



**UNIVERSIDAD MICHOACANA DE SAN
NICOLÁS DE HIDALGO**



INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN METALURGIA Y MATERIALES.

**PROGRAMA DE MAESTRÍA EN METALURGIA Y CIENCIA DE LOS MATERIALES.
“SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS MONOMETÁLICAS Au,
Ag Y BIMETÁLICAS Ag-Au, EMPLEANDO EL EXTRACTO DE LA PLANTA
HAMELIA PATENS”.**

**Tesis que para obtener el grado de
Maestro en Metalurgia y Ciencias de los Materiales presenta**

Ing. Karina del Carmen Chávez Gómez

**Director de tesis
Dr. Gerardo Antonio Rosas Trejo**

Morelia, Michoacán, enero del 2017.

AGRADECIMIENTOS.

Le agradezco profundamente a mi director de tesis el doctor Gerardo A. Rosas, por todo el apoyo, enseñanza y conocimientos transmitidos, además de la paciencia al revisar todo el proceso en la maestría.

A los miembros del comité tutorial, Dra. Diana F. Cholico, Dra. Ma. Eugenia Contreras, Dr. Juan Serrato, Dr. H. Guillermo Carreón y al Dr. Juan Zárate, por sus consejos, observaciones y el apoyo brindado en esta tesis.

A los técnicos de los microscopios, Ing. Sayil, Ing. Antonio e Ing. Francisco, así como a Ing. Remedios y a la señora Vicky por su apoyo en el manejo de los equipos.

A la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, el Instituto de Investigaciones en Metalurgia y Materiales, así como al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, por su apoyo económico durante la maestría.

Finalmente, agradezco a mi familia por el apoyo emocional y económico, que fue incondicional.

DEDICATORIA.

A Dios porque sin él no estuviera donde estoy ahora, por darme la sabiduría, el entendimiento y no dejarme fallecer en los momentos difíciles, por guiarme por el buen camino, por darme fuerzas para seguir adelante, enseñándome a encarar las dificultades siempre por el lado bueno y ayudando a las personas.

A mis padres con todo mi cariño y mi amor, por que hicieron todo en la vida para que yo pudiera lograr mis sueños sacrificando lujos y cosas para ustedes, pensando primero en mi bienestar, porque han sido ejemplos de lucha y esfuerzo, mi mamá y su incansable esfuerzo, el sacar energías de donde ya no hay es su mayor virtud, mi papá siempre viendo el lado amable y divertido de las cosas enseñando con amor y cariño. Mi mayor orgullo son mis padres que me motivaron siempre a alcanzar mis metas, a ustedes por siempre mi corazón y mi agradecimiento.

A mis hermanos, familia y sobre todo a mis abuelos, gracias a su sabiduría, influyeron en mi la madurez para lograr todos los objetivos en la vida, enseñar con el ejemplo es su enseñanza, no conozco personas más íntegras y respetables que ellos, por eso mi agradecimiento por todo su amor y sus bendiciones.

A Ismael por tu paciencia y comprensión, por ayudarme siempre a encontrar la solución de problemas que se iban presentando. Tu bondad me inspira a ser mejor persona, ahora puedo decir gracias por estar siempre a mi lado y por tanto amor.

A mi asesor Dr. Gerardo Rosas, gracias por su apoyo, sus consejos y la ayuda que necesitaba cuando creía que no se podía hacer, por su tiempo y atenciones.

“Nuestra recompensa se encuentra en el esfuerzo y no en el resultado. Un esfuerzo total es una victoria completa”

Mahatma Gandhi.

