemistry and physics. 2004.
- [109]. Pierre Braunstein, Luis A Oro y Paul R Raithby. Metal clusters in chemistry. 1999.
- [110]. Günter Schmid. Clusters and colloids: from theory to applications. 2008.
- [111]. Helmut Bönnemann y Ryan M Richards. Nanoscopic metal particles– synthetic methods and potential applications. *European Journal of Inorganic Chemistry*,2001(10), 2455-2480. 2001.
- [112]. Murielle A Watzky y Richard G Finke. Transition metal nanocluster formation kinetic and mechanistic studies. A new mechanism when hydrogen is the reductant: slow, continuous nucleation and fast autocatalytic surface growth. *Journal of the American Chemical Society*,119(43), 10382-10400. 1997.
- [113]. John Turkevich y Gwan Kim. Palladium: preparation and catalytic properties of particles of uniform size. *Science*,169(3948), 873-879. 1970.
- [114]. Clemens Burda, Xiaobo Chen, Radha Narayanan y Mostafa A El-Sayed. Chemistry and properties of nanocrystals of different shapes. *Chemical reviews*,105(4), 1025-1102. 2005.
- [115]. Dan V Goia y Egon Matijević. Preparation of monodispersed metal particles. *New Journal of Chemistry*,22(11), 1203-1215. 1998.
- [116]. Arnim Henglein y Michael Giersig. Radiolytic formation of colloidal tin and tin-gold particles in aqueous solution. *The Journal of Physical Chemistry*,98(28), 6931-6935. 1994.

- [117]. Dominique Richard, John W Couves y John M Thomas. Structural and electronic properties of finely-divided supported Pt-group metals and bimetals. *Faraday Discussions*,92(109-119). 1991.
- [118]. Michael Faraday. X. The Bakerian Lecture.—Experimental relations of gold (and other metals) to light. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*,147), 145-181. 1857.
- [119]. RA Broglia. The colour of metal clusters and of atomic nuclei. *Contemporary Physics*,35(2), 95-104. 1994.
- [120]. Youngjin Kim, Robert C Johnson y Joseph T Hupp. Gold nanoparticle-based sensing of “spectroscopically silent” heavy metal ions. *Nano letters*,1(4), 165-167. 2001.
- [121]. Kyeong-Seok Lee y Mostafa A El-Sayed. Gold and silver nanoparticles in sensing and imaging: sensitivity of plasmon response to size, shape, and metal composition. *The Journal of Physical Chemistry B*,110(39), 19220-19225. 2006.
- [122]. JH Sinfelt. Supported “bimetallic cluster” catalysts. *Journal of Catalysis*,29(2), 308-315. 1973.
- [123]. Günter Schmid, Andreas Lehnert, Jan-Olle Malm y Jan-Olov Bovin. Ligand-Stabilized Bimetallic Colloids Identified by HRTEM and EDX. *Angewandte Chemie International Edition in English*,30(7), 874-876. 1991.
- [124]. Mengqing Hu, Xinlong Yan, Xiaoyan Hu, Rui Feng y Min Zhou. Synthesis of silver decorated silica nanoparticles with rough surfaces as adsorbent and catalyst for methylene blue removal. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*,89(3), 754-763. 2019.
- [125]. V. S. Suvith y Daizy Philip. Catalytic degradation of methylene blue using biosynthesized gold and silver nanoparticles. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*,118(526-532). 2014.
- [126]. Qiong Zeng, Jin-Sheng Cheng, Xiao-Fei Liu, Hao-Tian Bai y Jian-Hui Jiang. Palladium nanoparticle/chitosan-grafted graphene nanocomposites for construction of a glucose biosensor. *Biosensors and Bioelectronics*,26(8), 3456-3463. 2011.
- [127]. Ifan EL Stephens, Alexander S Bondarenko, Ulrik Grønbjerg, Jan Rossmeisl y Ib Chorkendorff. Understanding the electrocatalysis of oxygen reduction on platinum and its alloys. *Energy & Environmental Science*,5(5), 6744-6762. 2012.

- [128]. Gaurav Sharma, Amit Kumar, Shweta Sharma, Mu Naushad, Ram Prakash Dwivedi, Zeid A ALOthman y Genene Tessema Mola. Novel development of nanoparticles to bimetallic nanoparticles and their composites: a review. *Journal of King Saud University-Science*,2017.
- [129]. Subrata Kundu, Sean Lau y Hong Liang. Shape-controlled catalysis by cetyltrimethylammonium bromide terminated gold nanospheres, nanorods, and nanoprisms. *The Journal of Physical Chemistry C*,113(13), 5150-5156. 2009.
- [130]. Shufen Wu, Songjing Yan, Wei Qi, Renliang Huang, Jing Cui, Rongxin Su y Zhimin He. Green synthesis of gold nanoparticles using aspartame and their catalytic activity for p-nitrophenol reduction. *Nanoscale Research Letters*,10(1), 1-7. 2015.
- [131]. Sandip Saha, Anjali Pal, Subrata Kundu, Soumen Basu y Tarasankar Pal. Photochemical Green Synthesis of Calcium-Alginate-Stabilized Ag and Au Nanoparticles and Their Catalytic Application to 4-Nitrophenol Reduction. *Langmuir*,26(4), 2885-2893. 2010.
- [132]. P Vijaya Kumar, S Mary Jelastin Kala y KS Prakash. Green synthesis of gold nanoparticles using Croton Caudatus Geisel leaf extract and their biological studies. *Materials Letters*,236(19-22). 2019.
- [133]. AM Abdelghany, AH Oraby y MO Farea. Influence of green synthesized gold nanoparticles on the structural, optical, electrical and dielectric properties of (PVP/SA) blend. *Physica B: Condensed Matter*,560(162-173). 2019.
- [134]. Siti Husnaa Mohd Taib, Kamyar Shameli, Pooria Moozarm Nia, Mohammad Etesami, Mikio Miyake, Roshafima Rasit Ali, Ebrahim Abouzari-Lotf y Zahra Izadiyan. Electrooxidation of nitrite based on green synthesis of gold nanoparticles using Hibiscus sabdariffa leaves. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*,95(616-626). 2019.
- [135]. PM Anjana, MR Bindhu y RB Rakhi. Green synthesized gold nanoparticle dispersed porous carbon composites for electrochemical energy storage. *Materials Science for Energy Technologies*,2(3), 389-395. 2019.
- [136]. Rózsa Szűcs, Diána Balogh-Weiser, Evelin Sánta-Bell, Eszter Tóth-Szeles, Tamás Varga, Zoltán Kónya, László Poppe y István Lagzi. Green synthesis and in situ immobilization of gold nanoparticles and their application for the reduction of p-nitrophenol in continuous-flow mode. *RSC Advances*,9(16), 9193-9197. 2019.

- [137]. Karen M Soto, Camila T Quezada-Cervantes, Montserrat Hernández-Iturriaga, Gabriel Luna-Bárceñas, Rafael Vazquez-Duhalt y Sandra Mendoza. Fruit peels waste for the green synthesis of silver nanoparticles with antimicrobial activity against foodborne pathogens. *LWT*,103(293-300. 2019.
- [138]. Mahmoodreza Behravan, Ayat Hossein Panahi, Ali Naghizadeh, Masood Ziaee, Roya Mahdavi y Aliyar Mirzapour. Facile green synthesis of silver nanoparticles using *Berberis vulgaris* leaf and root aqueous extract and its antibacterial activity. *International journal of biological macromolecules*,124(148-154. 2019.
- [139]. Bindu Thomas, B Vithiya, T Prasad, SB Mohamed, C Maria Magdalane, K Kaviyarasu y M Maaza. Antioxidant and Photocatalytic Activity of Aqueous Leaf Extract Mediated Green Synthesis of Silver Nanoparticles Using *Passiflora edulis* f. *flavicarpa*. *Journal of nanoscience and nanotechnology*,19(5), 2640-2648. 2019.
- [140]. Chen Yu, Jingchun Tang, Xiaomei Liu, Xinwei Ren, Meinan Zhen y Lan Wang. Green Biosynthesis of Silver Nanoparticles Using *Eriobotrya japonica* (Thunb.) Leaf Extract for Reductive Catalysis. *Materials*,12(1), 189. 2019.
- [141]. Nigel P Brandon, S Skinner y Brian CH Steele. Recent advances in materials for fuel cells. *Annual Review of Materials Research*,33(1), 183-213. 2003.
- [142]. N. M. Marković y P. N. Ross Jr. Surface science studies of model fuel cell electrocatalysts. *Surface Science Reports*,45(4–6), 117-229. 2002.
- [143]. Kaitlin M Bratlie, Hyunjoo Lee, Kyriakos Komvopoulos, Peidong Yang y Gabor A Somorjai. Platinum nanoparticle shape effects on benzene hydrogenation selectivity. *Nano letters*,7(10), 3097-3101. 2007.
- [144]. G Sharmila, M Farzana Fathima, S Haries, S Geetha, N Manoj Kumar y C Muthukumaran. Green synthesis, characterization and antibacterial efficacy of palladium nanoparticles synthesized using *Filicium decipiens* leaf extract. *Journal of Molecular Structure*,1138(35-40. 2017.
- [145]. Noluthando Mayedwa, Nametso Mongwaketsi, Saleh Khamlich, Kasinathan Kaviyarasu, Nolubabalo Matinise y Malik Maaza. Green synthesis of nickel oxide, palladium and palladium oxide synthesized via *Aspalathus linearis* natural extracts: physical properties & mechanism of formation. *Applied Surface Science*,446(266-272. 2018.

- [146]. Aasaithambi Kalaiselvi, Selvaraj Mohana Roopan, Gunabalan Madhumitha, C Ramalingam y Ganesh Elango. Synthesis and characterization of palladium nanoparticles using Catharanthus roseus leaf extract and its application in the photo-catalytic degradation. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*,135(116-119). 2015.
- [147]. Rahim Molaei, Khalil Farhadi, Mehrdad Forough y Salaheddin Hajizadeh. Green Biological Fabrication and Characterization of Highly Monodisperse Palladium Nanoparticles Using Pistacia Atlantica Fruit Broth. *Journal of Nanostructures*,8(1), 47-54. 2018.
- [148]. Vishal Kandathil, Ramesh B Dateer, BS Sasidhar, Shivaputra A Patil y Siddappa A Patil. Green synthesis of palladium nanoparticles: Applications in aryl halide cyanation and hiyama cross-coupling reaction under ligand free conditions. *Catalysis Letters*,1-17. 2018.
- [149]. R Nishanthi, S Malathi y P Palani. Green synthesis and characterization of bioinspired silver, gold and platinum nanoparticles and evaluation of their synergistic antibacterial activity after combining with different classes of antibiotics. *Materials Science and Engineering: C*,96(693-707). 2019.
- [150]. Najlala S Al-Radadi. Green synthesis of platinum nanoparticles using Saudi's Dates extract and their usage on the cancer cell treatment. *Arabian journal of chemistry*,12(3), 330-349. 2019.
- [151]. Naveen Kumar Reddy Bogireddy, Hoskote Anand Kiran Kumar y Badal Kumar Mandal. Reduction of 4-Nitrophenol and Production of 4-Aminophenol at Ambient Conditions by Sterculia Acuminata Fruits Extract Mediated Synthesized Platinum Nanoparticles. *Mec. Mate. Sci. & Eng*,16(2018).
- [152]. P Vijaya Kumar y S Mary Jelastin Kala. Green synthesis, characterisation and biological activity of Platinum Nanoparticle using Croton Caudatus Geisel leaf extract. 2018.
- [153]. Chao Wang, Hideo Daimon, Taigo Onodera, Tetsunori Koda y Shouheng Sun. A General Approach to the Size-and Shape-Controlled Synthesis of Platinum Nanoparticles and Their Catalytic Reduction of Oxygen. *Angewandte Chemie International Edition*,47(19), 3588-3591. 2008.
- [154]. Radha Narayanan y Mostafa A El-Sayed. Shape-dependent catalytic activity of platinum nanoparticles in colloidal solution. *Nano letters*,4(7), 1343-1348. 2004.

- [155]. Mahmoud Nasrollahzadeh, S. Mohammad Sajadi y Mehdi Maham. Green synthesis of palladium nanoparticles using Hippophae rhamnoides Linn leaf extract and their catalytic activity for the Suzuki–Miyaura coupling in water. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*,396(0), 297-303. 2015.
- [156]. Yao Tong, Jun Pu, Haiyan Wang, Shubo Wang, Chang Liu y Zhenghua Wang. Ag–Pt core–shell nanocomposites for enhanced methanol oxidation. *Journal of Electroanalytical Chemistry*,728(66-71). 2014.
- [157]. Tianqi Li, Haihui Zhou, Jiaqi Huang, Junli Yin, Zhongxue Chen, Dan Liu, Ningshuang Zhang y Yafei Kuang. Facile preparation of Pd–Au bimetallic nanoparticles via in-situ self-assembly in reverse microemulsion and their electrocatalytic properties. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*,463(55-62). 2014.
- [158]. Atsuhiko Tanaka, Kojirou Fuku, Takuya Nishi, Keiji Hashimoto y Hiroshi Kominami. Functionalization of Au/TiO₂ plasmonic photocatalysts with Pd by formation of a core–shell structure for effective dechlorination of chlorobenzene under irradiation of visible light. *The Journal of Physical Chemistry C*,117(33), 16983-16989. 2013.
- [159]. Hongbin Yu, Xinhong Wang, Hongwei Sun y Mingxin Huo. Photocatalytic degradation of malathion in aqueous solution using an Au–Pd–TiO₂ nanotube film. *Journal of Hazardous Materials*,184(1), 753-758. 2010.
- [160]. Hynd Remita, Arnaud Etcheberry y Jacqueline Belloni. Dose Rate Effect on Bimetallic Gold–Palladium Cluster Structure. *The Journal of Physical Chemistry B*,107(1), 31-36. 2003.
- [161]. Ming-Li Wu y Long-Biao Lai. Synthesis of Pt/Ag bimetallic nanoparticles in water-in-oil microemulsions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*,244(1), 149-157. 2004.
- [162]. Felora Heshmatpour, Reza Abazari y Saeed Balalaie. Preparation of monometallic (Pd, Ag) and bimetallic (Pd/Ag, Pd/Ni, Pd/Cu) nanoparticles via reversed micelles and their use in the Heck reaction. *Tetrahedron*,68(14), 3001-3011. 2012.
- [163]. Yuxiang Han, Juan Zhou, Wenjuan Wang, Haiqin Wan, Zhaoyi Xu, Shourong Zheng y Dongqiang Zhu. Enhanced selective hydrodechlorination of 1,2-dichloroethane to ethylene on Pt–Ag/TiO₂ catalysts prepared by sequential photodeposition. *Applied Catalysis B: Environmental*,125(172-179). 2012.