ÍNDICE

CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN.....	11
1.1 Justificación.	12
1.2 Hipótesis.	13
1.3 Objetivos.	13
1.3.1 General.	13
1.3.2 Específicos.	13
CAPÍTULO II. REVISIÓN DE LA LITERATURA	14
2.1 Nanociencia y nanotecnología.	14
2.2 Nanomateriales.	15
2.3 Nanopartículas mono y bimetálicas.	16
2.3.2 Métodos de síntesis.	17
2.3.3 Biosíntesis.	18
2.4. Mecanismos de nucleación y crecimiento.	19
2.4.1. Nucleación homogénea.	19
2.4.2. Nucleación heterogénea	20
2.4.3. Crecimiento	20
2.5 Aplicaciones de nanopartículas.....	21
2.5.1 Catálisis Au Nps.	22
2.5.2 Biosensores.	22
2.5.3 Microesferas y autoensambles.....	23
2.6 Discusión del estado del arte.	25
2.6.1 Síntesis de las nanopartículas de plata (AgNps).	25
2.6.2 Síntesis de las nanopartículas de oro (AuNps).	27
2.6.3 Síntesis de nanopartículas bimetálicas oro-plata (Au-Ag Nps)	28
CAPÍTULO III. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	31
3.1 Síntesis de nanopartículas Ag _{Nuc} -Au _{Cor}	32
3.1.1 Selección de la planta.	32
3.1.2 Preparación de los extractos y de las soluciones precursoras.	33

3.1.3 Síntesis de nanopartículas monometálicas de plata.....	34
3.1.4 Autoensambles de plata.....	34
3.1.5 Síntesis de nanopartículas monometálicas de oro.....	35
3.1.6 Síntesis de nanopartículas bimetálicas plata _{Nuc} —oro _{Cor}	35
3.1.7 Disminución de la presencia de cloro en la planta.....	35
3.2 Caracterización de las nanopartículas.....	35
3.2.1. Espectroscopía de absorción ultra-violeta-visible (UV-vis).....	35
3.2.2. Microscopía electrónica de barrido (MEB).....	36
3.2.3. Microscopía electrónica de transmisión (MET).....	36
3.2.4. Difracción de rayos- X (DRX).....	36
3.2.5. Espectroscopía Infrarroja (IR).....	36
CAPÍTULO IV. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS	37
4.1. Síntesis de nanopartículas de plata.....	38
4.1.1. Variación de la concentración del extracto.....	38
4.1.2. Variación de la concentración de AgNO ₃ para una cantidad fija de extracto.....	44
4.1.3. Efecto de la variación de la temperatura en la reacción.....	50
4.1.4. Variación la relación volumétrica sal-extracto.....	51
4.2. Autoensamble de nanoestructuras de plata.....	60
4.3. Nanopartículas monometálicas de oro.....	70
4.4. Nanopartículas bimetálicas plata-oro.....	75
4.5. Degradación de azul de metileno.....	84
4.6. Eliminación de cloruro de plata.....	85
4.7. Discusión de los resultados.....	89
CAPÍTULO V. CONCLUSIONES	98
CAPÍTULO VI. REFERENCIAS.....	100

ÍNDICE DE FIGURAS

Capítulo II

<i>Figura 2.1. Métodos de síntesis de nanopartículas</i>	18
<i>Figura 2.2. DRX de las AgNps</i> [39].	25
<i>Figura 2.3. a) FTIR del extracto (A) y de las AgNps (B) y b) Micrografía de transmisión de las AgNps</i> [40].	26
<i>Figura 2.4. FTIR de las AgNps y del extracto (AES)</i> [41].	27
<i>Figura 2.5. FESEM de las AuNps</i> [42].	27
<i>Figura 2.6 a) Uv-vis de las AuNps y b) TEM de las AuNps</i> [43].	28
<i>Figura 2.7. a) TEM Au-AgNps y b) HRTEM Au-Ag Nps</i> [44].	29
<i>Figura 2.8. a) HRTEM Ag-Au Nps y b) Uv-vis de las Nps bimetálicas monitoreado por tiempo</i> [45].	29
<i>Figura 2.9 a) TEM Nps bimetálicas y b) HRTEM Ag-Au Nps.</i> [46].	30

Capítulo III

<i>Figura 3.1 Esquema experimental.</i>	31
<i>Figura 3.2. Hamelia Patens a) hojas frescas, b) hojas secas y c) hojas pulverizadas.</i>	33

Capítulo VI

<i>Figura 4.1. Cambio de color con la síntesis de AgNps a) extracto chacoclo, b) Extracto y AgNO₃, c) inicio de la reacción a 5s, d) 30 s, e) 1 minuto, f) 5 min y g) 20 minutos ya sin cambio de color.</i> ...	38
<i>Figura 4.2. Espectros de Uv-vis con a) 1.6% p/v, b) 2% p/v y c) 2.4% p/v, variando las relaciones de sal en 6,9 y 12 mM.</i>	39
<i>Figura 4.3 Espectros de Uv-vis a) diferentes molaridades a 1 hora y b) a 12 mM de 1-4 horas.</i>	40
<i>Figura 4.4. Micrografías de barrido a 1 hora para a) 6 mM, b) 9 mM, c) 11 mM, d) 12 mM y e) 14 mM.</i>	41
<i>Figura 4.5 Micrografía de Transmisión a) Campo claro de las Nps de Ag, b) transformada rápida de Fourier (FFT) c-d) HRTEM de las Nps de Ag.</i>	42
<i>Figura 4.6. Espectro Uv-vis empleando 12 mM variando cantidad de planta.</i>	43
<i>Figura 4.7 Micrografía de transmisión a) Campo claro, b) Alta resolución (HRTEM), c) transformada rápida de Fourier (FFT).</i>	44
<i>Figura 4.8. Espectro Uv-vis con 2% p/v de planta en diferentes milimolaridades.</i>	45
<i>Figura 4.9. Difractograma a) del extracto de la planta, b) de la muestra con 2% p/v de planta y 12mM y c) Patrón de difracción.</i>	46
<i>Figura 4.10 Espectrograma de infrarrojo a) FTIR del extracto y b) FTIR de la síntesis de AgNps con 12 mM.</i>	47
<i>Figura 4.11 Micrografía de barrido con 2% p/v de planta y variando la molaridad en a) 6 mM y b) EDS, c) 9 mM y d) EDS, e) 12 mM y f) EDS.</i>	49
<i>Figura 4.12. Espectros de Uv-vis para diferentes temperaturas de reacción a) 50°C, b) 60°C y c) 70°C.</i>	51
<i>Figura 4.13. Espectro Uv-vis con la relación 0.75: 1 sal-extracto a diferentes molaridades empleando 2% p/v de extracto.</i>	52
<i>Figura 4.14. Micrografías usando la relación sal-extracto 0.75: 1 a) 40,000 X, b) 100,000 X y c) EDS ..</i>	53
<i>Figura 4.15. Espectro Uv-vis con la relación 0.5: 1 sal-extracto a diferentes molaridades.</i>	53
<i>Figura 4.16. Micrografías usando la relación sal-extracto 0.5: 1 a) 40,000 X, b) 100,000 X y c) EDS.</i> ...	54