- [164]. N. Mottaghi, M. Ranjbar, H. Farrokhpour, M. Khoshouei, A. Khoshouei, P. Kameli, H. Salamati, M. Tabrizchi y M. Jalilian-Nosrati. Ag/Pd core-shell nanoparticles by a successive method: Pulsed laser ablation of Ag in water and reduction reaction of PdCl₂. *Applied Surface Science*,292(892-897). 2014.
- [165]. T. Redjala, H. Remita, G. Apostolescu, M. Mostafavi, C. Thomazeau y D. Uzio. Bimetallic Au-Pd and Ag-Pd Clusters Synthesised by γ or Electron Beam Radiolysis and Study of the Reactivity/Structure Relationships in the Selective Hydrogenation of Buta-1,3-Diene. *Oil & Gas Science and Technology - Rev. IFP*,61(6), 789-797. 2006.
- [166]. Anna Gołębiewska, Wojciech Lisowski, Marcin Jarek, Grzegorz Nowaczyk, Anna Zielińska-Jurek y Adriana Zaleska. Visible light photoactivity of TiO₂ loaded with monometallic (Au or Pt) and bimetallic (Au/Pt) nanoparticles. *Applied Surface Science*,317(1131-1142). 2014.
- [167]. D. Ferrer, A. Torres-Castro, X. Gao, S. Sepúlveda-Guzmán, U. Ortiz-Méndez y M. José-Yacamán. Three-Layer Core/Shell Structure in Au–Pd Bimetallic Nanoparticles. *Nano letters*,7(6), 1701-1705. 2007.
- [168]. Xiulan Hu, Xiaodong Shen, Osamu Takai y Nagahiro Saito. Facile fabrication of PtAu alloy clusters using solution plasma sputtering and their electrocatalytic activity. *Journal of Alloys and Compounds*,552(351-355). 2013.
- [169]. Viktoria Grasmik, Marina Breisch, Kateryna Loza, Marc Heggen, Manfred Köller, Christina Sengstock y Matthias Epple. Synthesis and biological characterization of alloyed silver–platinum nanoparticles: from compact core–shell nanoparticles to hollow nanoalloys. *RSC Advances*,8(67), 38582-38590. 2018.
- [170]. Caiqin Wang, Ruirui Yue, Huiwen Wang, Cuie Zou, Jiao Du, Fengxing Jiang, Yukou Du, Ping Yang y Chuanyi Wang. Dendritic Ag@ Pt core–shell catalyst modified with reduced graphene oxide and titanium dioxide: Fabrication, characterization, and its photo-electrocatalytic performance. *International Journal of Hydrogen Energy*,39(11), 5764-5771. 2014.
- [171]. Mei Wang, Zizai Ma, Ruixue Li, Bin Tang, Xiao-Qing Bao, Zhonghua Zhang y Xiaoguang Wang. Novel flower-like PdAu (Cu) anchoring on a 3D rGO-CNT sandwich-stacked framework for highly efficient methanol and ethanol electro-oxidation. *Electrochimica Acta*,227(330-344) 2017.

- [172]. Qi Xue, Guangrui Xu, Rundong Mao, Huimin Liu, Jinghui Zeng, Jiaying Jiang y Yu Chen. Polyethyleneimine modified AuPd@ PdAu alloy nanocrystals as advanced electrocatalysts towards the oxygen reduction reaction. *Journal of energy chemistry*,26(6), 1153-1159. 2017.
- [173]. Yongwei He, Mei Wang, Zizai Ma, Ruixue Li, Manab Kundu, Guanshui Ma, Naiming Lin, Bin Tang y Xiaoguang Wang. Facile synthesis of Pt-/Pd-MODIFIED NiTi electrode with superior electro-catalytic activities toward methanol, ethanol and ethylene glycol oxidation. *Surface Review and Letters*,23(01), 1550092. 2016.
- [174]. Chia-Cheng Yang, Chi-Chao Wan y Yung-Yun Wang. Synthesis of Ag/Pd nanoparticles via reactive micelles as templates and its application to electroless copper deposition. *Journal of colloid and interface science*,279(2), 433-439. 2004.
- [175]. Igor Sevonkaev, Vladimir Privman y Dan Goia. Synthesis of dispersed metal particles for applications in photovoltaics, catalysis, and electronics. *Journal of Solid State Electrochemistry*,17(2), 279-297. 2013.
- [176]. Guowu Zhan, Jiale Huang, Mingming Du, Ibrahim Abdul-Rauf, Yao Ma y Qingbiao Li. Green synthesis of Au–Pd bimetallic nanoparticles: single-step bioreduction method with plant extract. *Materials Letters*,65(19), 2989-2991. 2011.
- [177]. Jie-Ning Zheng, Shan-Shan Li, Xiaohong Ma, Fang-Yi Chen, Ai-Jun Wang, Jian-Rong Chen y Jiu-Ju Feng. Green synthesis of core–shell gold–palladium@ palladium nanocrystals dispersed on graphene with enhanced catalytic activity toward oxygen reduction and methanol oxidation in alkaline media. *Journal of Power Sources*,262(270-278). 2014.
- [178]. Guojun Zhang, Hongmei Zheng, Ming Shen, Lei Wang y Xiaosan Wang. Green synthesis and characterization of Au@ Pt core–shell bimetallic nanoparticles using gallic acid. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*,81(79-87). 2015.
- [179]. Ali A Alshatwi, Jegan Athinarayanan y Vaiyapuri Subbarayan Periasamy. Green synthesis of bimetallic Au@ Pt nanostructures and their application for proliferation inhibition and apoptosis induction in human cervical cancer cell. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*,26(3), 1-9. 2015.
- [180]. Sumio Iijima. Helical microtubules of graphitic carbon. *nature*,354(6348), 56. 1991.

- [181]. Ado Jorio, Gene Dresselhaus y Mildred S Dresselhaus. Carbon nanotubes: advanced topics in the synthesis, structure, properties and applications. 2007.
- [182]. Gary Hodes. When small is different: some recent advances in concepts and applications of nanoscale phenomena. *Advanced Materials*, 19(5), 639-655. 2007.
- [183]. Gregory G Wildgoose, Craig E Banks y Richard G Compton. Metal nanoparticles and related materials supported on carbon nanotubes: methods and applications. *Small*, 2(2), 182-193. 2006.
- [184]. Vasilios Georgakilas, Dimitrios Gournis, Vasilios Tzitzios, Lucia Pasquato, Dirk M. Guldi y Maurizio Prato. Decorating carbon nanotubes with metal or semiconductor nanoparticles. *Journal of Materials Chemistry*, 17(26), 2679-2694. 2007.
- [185]. Ranran Zhang, Jun Qian, Shuangli Ye, Yihua Zhou y Ziqiang Zhu. Synthesis and Enhanced Electrochemical Activity of Ag-Pt Bimetallic Nanoparticles Decorated MWCNTs/PANI Nanocomposites. *Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed.*, 33(5), 1281-1287. 2018.
- [186]. Majid Farsadrooh, Meissam Noroozifar, Ali Reza Modarresi-Alam y Hamideh Saravani. A new one-pot, and green strategy for the synthesis of networks of connected Pt nanoparticles decorated on MWCNTs as an excellent catalyst for anodic electrooxidation of methanol. *Composites Part B: Engineering*, 160(505-511). 2019.
- [187]. Lin Qiu, Hanying Zou, Xiaotian Wang, Yanhui Feng, Xinxin Zhang, Jingna Zhao, Xiaohua Zhang y Qingwen Li. Enhancing the interfacial interaction of carbon nanotubes fibers by Au nanoparticles with improved performance of the electrical and thermal conductivity. *Carbon*, 141(497-505). 2019.
- [188]. Vicente Esquivel-Peña, Julio Bastos-Arrieta, María Muñoz, Lucia Mora-Tamez, Nadia M. Munguía-Acevedo, Ana Lilia Ocampo y Josefina de Gyves. Metal nanoparticle-carbon nanotubes hybrid catalysts immobilized in a polymeric membrane for the reduction of 4-nitrophenol. *SN Applied Sciences*, 1(4), 347. 2019.
- [189]. Yasaman Pourdakheli Hamedani y Malak Hekmati. Green biosynthesis of silver nanoparticles decorated on multi-walled carbon nanotubes using the extract of Pistacia atlantica leaves as a recyclable heterogeneous nanocatalyst for degradation of organic dyes in water. *Polyhedron*, 164(1-6). 2019.
- [190]. E. Carranza. Flora del Bajío y de regiones adyacentes. **Instituto de Ecología**, 2007.

- [191]. D Mendoza-Cachú, C Mercado-Zúñiga y G Rosas. Surfactant Assisted Stabilization of Carbon Nanotubes Synthesized by a Spray Pyrolysis Method. *Advances in Condensed Matter Physics*,2017(2017).
- [192]. D Mendoza-Cachú, JL López-Miranda, C Mercado-Zúñiga y G Rosas. Functionalization of MWCNTs with Ag-AuNPs by a green method and their catalytic properties. *Diamond and Related Materials*,84(26-31). 2018.
- [193]. Nixson Manosalva, Gonzalo Tortella, María Cristina Diez, Heidi Schalchli, Amedea B Seabra, Nelson Durán y Olga Rubilar. Green synthesis of silver nanoparticles: effect of synthesis reaction parameters on antimicrobial activity. *World Journal of Microbiology and Biotechnology*,35(6), 88. 2019.
- [194]. F Leslie Hart, JUSTINO BURGOS GONZALEZ y HARRY JOHNSTONE FISHER. Análisis moderno de los alimentos. 1991.
- [195]. E Sepúlveda, C Sáenz, E Aliaga y C Aceituno. Extraction and characterization of mucilage in Opuntia spp. *Journal of arid environments*,68(4), 534-545. 2007.
- [196]. A Cárdenas, I Higuera-Ciapara y FM Goycoolea. Rheology and aggregation of cactus (Opuntia ficus-indica) mucilage in solution. *Journal of the Professional Association for Cactus Development*,2(152-159). 1997.
- [197]. Hassan Korbekandi, Mohammad Reza Chitsazi, Gholamreza Asghari, Rahim Bahri Najafi, Akbar Badii y Siavash Iravani. Green biosynthesis of silver nanoparticles using Quercus brantii (oak) leaves hydroalcoholic extract. *Pharmaceutical biology*,53(6), 807-812. 2015.
- [198]. Babak Sadeghi, Amir Rostami y SS Momeni. Facile green synthesis of silver nanoparticles using seed aqueous extract of Pistacia atlantica and its antibacterial activity. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*,134(326-332). 2015.
- [199]. A Hebeish, MK El-Bisi y A El-Shafei. Green synthesis of silver nanoparticles and their application to cotton fabrics. *International journal of biological macromolecules*,72(1384-1390). 2015.
- [200]. Amin Baghizadeh, Shahla Ranjbar, Vinod Kumar Gupta, Mohammad Asif, Shahram Pourseyedi, Mohammad J Karimi y Reza Mohammadinejad. Green synthesis of silver nanoparticles using seed extract of Calendula officinalis in liquid phase. *Journal of Molecular Liquids*,207(159-163). 2015.

- [201]. Siby Joseph y Beena Mathew. Microwave assisted facile green synthesis of silver and gold nanocatalysts using the leaf extract of *Aerva lanata*. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 136(1371-1379). 2015.
- [202]. Mohammad Ali, Bosung Kim, Kevin D Belfield, David Norman, Mary Brennan y Gul Shad Ali. Green synthesis and characterization of silver nanoparticles using *Artemisia absinthium* aqueous extract—A comprehensive study. *Materials Science and Engineering: C*, 58(359-365). 2016.
- [203]. M Sigamoney, S Shaik, P Govender y SBN Krishna. African leafy vegetables as bio-factories for silver nanoparticles: A case study on *Amaranthus dubius* C Mart. Ex Thell. *South African Journal of Botany*, 103(230-240). 2016.
- [204]. G Mie. Articles on the optical characteristics of turbid tubes, especially colloidal metal solutions. *Ann. Phys*, 25(3), 377-445. 1908.
- [205]. Paul Mulvaney. Surface plasmon spectroscopy of nanosized metal particles. *Langmuir*, 12(3), 788-800. 1996.
- [206]. Jia Yu, Di Xu, Hua Nan Guan, Chao Wang y Li Kun Huang. Facile one-step green synthesis of gold nanoparticles using *Citrus maxima* aqueous extracts and its catalytic activity. *Materials Letters*, 166(110-112). 2016.
- [207]. Sujoy K Das, Calum Dickinson, Fathima Lafir, Dermot F Brougham y Enrico Marsili. Synthesis, characterization and catalytic activity of gold nanoparticles biosynthesized with *Rhizopus oryzae* protein extract. *Green Chemistry*, 14(5), 1322-1334. 2012.
- [208]. Marek Grzelczak, Jorge Pérez-Juste, Paul Mulvaney y Luis M Liz-Marzán. Shape control in gold nanoparticle synthesis. *Chemical Society Reviews*, 37(9), 1783-1791. 2008.
- [209]. V Karthick, V Ganesh Kumar, T Stalin Dhas, K Govindaraju, Sweta Sinha y G Singaravelu. Biosynthesis of gold nanoparticles and identification of capping agent using gas chromatography-mass spectrometry and matrix assisted laser desorption ionization-mass spectrometry. *Journal of nanoscience and nanotechnology*, 15(6), 4052-4057. 2015.
- [210]. R Esparza, JA Ascencio, G Rosas, Jose Francisco Sánchez Ramírez, U Pal y R Perez. Structure, stability and catalytic activity of chemically synthesized Pt, Au, and Au–Pt nanoparticles. *Journal of nanoscience and nanotechnology*, 5(4), 641-647. 2005.