Figura 4.17 Espectros de Uv-vis con 2% p/v de planta y 9 mM a diferentes relaciones volumétricas sal-extracto por tiempos a) 5 minutos, b) 30 minutos y c) 60 minutos.....	56
Figura 4.18 Espectro de Uv-vis con 2% p/v de planta y 10 mM a diferentes relaciones volumétricas sal-extracto (5:1, 10:1 y 12:1).....	57
Figura 4.19 Micrografías a 100,000x utilizando 2% p/v de planta y 10 mM a diferentes relaciones sal-extracto a) 5:1, b) 10:1 y c) 12:1.....	57
Figura 4.20 Espectro de Uv-vis con 1.6% p/v de planta y 10 mM a diferentes relaciones volumétricas sal-extracto.....	58
Figura 4.21 Micrografías a 10,000x utilizando 1.6% p/v de planta y 10 mM a diferentes relaciones sal-extracto a) 5:1 y b) EDS, c) 10:1 y d) EDS, e) 12:1 y f) EDS.....	60
Figura 4.22. Micrografía de barrido relación 1:5 con 10 mM, a) inicio del ensamble, b) 1 día de reacción, c) 2 días de reacción y -d) 3 días de reacción.....	61
Figura 4.23. Micrografía de transmisión de una microesfera dendrítica a)-b) campo claro y c) HRTEM Alta resolución.....	62
Figura 4.24 Micrografía de barrido relación 1:12 a) inicio del ensamble, b) 1 día de reacción c) 2 días de reacción, d) morfología direccionada a 2 días de reacción, e) 3 días de reacción y f) 5 días de reacción.....	64
Figura 4.25. Análisis químico de las microesferas a)-b) Mapeo químico y c) EDS.....	64
Figura 4.26. Micrografías de barrido de las microesferas a-b) inicio del ensamble, c) 1 día de reacción y d) Mapeo químico.....	65
Figura 4.27. Micrografía Crecimiento de la microesfera y morfología a) crecimiento de la esfera, b) agregación de las Nps a la esfera, c) interfase microesfera-Nps, d) esferas formadas con una amplificación de 2,000 X, e) esferas a 5,000X, f-g) esfericidad de la estructura y h-i) estructura interna de la microesfera.....	67
Figura 4.28 Difractograma de la relación 10:1 sal-extracto.....	68
Figura 4.29. Micrografía de transmisión a-b) Alta resolución HRTEM y c) FFT.....	69
Figura 4.30. FT-IR a) extracto de la planta y b) después de la síntesis de las microesferas.....	70
Figura 4.31. Espectro de Uv-vis AuNps a diferentes concentraciones de sal.....	71
Figura 4.32. Micrografía de AuNps a-b) 7 mM y c) EDS.....	72
Figura 4.33. Difractograma AuNps.....	72
Figura 4.34 Micrografías de transmisión de las nanopartículas de oro a) campo claro, b) HRTEM y c) FFT.....	73
Figura 4.35. FT-IR a) extracto de la planta y b) después de la síntesis de Au Nps.....	74
Figura 4.36. Espectro de Uv-vis de Nps bimetálicas Ag-Au.....	76
Figura 4.37. Micrografía de las Nps bimetálicas Ag-Au a 40,000x.....	76
Figura 4.38. EDS de las nanopartículas bimetálicas Ag-Au.....	77
Figura 4.39. Mapeo químicos de las Nps bimetálicas a) Elemento Au, b) Elemento Ag y c) Patrón.....	78
Figura 4. 40. Difractograma de Nps bimetálicas.....	79
Figura 4.41. Espectros de Uv-vis Nps bimetálicas Ag-Au para 1.6 y 2% p/v.....	80
Figura 4.42. Micrografías de barrido para 1.6% p/v de planta a) 100,000x, b) 40,000x y c) EDS.....	80
Figura 4.43. Micrografías de barrido para 2% p/v de planta a) 40,000x, b) 100,000x y c) EDS.....	81
Figura 4.44. FT-IR a) extracto, b) después de la síntesis de AgNps y c) después de la síntesis de Ag-AuNps.....	82
Figura 4.45. Micrografías de transmisión de las Nps bimetálicas a) Campo claro, histograma, b) Alta resolución y c) FFT.....	83
Figura 4.46. Uv-vis degradación del azul de metileno.....	84

Figura 4.47. Micrografías de barrido de la microesfera a) antes de la degradación y b-c) después de la degradación.	85
Figura 4.48. Uv-vis a) extracto de la planta <i>Hamelia Patens</i> y b) Síntesis de AgNps.	86
Figura 4.49. Micrografías de AgNps a) con el extracto lavado y b) EDS, c) con el extracto sin lavar y d) EDS.	87
Figura 4.50. DRX del extracto lavado para una composición de 2% p/v y 12 mM de AgNO ₃	88
Figura 4.51 Micrografías de barrido a) inicio de la formación, b) crecimiento direccionado, c-d) consolidación esférica y e) agregación de más esferas.	93
Figura 4.52. a) Microesfera y b) morfología.	94
Figura 4.53. Agregación y orientación de los nanorodillos.	94
Figura 4.54. Nanoárboles a) técnica HAADF, b-c) MEB, d-e) campo claro TEM y f) HAADF.	95

ÍNDICE DE TABLAS

Capítulo III

Tabla 3.1. Componentes de la planta <i>Hamelia Patens</i>	32
---	----

Capítulo VI

Tabla 4.1. Distribuciones de tamaño.	49
Tabla 4.2. Tabla de experimentos de la síntesis de AgNps.	89
Tabla 4.3. Resultados de la síntesis de AuNps.	96
Tabla 4.4. Resultados obtenidos para la síntesis de Nps bimetálicas Ag-Au.	97

RESUMEN.