- [211]. R Esparza, G Rosas, M López Fuentes, JF Sánchez Ramírez, U Pal, JA Ascencio y R Pérez. Synthesis of gold nanoparticles with different atomistic structural characteristics. *Materials Characterization*, 58(8-9), 694-700. 2007.
- [212]. Ernö Pretsch, Phillippe Buehlmann, Christian Affolter, Ernho Pretsch, P Bhuhlmann y C Affolter. Structure determination of organic compounds. 2000.
- [213]. H Lallawmawma, Gnanasekar Sathishkumar, Subburayan Sarathbabu, Souvik Ghatak, Sivaperumal Sivaramakrishnan, Guruswami Gurusubramanian y Nachimuthu Senthil Kumar. Synthesis of silver and gold nanoparticles using Jasminum nervosum leaf extract and its larvicidal activity against filarial and arboviral vector Culex quinquefasciatus Say (Diptera: Culicidae). *Environmental Science and Pollution Research*, 22(22), 17753-17768. 2015.
- [214]. V Ganesh Kumar, S Dinesh Gokavarapu, A Rajeswari, T Stalin Dhas, V Karthick, Zainab Kapadia, Tripti Shrestha, IA Barathy, Anindita Roy y Sweta Sinha. Facile green synthesis of gold nanoparticles using leaf extract of antidiabetic potent Cassia auriculata. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 87(1), 159-163. 2011.
- [215]. Sheng Peng, Jeffrey M McMahan, George C Schatz, Stephen K Gray y Yugang Sun. Reversing the size-dependence of surface plasmon resonances. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 107(33), 14530-14534. 2010.
- [216]. J Alan Creighton y Desmond G Eadon. Ultraviolet–visible absorption spectra of the colloidal metallic elements. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 87(24), 3881-3891. 1991.
- [217]. Shuping Yu, Qun Lou, Kefei Han, Zhongming Wang y Hong Zhu. Synthesis and electrocatalytic performance of MWCNT-supported Ag@ Pt core–shell nanoparticles for ORR. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37(18), 13365-13370. 2012.
- [218]. Thurston Herricks, Jingyi Chen y Younan Xia. Polyol synthesis of platinum nanoparticles: control of morphology with sodium nitrate. *Nano letters*, 4(12), 2367-2371. 2004.
- [219]. AA Chernov. Theory of Stability of Face Forms of Crystals. *Soviet physics crystallography, ussr*, 16(4), 734-&. 1972.
- [220]. Yujiang Song, Yi Yang, Craig J Medforth, Eulalia Pereira, Anup K Singh, Huifang Xu, Yingbing Jiang, C Jeffrey Brinker, Frank van Swol y John A Shelnett. Controlled synthesis

- of 2-D and 3-D dendritic platinum nanostructures. *Journal of the American Chemical Society*, 126(2), 635-645. 2004.
- [221]. Cuiling Li y Yusuke Yamauchi. Facile solution synthesis of Ag@ Pt core-shell nanoparticles with dendritic Pt shells. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 15(10), 3490-3496. 2013.
- [222]. Kumari Jyoti y Ajeet Singh. Green synthesis of nanostructured silver particles and their catalytic application in dye degradation. *Journal of Genetic Engineering and Biotechnology*, 14(2), 311-317. 2016.
- [223]. Guowu Zhan, Jiale Huang, Mingming Du, Ibrahim Abdul-Rauf, Yao Ma y Qingbiao Li. Green synthesis of Au-Pd bimetallic nanoparticles: single-step bioreduction method with plant extract. *Materials Letters*, 65(19-20), 2989-2991. 2011.
- [224]. Kenneth J Klabunde y Ryan Richards. Nanoscale materials in chemistry. 2001.
- [225]. Pooriya Khademi-Azandehi y Javad Moghaddam. Green synthesis, characterization and physiological stability of gold nanoparticles from *Stachys lavandulifolia* Vahl extract. *Particuology*, 19(22-26). 2015.
- [226]. Ali Esfandiari, Mohammad Kazemeini y Dariush Bastani. Synthesis, characterization and performance determination of an Ag@ Pt/C electrocatalyst for the ORR in a PEM fuel cell. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41(45), 20720-20730. 2016.
- [227]. John McMurry. Química orgánica. 2012.
- [228]. Leroy G Wade, Ángel Montaña Pedrero y Consuelo Batalla García. Química orgánica. 2004.
- [229]. K Jagajjanani Rao y Santanu Paria. Green synthesis of silver nanoparticles from aqueous *Aegle marmelos* leaf extract. *Materials Research Bulletin*, 48(2), 628-634. 2013.
- [230]. Naheed Ahmad, Seema Sharma, VN Singh, SF Shamsi, Anjum Fatma y BR Mehta. Biosynthesis of silver nanoparticles from *Desmodium triflorum*: a novel approach towards weed utilization. *Biotechnology Research International*, 2011(2011).
- [231]. D. Mendoza-Cachú. Síntesis de nanocompuestos basados en NTC: funcionalizados con NPs para aplicaciones catalíticas y en aleaciones Al-Mg para aplicaciones automotrices. *UMSNH-IIMM*, 244. 2019.

- [232]. Shuning Zhao y Daoping Xiang. A novel route for the synthesis of CNTs/WC composite powders from melamine and metal oxides. *Ceramics International*,45(3), 4133-4136. 2019.
- [233]. Birgütay Şahin, Ayşenur Aygün, Hülya Gündüz, Kubilay Şahin, Enes Demir, Süleyman Akocak y Fatih Şen. Cytotoxic effects of platinum nanoparticles obtained from pomegranate extract by the green synthesis method on the MCF-7 cell line. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*,163(119-124. 2018.
- [234]. Mahmoud Nasrollahzadeh, Mohaddeseh Sajjadi, Mehdi Maham, S Mohammad Sajadi y Azeez Abdullah Barzinjy. Biosynthesis of the palladium/sodium borosilicate nanocomposite using Euphorbia milii extract and evaluation of its catalytic activity in the reduction of chromium (VI), nitro compounds and organic dyes. *Materials Research Bulletin*,102(24-35. 2018.
- [235]. Mahmoud Nasrollahzadeh, Zahra Issaabadi y S Mohammad Sajadi. Green synthesis of Pd/Fe₃O₄ nanocomposite using Hibiscus tiliaceus L. extract and its application for reductive catalysis of Cr (VI) and nitro compounds. *Separation and Purification Technology*,197(253-260. 2018.
- [236]. Indramani Kumar, Moumita Mondal, Vadivel Meyappan y Natarajan Sakthivel. Green one-pot synthesis of gold nanoparticles using Sansevieria roxburghiana leaf extract for the catalytic degradation of toxic organic pollutants. *Materials Research Bulletin*,117(18-27. 2019.
- [237]. Ren Su, Ramchandra Tiruvalam, Qian He, Nikolaos Dimitratos, Lokesh Kesavan, Ceri Hammond, Jose Antonio Lopez-Sanchez, Ralf Bechstein, Christopher J Kiely y Graham J Hutchings. Promotion of phenol photodecomposition over TiO₂ using Au, Pd, and Au–Pd nanoparticles. *ACS nano*,6(7), 6284-6292. 2012.
- [238]. MA Ahmed, Emad E El-Katori y Zarha H Gharni. Photocatalytic degradation of methylene blue dye using Fe₂O₃/TiO₂ nanoparticles prepared by sol–gel method. *Journal of Alloys and Compounds*,553(19-29. 2013.
- [239]. Leilei Li, Xiangjun Li, Huimin Duan, Xiaojiao Wang y Chuannan Luo. Removal of Congo Red by magnetic mesoporous titanium dioxide–graphene oxide core–shell microspheres for water purification. *Dalton Transactions*,43(22), 8431-8438. 2014.

- [240]. Catherine L Jenkins. Textile dyes are potential hazards. *Journal of environmental health*,40(5), 256-263. 1978.
- [241]. M. A. Ahmed, Z. M. Abou-Gamra, M. A. Alshakhanbeh y Hesham Medien. Control synthesis of metallic gold nanoparticles homogeneously distributed on hexagonal ZnO nanoparticles for photocatalytic degradation of methylene blue dye. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*,12(100217). 2019.
- [242]. Trinh Duy Nguyen, Vu Dai Cao, Linh Xuan Nong, Vinh Huu Nguyen, Long Giang Bach, Nhan Thi Hong Le, Tuan Duy Luu, Seong Soo Hong, Kwon Taek Lim y Dai-Viet N Vo. High Photocatalytic Performance of Pd/PdO-Supported BiVO₄ Nanoparticles for Rhodamine B Degradation under Visible LED Light Irradiation. *ChemistrySelect*,4(20), 6048-6054. 2019.
- [243]. Somasekhar Ryali y Paul Douglas Sanasi. Graphene oxide–nano-titania composites for efficient photocatalytic degradation of indigo carmine. *Journal of the Chinese Chemical Society*,65(12), 1423-1430. 2018.
- [244]. Langxing Chen, Wenfeng Zhao, Yufen Jiao, Xiwen He, Jing Wang y Yukui Zhang. Characterization of Ag/Pt core-shell nanoparticles by UV–vis absorption, resonance light-scattering techniques. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*,68(3), 484-490. 2007.
- [245]. Mohamed A Salem, Eman A Bakr y Heba G El-Attar. Pt@ Ag and Pd@ Ag core/shell nanoparticles for catalytic degradation of Congo red in aqueous solution. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*,188(155-163). 2018.

ANEXOS

Structure and Stability of Gold Nanoparticles Synthesized Using *Schinus molle* L. Extract

F. Mares-Briones¹ · G. Rosas¹

Received: 17 January 2017
© Springer Science+Business Media New York 2017

Abstract In this work, we exhibited the results of the green synthesis of gold nanoparticles by aqueous extract of *Schinus molle* L. leaves. The chemical reaction was carried out by varying the plant extract/precursor salt ratio concentration in the aqueous solution. The structural characterization of the nanoparticles was performed using X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), and transmission electron microscopy (TEM). XRD analysis showed that the as-synthesized AuNPs have a face-centered cubic structure. SEM and TEM observations indicated that most of the obtained particles have multiple twinning structures (MTP). The synthesized Au-MTP have particle sizes in the range of 10–60 nm, most of them with an average size of about 24 nm. However, triangular Au plate particles were also obtained, having an average size of 180 nm. Fourier transforms infrared spectroscopy and shows that the functional groups responsible for the chemical reduction of AuNPs are phenolic compounds present in the *S. molle* L. leaf.

Keywords Gold nanoparticles · Biosynthesis · *Schinus molle* · Structural characterization · Electron microscopy

Introduction

Recent advances in the synthesis of metallic nanoparticles have generated a growing interest because of their unusual properties and possible applications in different fields [1]. However, their manufacture by conventional methods involves the use of toxic substances and byproducts harmful to the environment, confining their applications [2]. On the other hand, toxic-free, environmentally friendly, and low-

✉ G. Rosas
grtrejo07@yahoo.com.mx; grtrejo@umich.mx

¹ Instituto de Investigaciones en Metalurgia y Materiales, UMSNH, edificio U, ciudad universitaria, C.P. 58060 Morelia Michoacán, Mexico

cost alternative synthesis methods lead to the use of the living organisms such as bacteria [3], fungi [4] and medicinal plants [5–7]. Moreover, the green synthesis can be used to produce large quantities of nanoparticles with a relatively good size control and morphology [8, 9]. Among the metallic nanoparticles, gold has acquired a particular interest because of its properties, such as catalytic, anti-bacterial, antifungal, and electric, which increase its application in fields like medicine, food, pharmaceutical, and electronics [10, 11]. The physicochemical properties of gold nanoparticles are dependent on size distribution, but their shape and structure contribute significantly to controlling these properties. In this investigation, we present the results achieved in the green preparation of Au nanoparticles (AuNPs) by aqueous extract of *Schinus molle* L. leaves. This plant contains substances that can act as reducing agent and stabilizers agent for the AuNPs preparation [12]. The synthesis was performed at room temperature evaluating extract to precursor salt volume ratio, to determine their influence on the nanoparticles size, shape, and dispersion.

Materials and Methods

Materials and Plant Extract Preparation

The materials used to carry out the green synthesis were tetra chloroauric (III) acid (HAuCl_4) as crystals, purchased from Meyer reagent and *S. molle* L. obtained from the local market in Morelia City, Mexico. The HAuCl_4 aqueous solutions and the plant extract were made using deionized water. 50 g of fresh leaves of *S. molle* were washed thoroughly with distilled water and dried at room temperature free sunlight for 10 days. The dried leaves were cut into small parts and milled using a vibratory mill (SPEX 8000M) for 7 min to obtain a fine powder. The aqueous solution of *S. molle* was made using 2 g of powder in 100 ml of deionized water and then boiled at 80 °C under magnetic stirring for 25 min. It was cooled and filtrated through Whatman No. 41 filter paper. For future use, the plant extract collected was stored at 4 °C.

Synthesis of Gold Nanoparticles

Gold nanoparticles were synthesized by mixing extract and precursor in aqueous solution at room temperature, free sunlight and without stirring. The concentration of the precursor salt was kept constant at 3 mM. The volume ratio of *S. molle* leaf extract to Tetra chloroauric acid it was varied to study the effect on the biosynthesis reaction as follows: 3:1, 2:1, 1:1, 1:2, 1:3.

Characterization of Gold Nanoparticles

A color change of the solution is an indication that the bioreduction reaction takes place. Then, color changes were monitored by the UV–Vis spectroscopy technique using glass cuvettes with USB 4000 UV–Vis Spectrophotometer in the range of

200–800 nm. The morphology of the nanoparticles was analyzed using the micrographs obtained with a JEOL JSM-7600F scanning electron microscope. The size and shape of synthesized AuNPs were measured using a Phillips Tecnai F20 transmission electron microscope. For the TEM analysis, all samples were prepared by distributing a drop of colloidal solution onto a TEM copper grid, followed by drying at room temperature inside a desiccator. To know the crystalline nature of AuNPs X-ray diffraction (XRD) analysis was performed using a Bruker diffractometer model D8 ADVANCE DAVINCI. The XRD pattern was obtained with $\text{CuK}\alpha$ radiation (1.5418 Å) at 40 kV acceleration voltages. For XRD studies, the AuNPs colloidal solution was dried at low temperature and vaped to get a fine powder. Finally, the FT-IR spectra were collected on a Thermo Scientific FTIR instrument model Nicolet iS10 from the colloidal sample and *S. molle* L. leaf extract.

Results and Discussion

The color of the reaction mixture following the addition of *S. molle* L. leaf extract to the HAuCl_4 solution changed after 2 min from colorless to dark purple. The color variation are due to the excitation of surface plasmon vibration that occurred in the gold nanoparticles according to the Mie theory [13]. According to work reported by Mulvaney et al. [14], a large number of chemical effects can alter the optical behavior of small metal particles. Parameters such as size, shape, dielectric constant and surrounding environment influenced the intensity, position, and bandwidth of surface plasmon resonance spectra (SPR). Other factors like the stabilizing agents can also influence the absorption bands because the ligands can determine a great extent of electrons mobility in the metallic clusters. Thus, reduction of the gold ions to AuNPs was followed by UV–Vis spectroscopy technique. Figure 1 shows the UV–visible spectra of the reactions recorded as a function of the volume ratio of plant extract/salt-precursor (PE/SP) kept constant salt-precursor molarity (3 mM HAuCl_4). In our study, UV–Vis spectroscopic analysis of the synthesized AuNPs displays intense SPR peaks at 550 nm, typical of gold nanoparticles in good agreement with previous results [15]. The SPR peaks were increased by increasing the volume ratio. Therefore, a larger amount of synthesized AuNPs is obtained as the amount of the reducing and stabilizing agents increases. Also, it is clearly evident that the size and dispersion of the nanoparticles are increasing.

These results were verified by scanning electron microscopy (SEM) and their corresponding particle size evolution performed at the different PE/SP volume ratios employed in the AuNPs preparation. Figure 2a, b shows the SEM images of AuNPs obtained at the highest PE/SP volume ratios (3:1, 2:1), where nearly spherical particles with an average size of 20–26 nm can be seen. Figure 2c corresponds to the PE/SP volume ratio of 1:1 illustrating particle sizes up to 120 nm. Figure 2d, e displays AuNPs obtained for 1:2 and 1:3 volume ratio concentration exhibiting large particles sizes above 200 nm with spherical particle shapes. As can be seen, the size of gold particles increases as the relatively precursor-salt extract concentration in the reaction mixture increases. These findings

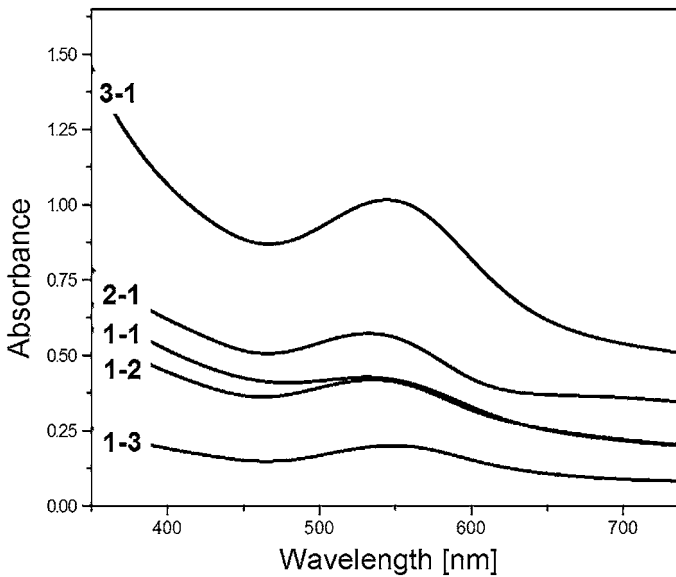


Fig. 1 UV-Vis spectrum of AuNPs at different PE/SP volume ratio

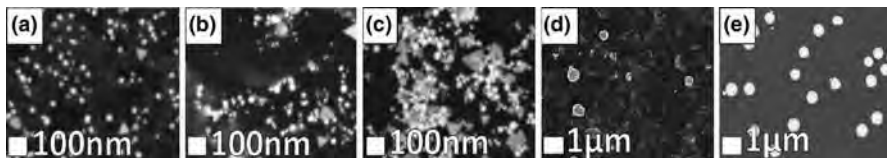


Fig. 2 SEM of gold nanoparticles obtained using *Schinus molle* L. extract at different PE/SP 3:1, 2:1, 1:1, 1:2 and 1:3 (a–e)

indicate that increasing the amount of the plant extract increase the reducing power, favoring the nucleation process and stabilization conditions. Moreover, the formed AuNPs were predominantly dispersed, stating that the plant extract contains substances acting as stabilization agents. These results are in good agreement with the work reported by Das et al. [16] who obtained different particle sizes by modifying the relationship $[Au]/[Protein]$. The capping agent will modify the surface interaction of the nanoparticles thus the catalytic activity will depend on the bio-conjugate.

Figure 3a, b shows high-magnification SEM micrographs of the synthesized nanoparticles for a PE/SP = 1:1 volume ratio. From these images, the formation of nanoparticles with a variety of shapes such as nanotriangles, nanorods, decahedral and other particles morphologies is appreciated. Higher proportions of PE/SP volume show the same structural forms, but most commonly were observed MTP shapes at intermediate values of PE/SP. These results indicate that for this volume ratio concentration there exists the enough quantity of the organic substances available to shape modification leads to the formation of MTP structures. However,

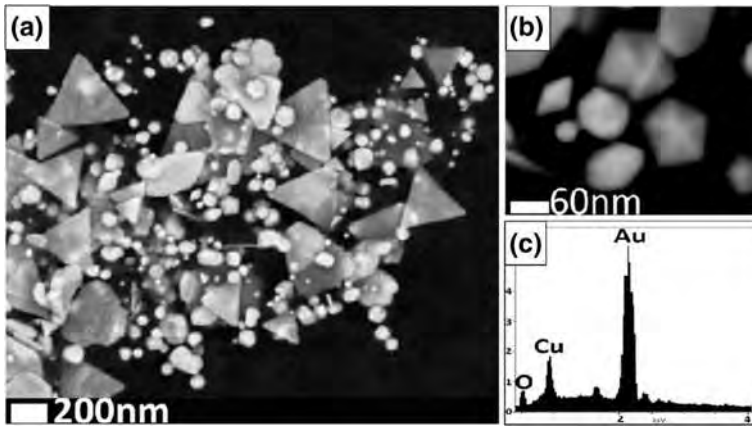


Fig. 3 SEM of gold nanoparticles using 1:1 of PE/SP and their corresponding EDS analysis (a–c)

below this volume ratio appreciate that the stabilizing agent is insufficient to control the growth of the NPs, so these reach sizes outside the nanoscale. On the contrary, for concentrations above this volume ratio, the amount of stabilizing agent is suitable for obtaining AuNPs. The last argument means that the formation of various shapes of NPs is dependent on their particle size starting in this work from about 26–40 nm. These particles shapes have been widely reported in the past for gold metallic clusters in the conventional chemical reduction methods [17]. It has been reported that the particles in hexagonal form are of great importance as they have an NIR absorption pattern used in biomedical imaging of cell and photothermal detection of cancer cells [18]. Moreover, elemental gold can be seen in the EDS spectrum at 2.3 keV (see Fig. 3c), which corroborates the reduction of gold ions. The peak for Cu are from the grid used, and the peak for O correspond to remaining organic extract content over the AuNPs or in the vicinity of the particles. These results are in agreement with those obtained through the UV–Vis spectroscopy technique. Figure 4a, b shows bright-field and dark-field TEM micrographs investigating the morphology and size of the AuNPs obtained for PE/SP = 1:1 volume ratio. The morphologies include spheroids with a size distribution (insert) in the range of 10–60 nm, and most of them have an average particle size of about 24 nm, whereas triangular-shaped particles are much larger, with an average size of 180 nm. It can also be clearly seen that AuNPs were well dispersed and stable for an extended period (6 months).

Figure 4c–h shows a series of TEM and SEM images of Au nanoparticles with different shapes, where the frequency of the structural forms is also illustrated. The analysis revealed the presence of icosahedral, quasi-spherical, triangular, and decahedral as the first structural shape configurations of the as-prepared gold nanoparticles. However, other morphologies in small percentages are also observed. As previously mentioned, the structural morphology of the AuNPs is strongly dependent on the PE/SP = 1:1 volume ratio. In a previous investigation, the AuNPs were theoretically analyzed from the perspective of the electrophilic fields

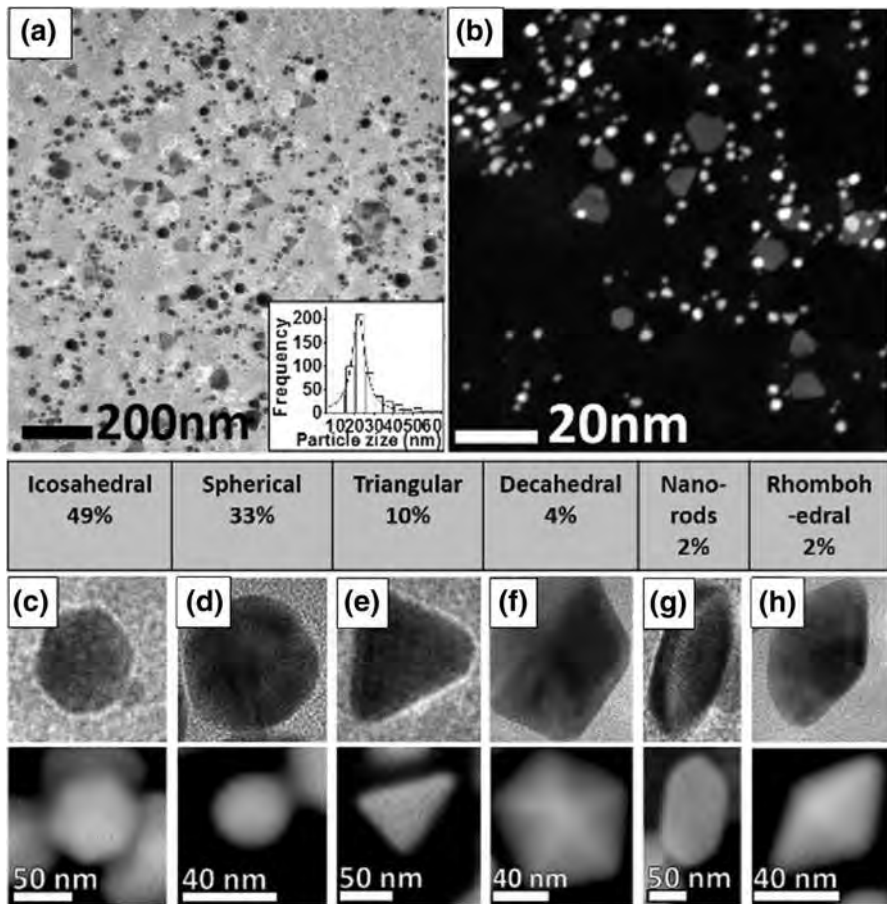


Fig. 4 Bright-field and dark-field TEM micrographs of AuNPs obtained using 1:1 PE/SP and their corresponding particle size distribution (a, b), TEM and SEM images of individual nanoparticles showing different shapes (c–h)

determined by Fukui functions [19] that are related to the chemical catalytic and selectivity properties of the Au clusters. It was determined that the MTP configurations have higher catalytic activity due to a large number of exposed faces (atoms on the surface) [20].

XRD analysis was performed on dried samples to find out the crystal structure of AuNPs (Fig. 5a). One set of diffraction peaks can index with (111), (200), (220), (311), (222) crystallographic planes corresponding to the gold face-centered cubic (*fcc*) (Fig. 5a). The remaining XRD peaks belong to the organic residues of the extract. HRTEM micrographs of MTP-Au nanoparticles obtained with the *S. molle* L. leaves extract are shown in Fig. 5b, c. The images illustrate the fringe spacings measured to be 0.23 nm, which corresponds to the interplanar separation of the (111) plane of *fcc* gold.

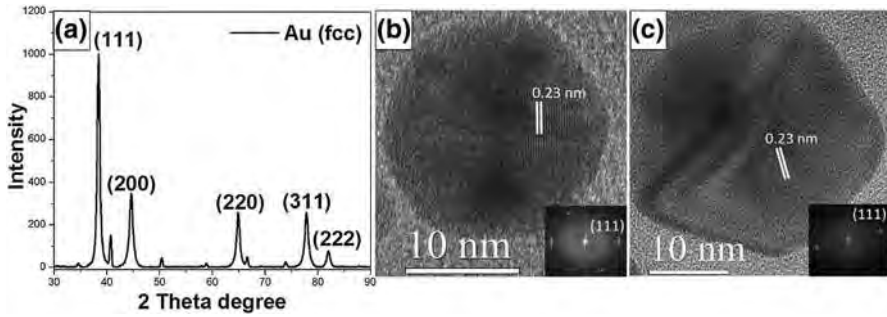


Fig. 5 XRD pattern of gold nanoparticles synthesized (a). HR-TEM micrographs of individual AuNPs and their corresponding FFT pattern (b, c)

The fast-Fourier transform pattern (FFT) indicated the crystalline nature of the synthesized material. FT-IR analysis assessed the possible functional groups present in the plant extract that was responsible for reduction and stabilization of AuNPs (Fig. 6). The spectrum of the NPs shows the vibration stretches at 2900 , 3320 , 1630 and 1600 cm^{-1} , which clearly indicates the presence of phenolic compounds [21]. The variations in the transmittance, mainly caused by the interaction of phenolic compounds with generated AuNPs, depict the role of these compounds in the reduction and capping of nanoparticles [22]. The application of medicinal plants for the synthesis and stabilization of nanoparticles is becoming a resource of great interest due to the multiple applications that confer the stabilizing agents to the surface of the nanoparticles. The nanoparticles are biofunctionalized by the vegetal biomass which confers the chemical characteristics of the medicinal plant used [23].

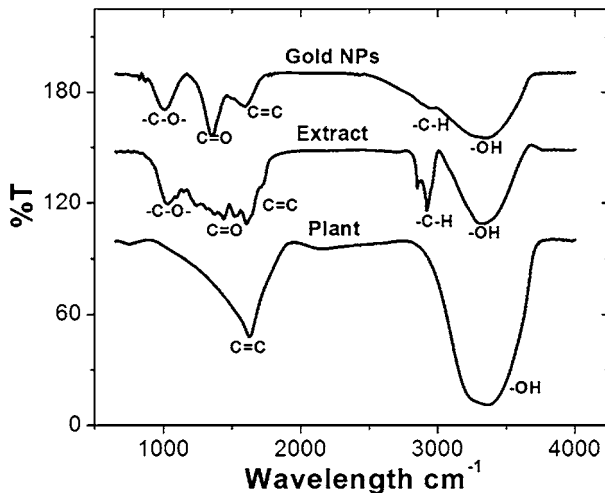


Fig. 6 FT-IR spectrum of *Schinus molle* L. plant, *Schinus molle* L. leaf extract, and gold nanoparticles

Conclusions

We successfully developed a green route to the synthesis of colloid AuNPs through the aqueous leaf extract of *S. molle* L. as potential reducing and stabilization agents. The size, morphology, chemical composition, as well as compounds of the plant extract were evaluated via a variety of techniques such as UV–Vis, SEM, TEM, XRD, HREM, and FT-IR. The size and shape of the particles are modulated by varying the volume of extract. The synthesized AuNPs were MTP in nature exhibiting particles sizes in the range of 10–60 nm, most of them with an average size of about 24 nm; whereas triangular shaped particles were larger having an average size of 180 nm. MTP synthesized particles possess excellent stability and compatibility for a broad range of catalytic applications. Finally, the FT-IR analysis shows that the functional groups responsible for the chemical reduction of AuNPs were phenolic compounds presents in *S. molle* L. leaf.

References

1. I. Hussain, N. B. Singh, A. Singh, H. Singh, and S. C. Singh (2016). Green synthesis of nanoparticles and its potential application. *Biotechnol. Lett.* **38**, 545–560.
2. J. E. Hutchison (2008). Greener nanoscience: a proactive approach to advancing applications and reducing implications of nanotechnology. *Acc. Nano* **2**, 395–402.
3. A. Feurtet-Mazel, S. Mornet, L. Charron, N. Mesmer-Dudons, R. Maury-Brachet, and M. Baudrimont (2016). Biosynthesis of gold nanoparticles by the living freshwater diatom *Eolimna minima*, a species developed in river biofilms. *Environ. Sci. Pollut. Res.* **23**, 4334–4339.
4. M. S. Nejad, M. Khatami, and G. H. S. Bonjar (2016). Extracellular synthesis gold nanotriangles using biomass of *Streptomyces microflavus*. *IET. Nanobiotechnol.* **10**, 33–38.
5. M. Noruzi (2015). Biosynthesis of gold nanoparticles using plant extracts. *Bioproc. Biosyst. Eng.* **38**, 1–14.
6. T. N. J. I. Edison, Y. R. Lee, and M. G. Sethuraman (2016). Green synthesis of silver nanoparticles using *Terminalia cuneata* and its catalytic action in reduction of direct yellow-12 dye. *Spectrochim. Acta A* **161**, 122–129.
7. G. Sathishkumar, K. J. Pradeep, V. Vignesh, C. Rajkuberan, M. Jeyaraj, M. Selvakumar, J. Rakhi, and S. Sivaramakrishnan (2016). Cannonball fruit (*Couroupita guianensis*, Aubl.) extract mediated synthesis of gold nanoparticles and evaluation of its antioxidant activity. *J. Mol. Liq.* **215**, 229–236.
8. V. Ravichandran, S. Vasanthi, S. Shalini, S. A. Ali Shah, and R. Harish (2016). Green synthesis of silver nanoparticles using *Atrocarpus altilis* leaf extract and the study of their antimicrobial and antioxidant activity. *Mater. Lett.* **180**, 264–267.
9. B. Paul, B. Bhuyan, D. D. Purkayastha, M. Dey, and S. S. Dhar (2015). Green synthesis of gold nanoparticles using *Pogestemon benghalensis* (B) O. Ktz. leaf extract and studies of their photocatalytic activity in degradation of methylene blue. *Mater. Lett.* **148**, 37–40.
10. A. K. Mittal, Y. Chisti, and U. C. Banerjee (2013). Synthesis of metallic nanoparticles using plant extracts. *Biotechnol. Adv.* **31**, 346–356.
11. V. Kumar and S. K. Yadav (2009). Plant-mediated synthesis of silver and gold nanoparticles and their applications. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **84**, 151–157.
12. E. A. Hayouni, I. Chraief, M. Abedrabba, M. Bouix, J.-Y. Leveau, H. Mohammed, and M. Hamdi (2008). Tunisian *Salvia officinalis* L. and *Schinus molle* L. essential oils: their chemical compositions and their preservative effects against *Salmonella* inoculated in minced beef meat. *Int. J. Food Microbiol.* **125**, 242–251.
13. G. Mie (1908). Articles on the optical characteristics of turbid tubes, especially colloidal metal solutions. *Ann. Phys.* **25**, 377–445.

14. P. Mulvaney (1996). Surface plasmon spectroscopy of nanosized metal particles. *Langmuir* **12**, (3), 788–800.
15. J. Yu, D. Xu, H. N. Guan, C. Wang, and L. K. Huang (2016). Facile one-step green synthesis of gold nanoparticles using *Citrus maxima* aqueous extracts and its catalytic activity. *Mater. Lett.* **166**, 110–112.
16. S. K. Das, C. Dickinson, F. Lafir, D. F. Brougham, and E. Marsili (2012). Synthesis, characterization and catalytic activity of gold nanoparticles biosynthesized with *Rhizopus oryzae* protein extract. *Green Chem.* **14**, (5), 1322–1334.
17. M. Grzelczak, J. Pérez-Juste, P. Mulvaney, and L. M. Liz-Marzán (2008). Shape control in gold nanoparticle synthesis. *Chem. Soc. Rev.* **37**, 1783–1791.
18. V. Karthick, V. G. Kumar, T. S. Dhas, K. Govindaraju, S. Sinha, and G. Singaravelu (2015). Biosynthesis of gold nanoparticles and identification of capping agent using gas chromatography-mass spectrometry and matrix assisted laser desorption ionization-mass spectrometry. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **15**, (6), 4052–4057.
19. R. Esparza, J. Ascencio, G. Rosas, J. F. Sánchez Ramírez, U. Pal, and R. Perez (2005). Structure, stability and catalytic activity of chemically synthesized Pt, Au, and Au–Pt nanoparticles. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **5**, 641–647.
20. R. Esparza, G. Rosas, M. L. Fuentes, J. S. Ramírez, U. Pal, J. Ascencio, and R. Pérez (2007). Synthesis of gold nanoparticles with different atomistic structural characteristics. *Mater. Charact.* **58**, 694–700.
21. E. Pretsch, P. Bühlmann, C. Affolter, E. Pretsch, P. Bhuhlmann, C. Affolter, *Structure Determination of Organic Compounds* (Springer, Berlin, 2009).
22. H. Lallawmawma, G. Sathishkumar, S. Sarathbabu, S. Ghatak, S. Sivaramakrishnan, G. Gurusubramanian, and N. S. Kumar (2015). Synthesis of silver and gold nanoparticles using *Jasminum nervosum* leaf extract and its larvicidal activity against filarial and arboviral vector *Culex quinquefasciatus* Say (Diptera: Culicidae). *Environ. Sci. Pollut. Res.* **22**, 17753–17768.
23. V. G. Kumar, S. D. Gokavarapu, A. Rajeswari, T. S. Dhas, V. Karthick, Z. Kapadia, and S. Sinha (2011). Facile green synthesis of gold nanoparticles using leaf extract of antidiabetic potent *Cassia auriculata*. *Colloid Surf. B* **87**, (1), 159–163.

Green Synthesis of Silver Nanoparticles Using *Valeriana officinalis* Aqueous Extract

F. Mares-Briones¹, M.S. Aguilar¹, N. Fletes¹, S. E. Borjas-García² and G. Rosas¹

¹ Instituto de Investigaciones en Metalurgia y Materiales, Departamento de Metalurgia Física, UMSNH Morelia, Michoacán, México.

² Instituto de Física y Matemáticas, UMSNH, Morelia, Michoacán, México.

In recent years, the silver nanoparticles have attracted the interest of research in Nanoscience and nanotechnology due to its advantageous applications in biomedicine, drug delivery, food industry, agriculture, textile, water treatment, catalysis, antibacterial and anti-fungal [1]. Currently, green synthesis of nanoparticles has received enormous attention because it is clean, non-toxic and environmentally friendly method [2-3]. This work, exposes biosynthesis AgNPs by biochemical reduction of Ag^{+1} to Ag^0 from silver nitrate solution (AgNO_3), using an aqueous extract of *Valeriana* (*Valeriana officinalis*) as a reducing agent and stabilizing agent at room temperature.

The *V. officinalis* root extract was milled to obtain fine powders to ensure more significant leaching of active substances. The extract was prepared with different concentrations of plant powder in 50 mL of distilled water (0.25, 0.50, 0.75 and 1.0 g). Subsequently, reaction mixtures with each of the concentrations of the extract were prepared using the silver salt at 5mM. The nanoparticles were characterized by UV-vis, XRD, SEM, and TEM. The color change of the aqueous extract from yellow to brown indicated the formation of silver nanoparticles in the reaction mixture. 10mL aliquots of each the experiment were collected and analyzed by UV-vis spectroscopy. The appearance of an absorption peak between 420-450 nm, which is due to the presence of silver nanoparticles in solution [4], was observed. As concentration increases of the *V. officinalis* extract the density of nanoparticles increased, keeping constant the concentration of silver salt in 5 mM (Fig. 1). SEM analysis confirmed the presence of silver nanoparticles in the reaction medium. Fig. 2 (a) shows polydispersed particles mostly of them spherical in nature and with particle sizes below 100 nm. Fig. 2 (b) displays a dispersive energy analysis (EDS) confirmed the existence of silver in the solid state. Metallic silver shows a characteristic peak at approximately 2983 keV [5]. X-ray diffraction pattern in Figure 3 shows the crystalline nature of the silver nanoparticles synthesized by aqueous *V. officinalis* extract. The diffractogram displays four different diffraction peaks observed in the range of 2θ ; 35-80°. Which can be indexed with the planes (111), (200), (220) and (311) of the face-centered cubic phase of silver, in agreeing with Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS) data file [00-004-0783]. The size and morphology of the synthesized nanoparticles were determined by TEM images (Fig. 4). The shape of the synthesized nanocrystals was spherical. The size range of the nanoparticles is between 10-60 nm with an average size of 22 nm. Higher density of nanoparticles is observed at a concentration of the plant extract of 1 g (Fig. 4a-b). Fig. 4c shows a high-resolution image (HR-TEM), and its corresponding FFT pattern reveals the crystalline nature of AgNPs. The inter-spacing corresponds to the 0.23 nm distance that belongs to (111) crystallographic planes of silver.

In summary, silver nanoparticles were synthesized by a biological method using an aqueous extract of *Valeriana officinalis* as reducing and stabilizing agent. UV-vis spectroscopy showed the SPR absorption band at 440 nm, characteristic of AgNPs. The crystalline nature of the synthesized nanoparticles is evidenced by the diffraction peaks in XRD analysis. The morphological studies by electron microscopy show spherical AgNPs with an average size of 22 nm.

References:

- [1] Abdolhossein Miri *et al*, Volume **141** (2015), p. 287.
 [2] Shikuo Li *et al*, Green Chem. (2007).
 [3] T. C. Prathna *et al*, B Biol. Sci **84** (2014), p. 65.
 [4] Babak Sadeghi *et al*, Spectrochim acta A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy **134** (2015), p. 310.
 [5] Umesh B. *et al*, Ind Crop Prod **46** (2013), p. 132.

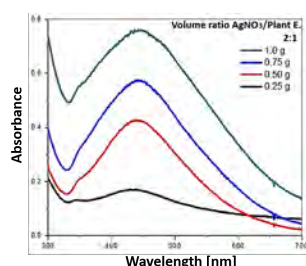


Figure 1. UV–Vis spectra of AgNPs synthesized at different plant extract concentration.

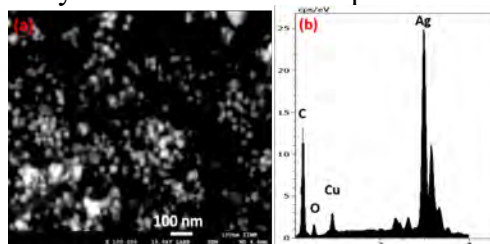


Figure 2. (a) SEM of silver nanoparticles obtained using *Valeriana officinalis* extract and (b) EDS analysis.

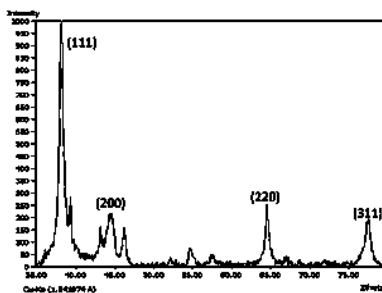


Figure 3. XRD pattern of silver nanoparticles biosynthesized.

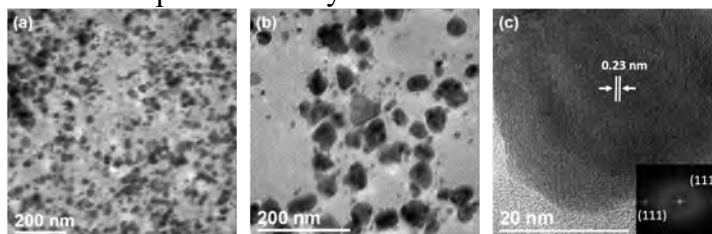


Figure 4. (a-b) Bright-field TEM images of AgNPs and (c) HR-TEM micrographs of individual AgNPs and their corresponding FFT pattern.

PAPER

Bimetallic Ag@Pt core-shell nanoparticles and their catalytic activity by a green approach

To cite this article: F Mares-Briones *et al* 2019 *Mater. Res. Express* **6** 0850h8

View the [article online](#) for updates and enhancements.



IOP | ebooks™

Bringing you innovative digital publishing with leading voices to create your essential collection of books in STEM research.

Start exploring the collection - download the first chapter of every title for free.



PAPER

Bimetallic Ag@Pt core-shell nanoparticles and their catalytic activity by a green approach

RECEIVED
25 March 2019REVISED
23 May 2019ACCEPTED FOR PUBLICATION
13 June 2019PUBLISHED
21 June 2019F Mares-Briones¹ , O Barragán-Mares², J L López-Miranda³ , R Esparza³ and G Rosas¹ ¹ Instituto de Investigación en Metalurgia y Materiales, UMSNH, edificio U, ciudad universitaria. C.P. 58060, Morelia Michoacán, México² Facultad de Ciencias Químicas, Universidad de Colima, Km 9 Carretera Colima-Coquimatlán s/n, Coquimatlán. C.P. 28400, Colima, México³ Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada, Universidad Nacional Autónoma de México, Boulevard Juriquilla 3001, Santiago de Querétaro, Querétaro, C.P. 76230, MéxicoE-mail: grtrejo07@yahoo.com.mx and grtrejo@umich.mx**Keywords:** Ag@Pt bimetallic nanoparticles, biosynthesis, *Schinus molle* L, structural characterization, catalytic activity**Abstract**

In the present study, silver@platinum nanoparticles were synthesized by aqueous extract of *Schinus molle* L. leaves. For the preparation of the bimetallic nanoparticles, a two-step strategy was followed. First, Ag nanoparticles as seeds were obtained varying the ratio of plant extract/AgNO₃-precursor salt concentration. Second, various H₂PtCl₆ salt concentrations were added for growing a platinum shell in the Ag seeds, with no more plant extract addition. Also, the catalytic activity of the bimetallic nanoparticles was tested against the degradation of methylene blue dye. The products derived from the synthesis of the two stages were characterized by UV-vis spectroscopy (UV-vis), x-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), scanning electron microscopy (SEM), and transmission electron microscopy. UV-vis spectra showed that the AgNPs-typical absorption band decreases with the addition of the H₂PtCl₆ precursor, which indicates the formation of Ag@PtNPs. XRD patterns prove that the Ag@PtNPs have a face-centered cubic structure. The SEM and TEM analyses showed that most of the particles obtained have an irregular dendritic-type morphology, having particle sizes in the range of 20–100 nm, with an average size of approximately 45 nm. FT-IR spectroscopy showed that the functional groups of phenolic compounds were responsible for the NPs' chemical bioreduction. In addition, the nanoparticles showed excellent catalytic activity in the degradation of the methylene blue dye.

1. Introduction

Current advances in metallic nanoparticle (NP) research have created growing interest because of their unique properties and possible applications in different fields [1, 2]. The physicochemical properties of nanoparticles are subject to their chemical composition, size, size distribution, shape, and structure. Nanoparticles of transition metals, such as Pt, Pd, Au, and Ag, show the highest catalytic activities [3]. For this purpose, Pt stands out, although it is scarce and expensive, which decreases its possible applications [4].

On the other hand, bimetallic nanoparticles have emerged as an exciting alternative for catalytic applications due to their synergistic effects. Notably, the formation of bimetallic core-shell-type structures holds a singular interest since they interfere with the properties of the nanoparticles. Past investigations well documented the improvement of the catalytic properties in a core-shell-type distribution composed of precious metals. The core-shell configuration provides further functionalities due to the new, active interfaces between the core and the shell. It is possible to obtain an improvement of the catalytic effect of the most active metal (shell) using the less active metal (core) as a base. In the core-shell mode, we expected that the electron density would increase the ability of the electron mobility that leads to the electron-transfer enhancement the catalytic effect, in addition to the advantage of the lower synthesis cost [5, 6].

Particularly, Silver@Platinum nanoparticles (Ag@PtNPs) have become promising candidates due to their excellent properties, which increase their use in fields like medicine, pharmaceutical, and electronics [7, 8]. Many studies focus on measuring reaction kinetics and determining selectivity when NPs are used as a catalyst in oxidation reactions; this has application in the development of fuel cells that work based on the generation of hydrogen through oxidation reactions of CO [9, 10].

According to several works, the bimetallic Ag-Pt systems in a core-shell configuration can be obtained in a dendritic or polynuclear shape, which depends on the surfactants used during the reduction and stabilization process. On the other hand, this growth affects the catalytic properties of the bimetallic particles in comparison to the monometallic counterparts, which significantly improves the exposed surface area and therefore, the active points for the transfer of electrons in redox reactions [11, 12].

The synthesis of bimetallic nanoparticles by traditional chemical reduction methods sometimes involves the use of toxic substances and by-products that are detrimental to the environment, which restricts their potential applications [13]. Toxic-free, eco-friendly, and low-cost green synthesis processes lead to the use of the natural biodiversity of the medicinal plants [14–16]. Furthermore, the biological synthesis can be applied to produce large quantities of nanoparticles, with a comparatively good-sized control and morphology [17]. Thus, in this study, we show the results attained in the novelty green preparation of Ag@Pt nanoparticles by employing an aqueous extract of *Schinus molle* L. leaves. This plant contains different flavonoids, terpenoids, and tannins [18], which are the possible substances that behave as both reducing agents and stabilizers.

2. Material and methods

2.1. Materials and plant extract preparation

The materials used for the development of the Ag@Pt nanoparticles were silver nitrate (AgNO_3), chloroplatinic acid hydrate (H_2PtCl_6) as crystals acquired from Meyer Reagent, and *Schinus molle* L. obtained from a local market. Deionized water was used to prepare the aqueous solutions of AgNO_3 , H_2PtCl_6 , and the plant extract. Fresh leaves of *Schinus molle* L. (50 g) were washed with distilled water and dried at room temperature for 10 days in sunlight. The dried leaves were cut and milled using a vibratory mill (SPEX 8000M) for 7 min to obtain a fine powder. A *Schinus molle* L. aqueous solution was made, employing 2 g of particles in 100 ml of deionized water. The mixture was boiled at 80 °C under magnetic stirring for 25 min, cooled, and filtrated through Whatman No. 41 paper.

2.2. Synthesis of Ag@Pt nanoparticles

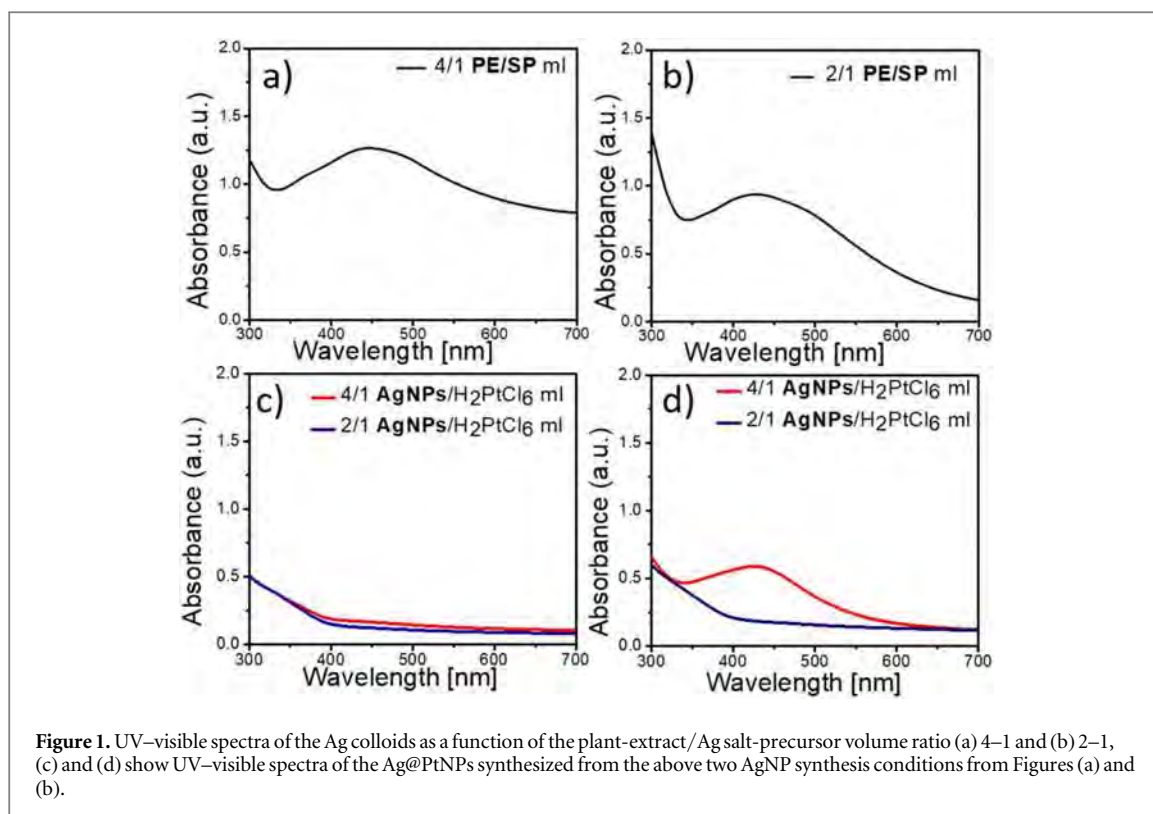
The synthesis reaction of the bimetallic nanoparticles was carried out by the method of chemical reduction of the metal salts. In the first stage, the AgNPs seeds were synthesized by mixing the *Schinus molle* L. extract and the aqueous solution of silver nitrate (AgNO_3) at room temperature. The 2–1 and 4–1 volume ratios of plant extract/precursor salt (PE/SP) were adjusted to a final volume of 10 ml. In the second stage, the aqueous solution of chloroplatinic acid hydrate (0.5 mM, H_2PtCl_6) was added dropwise to the suspension containing the AgNPs seeds. To evaluate the influence of metal salt concentration on the formation of bimetallic nanoparticles, the volume ratios of 1–1 and 4–1 AgNPs/ H_2PtCl_6 were used.

2.3. Structural characterization

The formation of nanoparticles was monitored by the UV–vis spectroscopy technique with a USB 4000 UV–vis spectrophotometer in the range of 200–800 nm. The Ag@PtNPs morphology was analyzed using a JEOL JSM-7600F scanning electron microscope. Observations of the shape and size of NPs were made using a Phillips Tecnai F20 transmission electron microscope at 200 keV acceleration voltage. To know the crystallographic phase of the reaction products, an x-ray diffraction analysis (XRD) was conducted using a Bruker diffractometer model D8 ADVANCE DAVINCI with $\text{CuK}\alpha$ radiation (1.5418 Å) at acceleration voltages of 40 kV. Finally, the Fourier transforms infrared spectroscopy (FT-IR) spectra registered on a Thermo Scientific FTIR instrument model Nicolet iS10 from the colloidal sample and the *Schinus molle* L. leaf extract.

2.4. Reduction of methylene blue dye

The catalytic activity was measured in the AgNPs and Ag@PtNPs through the degradation of the methylene blue dye. The studio was performed in 3.5 ml quartz cuvettes. 2.5 ml of a 10^3 M methylene blue solution was added to 0.5 ml of the solution, containing either AgNPs or Ag@PtNPs. The catalytic activity of the nanoparticles was investigated by UV–vis, and changes in the absorbance band of methylene blue (664 nm) were observed at regular periods.



3. Results and discussions

Following the addition of the leaf extract of *Schinus molle* L. to the precursor salt of AgNO_3 , the color of the solution changed from colorless to brown after 5 min of reaction, indicating the formation of the silver nanoparticles. The color change is associated with the surface plasmon resonance (SPR) that happens in the metallic nanoparticles [19]. Figures 1(a) and (b) present the UV-vis spectra of the Ag colloids as a function of the plant extract/Ag-salt concentration ratio (PE/SP), keeping the molarity of AgNO_3 constant at 3 mM. The SPR absorption band positioned at 450 nm, is attributed to the presence of silver nanoparticles [20]. The intensity of the SPR grew with the PE/SP ratio, indicating more amounts of synthesized AgNPs. At the same time, the size and dispersion of the nanoparticles improved.

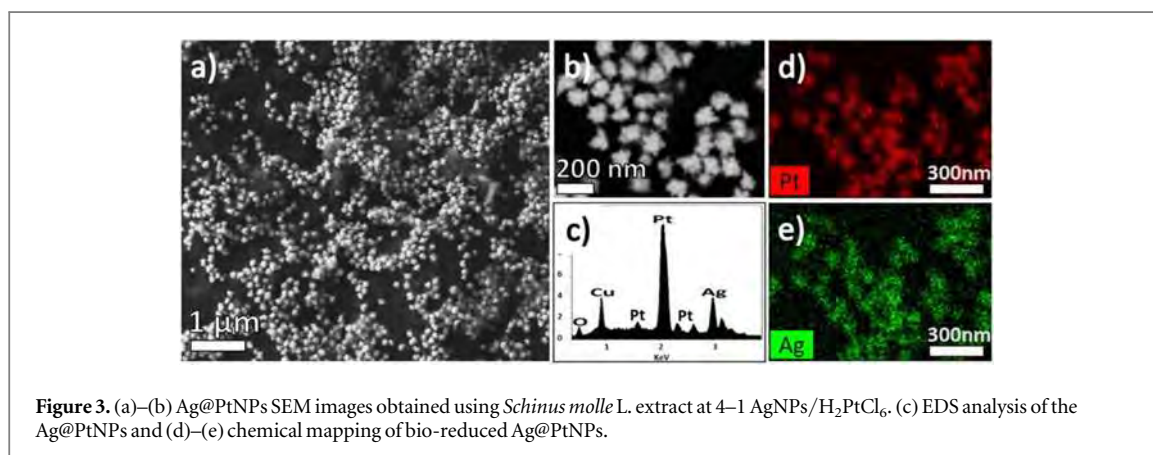
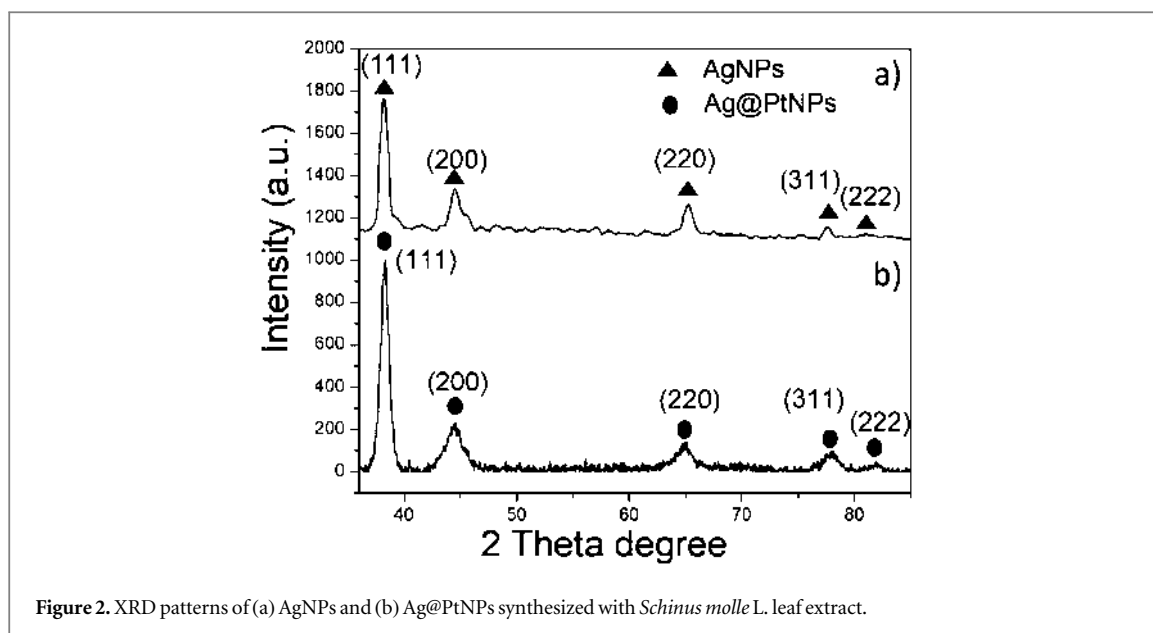
Figures 1(c) and (d) show the UV-vis spectra of the Ag@Pt bimetallic NPs that were obtained utilizing the volume ratios of 4–1 and 2–1 (AgNPs-seeds/ H_2PtCl_6), respectively. It is important to note that for the synthesis of bimetallic nanoparticles, no more *Schinus molle* L. extract was added. The color of the mixture changed from brown to dark brown after 10 min of the addition of Pt salt to the AgNPs-seeds. This color change is related to the reduction of Pt metallic ions on the Ag monometallic seeds, which modified their surface optical properties.

The UV-vis spectra show that the AgNPs' band intensity lowered with the increase of the H_2PtCl_6 precursor. This behavior was more evident as the volume ratio of the AgNPs/ H_2PtCl_6 decreased from 4–1 to 2–1 due to the platinum nanoparticles not presenting a typical SPR absorption band, showing an asymptotic curve. These results agree with the previous investigations [21, 22], where the characteristic absorption band of silver depressed, which in turn depends on the thickness of the platinum shell.

It can be deduced that the Ag seeds that were previously prepared are coated with various Pt layers, following heterogeneous nucleation to achieve core-shell type nanostructures. Meanwhile, from spectra, corresponding to 4–1 volume ratio (AgNPs/ H_2PtCl_6) (figure 1(d)), an Ag-SPR absorption band was observed due to a small number of Pt layers deposited in the Ag seeds.

XRD characterization was performed to determine the crystal structure of the obtained products. Figures 2(a) and (b) show two diffraction patterns, corresponding to Ag seeds and Ag@PtNPs respectively. Both sets of diffraction peaks are centered approximately at 38.32° , 44.48° , 64.91° , 77.89° , and 81.88° , which can be indexed with the crystallographic planes (111), (200), (220), (311), and (222) of the Ag face-centered cubic (fcc) structure.

The XRD peaks related to the crystallographic planes of Ag are isostructural to the Pt lattice. However, the positions of these peaks are located near to the Ag structure. A more detailed analysis of the pattern corresponding to Ag@PtNPs indicates the asymmetry of the planes (220), (311), and (222) towards high angular positions that can be associated with the thickness of the Pt shell, given that these peaks are near to the diffraction



peaks of Pt [23]. Also, this behavior indicates that some nanoparticles are covered by platinum forming a core–shell structure, according to work reported by Yu [24]. Therefore, the XRD pattern shows the formation of the Ag-core@Pt-shell atoms configuration. These results are entirely in agreement with the derivatives of the UV–vis technique.

Figures 3(a) and (b) show representative SEM micrographs of the Ag@PtNPs obtained by the low-angle backscattered electron technique that corresponds to the sample synthesized at a 4:1 volumetric ratio (AgNPs/H₂PtCl₆). According to the previous characterization techniques (UV–vis and XRD), the specimens are formed by Ag@Pt bimetallic NPs. Figure 3(a) shows an image in which the presence of high-density and well-dispersed bimetallic nanoparticles were observed, indicating available reduction agents and stabilization agents present in the *Schinus molle* L. plant. On the other hand, figure 3(b) shows another micrograph from the same synthesis condition. As can be seen, the particles appear with dendritic-type morphology, indicating PtNPs' aggregation during the Pt ions bioreduction on the silver seeds following a polynuclear growth process. Such growth is possible due to the rapid addition rate of H₂PtCl₆ salt. However, this type of growth can also be caused by high concentrations of the corresponding secondary salt, according to previous investigations [25, 26]. In this way, when the Pt precursor is not present in sufficient quantity, the branched growth of the particles is not obtained.

On the other hand, figure 3(c) shows the energy-dispersive x-ray spectroscopy (EDS) chemical analysis of the products, which corroborates the elements that constitute these particles. The spectrum shows that the detection of the Ag and Pt is evident. The presence of O and Cu is attributed to the organic material and sample holder, respectively. According to the chemical mapping shown in figures 3(d) and (e), the location of the Ag and Pt x-ray signals matches well between them, confirming the bioreduction of Ag@Pt dendritic morphology at room temperature.

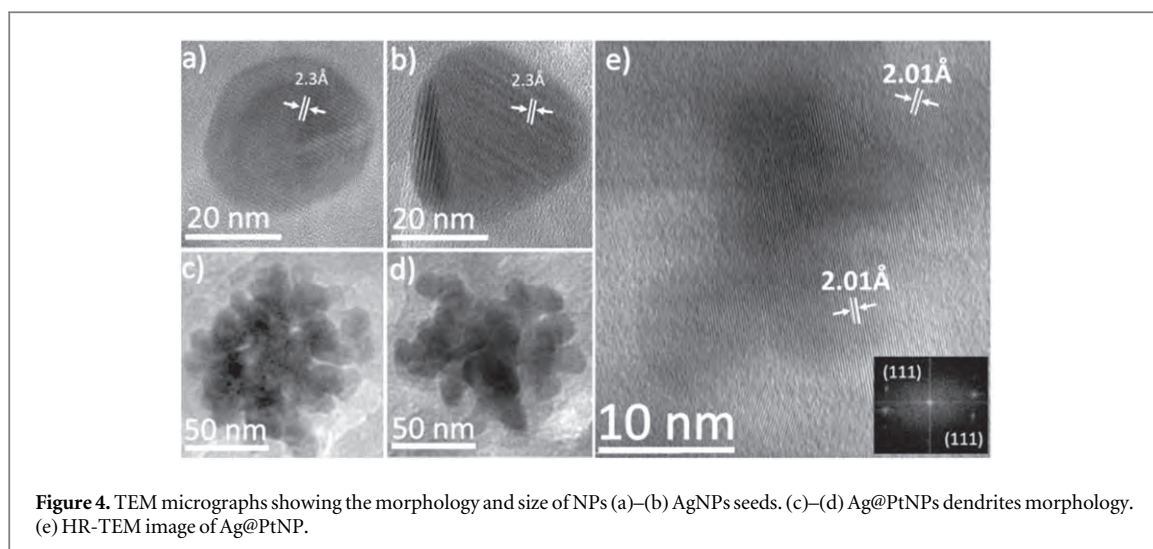


Figure 4. TEM micrographs showing the morphology and size of NPs (a)–(b) AgNPs seeds. (c)–(d) Ag@PtNPs dendrites morphology. (e) HR-TEM image of Ag@PtNP.

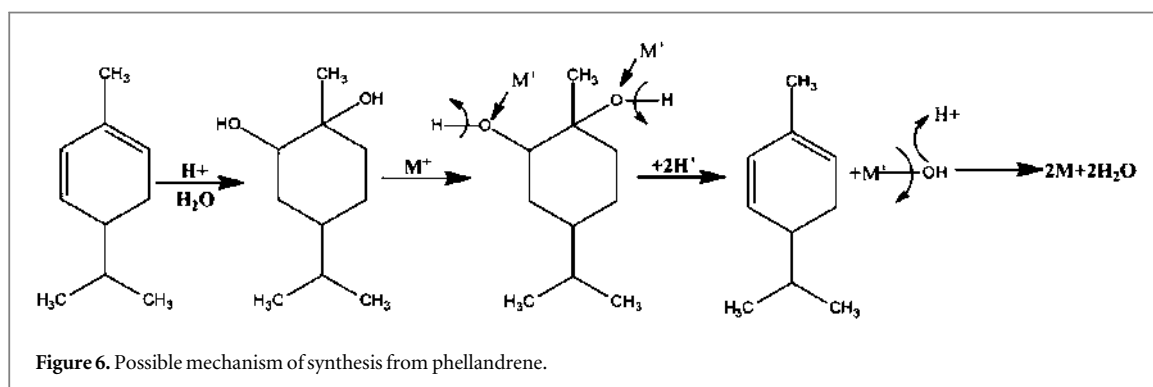
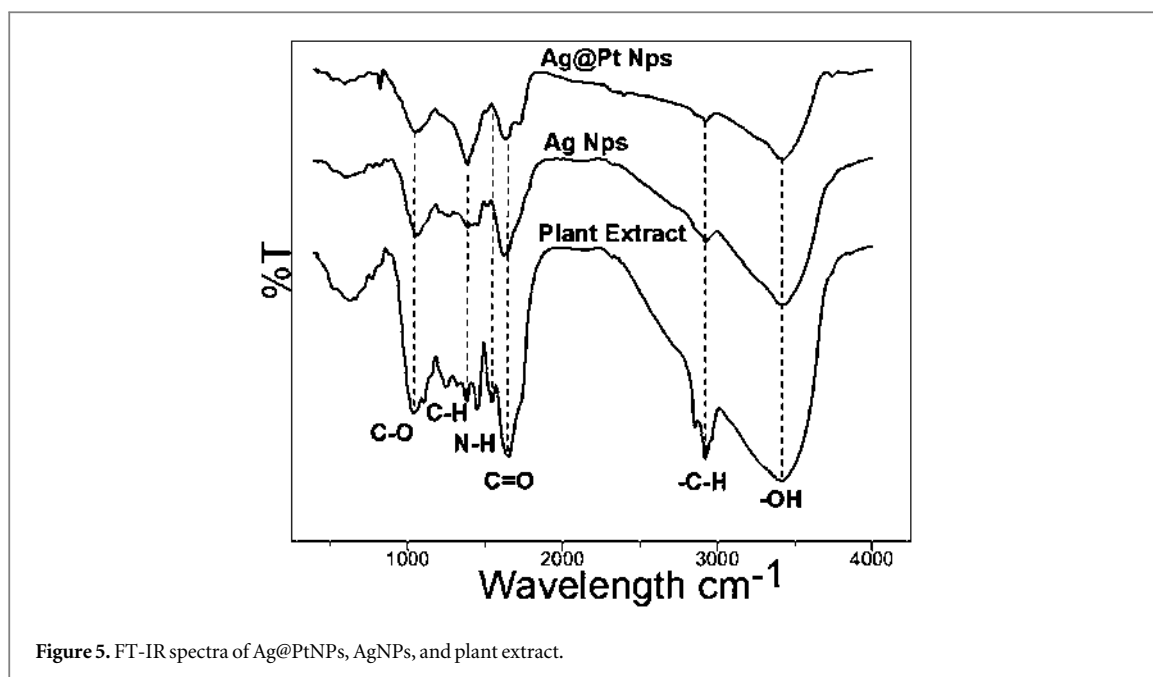
Studies performed using the transmission electron microscopy (TEM) technique are shown in figure 4. Subsections a and b display two bright-field (BF)-TEM micrographs of individual AgNPs processed from the sample at a 4–1 volume ratio of PE/SP. The Ag seed particles present an irregular morphology, showing multi-twinned (MTP) and single-twinned (STP) structures. The particle size distribution varied from 10 to 40 nm with an average size of 18 nm. Figures 4(c)–(d) display two BF-TEM micrographs of bimetallic aggregates of Ag@PtNPs processed from the sample at a volume ratio of 2–1 AgNPs/H₂PtCl₆ starting from the AgNP seeds solution. From the images, the dendritic morphology of Ag@Pt particles with their preferential growth of Pt branches on the Ag seeds can be observed.

This type of morphology can be attributed to the polynuclear development of Pt following heterogeneous nucleation. This statement means Pt nucleation behavior under AgNPs seeds did not follow a mononuclear order growth on the surface of the silver nuclei. Contrarily, Pt atoms add on new cores formed from the same element. Thus, the particles corresponding to the Pt element are forming small clusters. First, on the Ag seeds facets and then on their own Pt atoms that form aggregates. These comments are based on the different growth orientations of PtNPs aggregates. Such Pt deposition occurs in the first instance by low energy points due to the facets commonly observed in AgNPs. In the second place, factors such as precursor concentration, secondary-salts addition rate, and reduction rate play a significant role in the bimetallic particles' final morphology and Pt shell thickness [27].

The spatial separation between the branches of dendritic aggregates implies a large surface area exposed, which contains several active sites for reactivity, similar to those of the porous particles. On the other hand, it should be emphasized that these particles are well dispersed and smaller than 100 nm, indicating the efficiency of *Schinus molle* L. as a reducing and stabilizing agent. Figure 4(e) shows a high-resolution (HR)-TEM micrograph of a bimetallic nanoparticle. The measurement between the lines indicates an interplanar distance of 2.01 Å, which corresponds to (111) planes of Pt with an fcc lattice. According to the above characterization technique, this method confirms that the Pt atoms nucleate on the surface of the monometallic AgNPs.

In past investigations, Ag-Pt bimetallic branched type nanoparticles have been synthesized using chemical reduction methods. All of them work by employing different surfactants that can be related to the growth of the nanostructures. It was mentioned that the amount of the surfactant is predominant to the formation of these branched nanostructures. Cuiling Li [28] emphasizes that the addition of non-ionic surfactants plays a crucial role in the synthesis of dendritic nanostructures of Pt. Also, with an increase of the precursor source of Pt in the precursor solutions, the percentage of Pt on the Ag nuclei and the bimetallic particle sizes will increase gradually [28].

In the first instance, biomolecules acting as surfactants in the *Schinus mole* L extract from this work, contributing in the same way to the formation of the bimetallic particles. However, in our experimental observations, we consider that the surfactant type does not influence the growth of branched bimetallic particles. As mentioned before, once the Ag seeds are formed, no more surfactant is added to the reduction of the Pt salt. Thus, this procedure may indicate that natural stabilizing agents do not necessarily influence the development of branched nanoparticles because the Ag seeds are semispherical particles. However, we think that both the amount of the precursor agent added and the quickness with which Pt was added to Ag seeds are responsible for the formation of dendritic nanostructures. As there is a higher amount of reduced ions of Pt, the growth in the faceted surface of silver is faster. In this manner, the Pt atoms are aggregated to the surface of Ag seeds, rapidly growing not in mononuclear mode but polynuclear. Many Pt atoms that are available to adhere to Ag surfaces



form multiple nuclei for their later growth. This growth develops randomly depending on the number of atoms deposited on each surface site of Ag. These findings conclusively indicate that the size of the nucleus varies and is irregular from where the growth of the more closely packed planes will follow, that is to say, the (111) planes that were determined by HREM. Other works mention that the precursor salt amount influences the branched particle development [27].

The FT-IR study evaluates the identity of the functional groups present in the biomolecules of the plant extract, their part in the reduction of the metal precursors, and the stabilization of the bimetallic NPs. The spectrum of the plant extract (figure 5) revealed absorption bands in the vibration stretches at 3320 cm^{-1} ; 2900 cm^{-1} ; 1630 cm^{-1} ; multiple signals between $1400\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$; and an intense around 1100 cm^{-1} . The wideband observed at 3320 cm^{-1} is associated with the stretching of hydroxyl group O–H in phenolic compounds; the band at 2900 cm^{-1} suggests the presence of cyclic alkanes due to the symmetric and asymmetric stretching of C–H, while the observed bands between 1400 and 1500 cm^{-1} is a characteristic signal of branched alkanes.

It is well known that proteins can bind to metallic NPs through free amine groups, and therefore, generate stabilization of NPs by surface-bound proteins [18]

These signals are representative of terpene systems; according to Akrem-Hayouni [18], the extract of *Schinus molle* L. leaves is composed of 95.67% monoterpenes, mainly α and β phellandrene. Under aqueous conditions, these unsaturated structures can suffer hydration reactions, generating alcohols that might be able to interact by substitution and addition reactions with the metallic precursors, promoting the reduction of the Ag@PtNPs (figure 6). On the other hand, the sharp peaks observed at 1630 and 1000 cm^{-1} are related to the presence of the carbonyl groups C=O, and C–O in the stretching mode belong to the amino acids in the plant. It is well known that proteins can bind to metallic NPs through free amine groups, and therefore, generate stabilization of NPs by surface-bound proteins [29]. Although the most characteristic signal of N–H, which is the stretching, is not

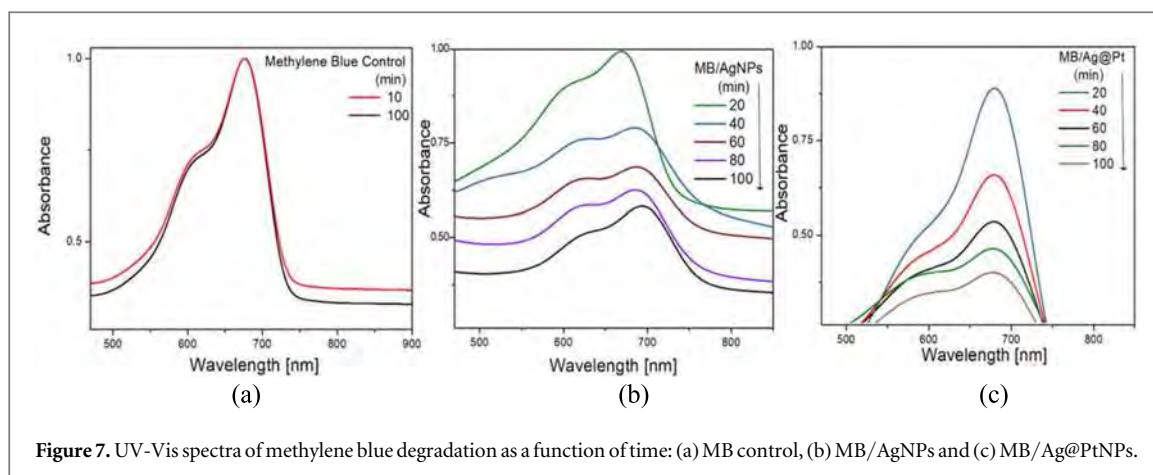


Figure 7. UV-Vis spectra of methylene blue degradation as a function of time: (a) MB control, (b) MB/AgNPs and (c) MB/Ag@PtNPs.

visible due the overlapping of the band of O–H, it is possible to observe the bending of the N–H bond around 1600 cm^{-1} .

In the IR spectrum of NPs, it is remarkable to see the reduction of the signals matching the C=O and C–O stretching vibrations. This variation in the bands is assigned to the interaction between C=O, C–O and the NPs, suggesting its role as surfactants of the NPs with high-affinity coordination; on coordinated systems, there exists π -back bonding between transition metals and ligands, affecting the vibrations in the bonds of ligands [30].

The catalytic activity of the AgNPs and Ag@PtNPs was evaluated against the degradation of methylene blue (MB) organic dye. According to the literature, the SPR band corresponding to the MB dye is located at 664 nm [31, 32]. Figure 7(a) shows the spectral absorption band of the MB dye control sample as a function of time after 10 and 100 min. As can be seen, the absorption band kept constant, and there is no significant degradation after 100 min.

Figure 7(b) shows the effect of the Ag seeds on the MB dye degradation, where there is a minimum reduction of the absorption band after 20 min of the initiation of the degradation process. In 40–100 min, a steady degradation to reduce a maximum of 0.58 (a.u.) in 100 min is determined, indicating the effectiveness of the Ag nanoparticles.

Figure 7(c) shows the MB degradation by the effect of Ag@PtNPs, where a significant reduction occurs after 20 min of the initiating reaction. At some point during the lapse of 40 to 100 min, there is a permanent reduction of the MB band in a similar way that occurs using the AgNPs; however, the Ag@PtNPs showed a more significant decrease of MB, achieving a maximum absorbance of 0.4 (a.u.). This behavior is attributed to the excellent catalytic properties of Pt previously studied in reactions of a different nature [33].

In these events, the electrons emitted from the valence band contribute to the reduction of the methylene blue in cycles until total dye degradation or oxidation of the catalyst occurs. These results are in agreement with those obtained in the literature where this type of particle has been proved to be a catalyst for excellent results in the reduction of 4-nitrophenol and methanol and for fuel cell applications. The dendritic morphology with short arms improves the catalytic activity due to the presence of pores in the surface and therefore an increase in the active surface area [34].

Also, the presence of surface irregularities in Ag@Pt particles with dendritic growth is due to polynuclear deposition of the shell demonstrating advantages over bimetallic nanoparticles with homogeneous shells from the presence of a higher number of active sites to carry out electronic exchanges. On the other hand, the silver core offers

a double benefit—that of reducing the amount of platinum used and avoiding the rapid poisoning of Pt by chemisorbed intermediate species during decomposition processes—thus increasing the useful life and activity of the catalyst [35].

4. Conclusions

A green route for the colloidal synthesis of Ag@Pt core-shell nanostructures was successfully developed through the use of an aqueous extract of *Schinus molle* L. employed as a reducing and stabilizing agent. To assess the morphology, size, and chemical composition of the dendritic nanostructures, a variety of techniques such as UV-vis, SEM, TEM, XRD, HR-TEM, and FT-IR spectroscopy were applied. It is observed that the size and thickness of the PtNPs on Ag seeds are controlled by altering the volume of the extract and precursor salts. The growth mechanism of the Ag@PtNPs follows a polynuclear nature, giving dendritic-type morphology and

exhibiting particle clusters varying in the range of 20–100 nm, with an average size of about 45 nm. As determined by the FT-IR study, the functional groups active for the chemical reduction of Ag@PtNPs were phenolic compounds present in *Schinus molle* L. Finally, the Ag@PtNPs examined in the MB dye degradation have excellent results and compatibility for a wide range of catalytic applications.

Acknowledgments

The authors acknowledge to Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT), México, for providing support to undertake this work.

ORCID iDs

F Mares-Briones  <https://orcid.org/0000-0002-7762-7114>

J L López-Miranda  <https://orcid.org/0000-0002-7846-3780>

G Rosas  <https://orcid.org/0000-0002-6120-8222>

References

- [1] Hussain I, Singh N B, Singh A and Singh H 2016 *Biotechnol. Lett.* **38** 545
- [2] Nadagouda M N and Varma R S 2007 *Cryst. Growth Des.* **7** 2582
- [3] Ye W et al 2016 *Appl. Catal., B* **181** 371
- [4] Fu T, Fang J, Wang C and Zhao J 2016 *J. Mater. Chem. A* **4** 8803
- [5] Strasser P et al 2010 *Nature Chemistry* **2** 454
- [6] Alayoglu S, Nilekar A U, Mavrikakis M and Eichhorn B 2008 *Nature Materials* **7** 333
- [7] Mittal A K, Chisti Y and Banerjee U C 2013 *Biotechnol. Adv.* **31** 346
- [8] Alshatwi A A, Athinarayanan J and Periasamy V S 2015 *J. Mater. Sci. Mater. Med.* **26** 148
- [9] Zhen Z et al 2018 *RSC Adv.* **8** 14462
- [10] Zhou L, Deng B, Jiang Z and Jiang Z J 2019 *Chem. Commun.* **55** 525
- [11] Yang J, Lee J Y, Chen L X and Too H P 2005 *J. Phys. Chem. B* **109** 5468
- [12] Ma Y, Wu X and Zhang G 2017 *Applied Catalysis B: Environmental* **5** 262
- [13] Hutchison J E 2008 *Acs Nano* **2** 395
- [14] Noruzi M 2015 *Bioprocess. Biosyst. Eng.* **38** 1
- [15] Edison T N J I, Lee Y R and Sethuraman M G 2016 *Spectrochim. Acta, Part A* **161** 122
- [16] Satishkumar G et al 2016 *J. Mol. Liq.* **215** 229
- [17] Ravichandran V, Vasanthi S, Shalini S, Ali Shah S A and Harish R 2016 *Mater. Lett.* **180** 264
- [18] Hayouni E A et al 2008 *Int. J. Food Microbiol.* **125** 242
- [19] Mie G 1908 *Ann. Phys.* **25** 377
- [20] Da Silva Ferreira V, Conz Ferreira M E, Lima L M T, Frases S, de Souza W and Sant'Anna C 2017 *Enzyme Microb. Technol.* **97** 114
- [21] Peng S, McMahon J M, Schatz G C, Gray S K and Sun Y 2010 *PNAS* **107** 14530
- [22] Creighton J A and Eadon D G 1991 *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **87** 3881
- [23] Wu H et al 2017 *ChemistrySelect* **2** 9344–8
- [24] Yu S et al 2012 *Int. J. Hydrogen Energy* **37** 13365–70
- [25] Herricks T, Chen J and Xia Y 2004 *Nano. Lett.* **4** 2367–71
- [26] Chernov A 1972 *Sov. Phys Crystallog* **16** 734–53
- [27] Song Y et al 2004 *J. Am. Chem. Soc.* **126** 635–45
- [28] Li C and Yamauchi Y 2013 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15** 3490
- [29] Jyoti K and Singh A 2016 *J. Genet. Eng. Biotechnol.* **14** 311–7
- [30] Zhan G et al 2011 *Mater. Lett.* **65** 2989–91
- [31] Joseph S and Mathew B 2015 *J. Mol. Liq.* **204** 184–91
- [32] Ashokkumar S et al 2014 *Spectrochim. Acta, Part A* **121** 88–93
- [33] Tahir K et al 2015 *Sep. Purif. Technol.* **150** 316–24
- [34] Chen L, Zhao W, Jiao Y, He X, Wang J and Zhang Y 2007 *Spectrochimica Acta Part A* **68** 484
- [35] Zheng J N, Lv J J, Li S S, Xue M W, Wang A J and Feng J J 2014 *J. Mater. Chem. A* **2** 3445

Green Synthesis of Gold Microspheres Using *c in s olle* eaf Extract

F Mares-Briones¹, SE Borjas-García², J Luis Lopez-Miranda³, R Esparza³ and G Rosas¹

¹ Instituto de Investigaciones en Metalurgia y Materiales, Departamento de Metalurgia Física, UMSNH Morelia, Michoacán, México.

² Instituto de Física y Matemáticas, UMSNH, Morelia, Michoacán, México.

³ Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada, Universidad Nacional Autónoma de México, Santiago de Querétaro, Querétaro, México.

Corresponding author: fabianmares@gmail.com

In recent years, the sub-micrometer metallic particles have attracted the interest of researchers due to its excellent optical properties which are useful for a variety of applications in nanoscale optical components, biomolecular sensing, medical imaging and photothermal therapy [1-2]. Development of inspired biological synthesis of metallic particles has received enormous attention because it is non-toxic, environmentally friendly and clean method [3]. In the present work, we suggest a biochemical method to synthesize monodisperse gold microspheres using an aqueous extract of *S. Molle* (*c in s olle* L.) as a reducing agent and stabilizing agent at room temperature. By mechanical milling, fine powders of *S. Molle* were obtained in order to extract the active compounds more efficiently. The extract was prepared using 2g of the plant powder in 100 mL of distilled water at 70 °C for 20 min. Subsequently, reaction mixtures at different volume ratios of plant extract salt precursor (HAuCl₄ · 3H₂O 5mM) (1-3 and 1-4) were prepared. The characterization of metallic particles was carry out by UV-vis, SEM, and XRD. The color change of the reaction from yellow to purple and finally to golden indicated first the formation of gold nanoparticles and seconded its growth to micrometric sizes in the reaction mixture. 5 mL aliquots of each the experiment were collected and analyzed by UV-vis spectroscopy. The appearance of absorption bands between 500-550 nm, which is due to the presence of gold nanoparticles in solution [4]. As the concentration of salt precursor increases, the intensity of the absorption band decreases and moves to longer wavelengths indicating a growth of the metallic particles (Fig. 1). SEM analysis confirmed the presence of gold particles. Fig. 2 (a) shows quasi-monodisperse gold microspheres which presented in a significant amount. Fig. 2 (b) shows an SEM micrograph taken at higher amplifications where the rough surface is observed indicating a higher active surface area in comparison to a smooth particle. Fig. 2 (c) displays an energy dispersive spectrum analysis (EDS) confirmed the existence of gold in the solid state. Metallic gold shows a characteristic peak at approximately 2.3 keV suggesting that the obtained particles were pure [5]. From the particle size analysis (Figure 2d) it is observed a size distribution between 0.45 to 0.73 μm with average size of 0.6 μm. X-ray diffraction pattern in Fig. 3 shows the crystalline nature of the gold particles biosynthesized by aqueous *S. Molle* extract. The pattern displays five diffraction peaks observed in the 2θ range of 30°-85° and indexed with the crystallographic planes (111), (200), (220), (311) and (222) of the face-centered cubic of gold structure, in agreeing JCPDS data file [99-101-2322]. These results indicate the effectiveness of *S. Molle* to synthesize gold microspheres. In summary, gold microspheres were synthesized by a green method using an aqueous extract of *c in s olle* L. as a reducing and stabilizing agent. UV-vis spectroscopy showed the SPR absorption bands characteristic of Au particles. The diffraction peaks in XRD analysis evidence the crystalline nature of the biosynthesized particles. The morphological studies by electron microscopy show Au microspheres with an average size of 0.6 μm and rough surface which can be used for a broad range of applications [6].

References:

- [1] H Wang and NJ Halas, *Advanced Materials* **20** (2008), p. 820.
 [2] Li, V Ravaine and S Ravaine, *Advanced Functional Materials* **17** (2007), p. 618.
 [3] Kumar, P Vijaya and S Mary Jelastin Pala, *Materials Letters* **236** (2019), p. 19.
 [4] N. Noah in *Green Synthesis: Characterization and Application of Silver and Gold Nanoparticles*, ed. Elsevier, p. 111.
 [5] Shan, J Bakht and F Syed, *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures* **13** (2018), p. 579.
 [6] The authors acknowledge to Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT), México, for providing support to undertake this work.

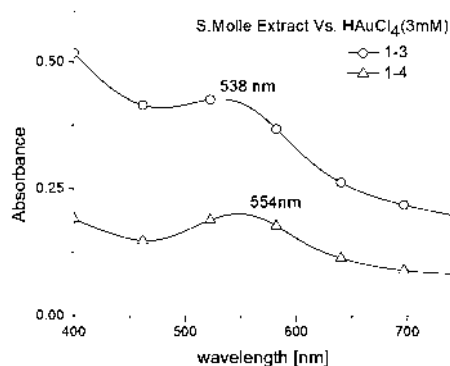


Figure 1. UV-Vis spectra of Au microspheres synthesized at different plant extract concentration.

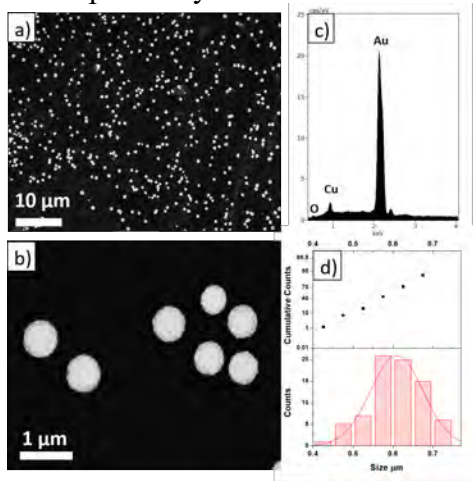


Figure 2. (a-b) SEM of Au microspheres obtained using S. Molle extract, (c) EDS analysis and (d) particle size analysis.

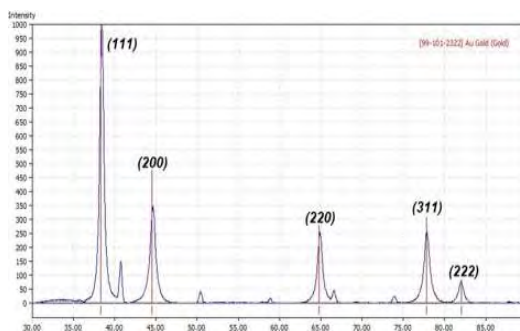


Figure 3. XRD pattern of gold microspheres biosynthesized.