Las nanopartículas (Nps) de metales nobles presentan gran interés debido a sus propiedades básicas y como consecuencia su amplia variedad de aplicaciones en las que se utilizan activamente. En la escala nanométrica las propiedades de las nanopartículas mejoran con respecto a sus contrapartes micrométricas, por lo que se han vuelto importantes para su estudio en biosensores, electrocatálisis y aplicaciones ópticas. Las nanopartículas no solo son estudiadas debido a la reducción de tamaño, sino también por la influencia en sus propiedades debido al confinamiento cuántico. Estos nanosólidos pueden ser configurados de diferentes formas, destacando aquellos del tipo núcleo-coraza. Los métodos convencionales de síntesis para la obtención de nanopartículas, emplean reactivos químicos que provocan residuos nocivos al medio ambiente, por ello se emplea la biosíntesis, la cual utiliza reactivos de origen natural, como los extractos de las plantas para reducir y estabilizar las Nps, en consecuencia los subproductos son amigables al medio ambiente.

En este trabajo se presenta el estudio sobre la biosíntesis y caracterización de Nps Ag, Au y bimetalicas de Ag núcleo-Au coraza, utilizando el extracto de la planta *Hamelia Patens* (chacoclo). Para lograr este objetivo la estrategia consistió en sintetizar semillas de Ag y posteriormente crecer las Nps de oro aprovechando una nucleación heterogénea. La caracterización estructural fue realizada mediante microscopia de barrido y transmisión, difracción de rayos X, espectroscopía de infrarrojo y ultravioleta visible. Además se evaluó su actividad electroquímica mediante la reducción del azul de metileno.

Los resultados obtenidos indicaron que la planta *Hamelia Patens* puede ser utilizada exitosamente para reducir los iones de plata, oro y su combinación para lograr nanopartículas de Ag, Au y Ag-Au. Sin embargo, los resultados también indicaron que la planta de chacoclo presenta agentes reductores y estabilizantes, que favorecen el crecimiento de diversas morfologías analizadas tales como nanopartículas, esferas, esferas porosas y crecimiento dendrítico en forma de árboles. Las partículas obtenidas mediante este método de síntesis pueden ser eficientes para ser utilizadas en la degradación de azul de metileno.

Palabras clave: Nanopartículas de plata, Síntesis verde, Autoensambles, Nanociencia y Caracterización

ABSTRACT.

Nanoparticles (NPs) of noble metals are of considerable interest because of their fundamental properties and consequently its wide variety of applications that are actively used. At the nanoscale properties of nanoparticles improve on their micrometric counterparts, which have become essential for study biosensor, electrocatalysis and optical applications. Nanoparticles are considered not only due to size reduction, but also the influence on its properties due to quantum confinement. These nanoparticles can be configured in different ways, highlighting those core-shell type.

The conventional methods of synthesis for the production of nanoparticles, use chemical reagents that cause harmful residues to the environment, are biosynthesis is used, which uses the natural source reagents, such as plant extracts to reduce and stabilize the nanoparticles, consequently, the by-products are environmentally friendly.

In this work, the study on the biosynthesis and characterization of Nps Ag, Au, and Ag bimetallic core-Au shell is presented, using extract *Hamelia patens* plant. To achieve this goal the strategy was to synthesize Ag seeds and then grow gold Nps taking advantage of a heterogeneous nucleation. Structural characterization was performed by scanning and transmission microscopy, X-ray diffraction, infrared spectroscopy ultraviolet and visible. Furthermore, its activity was evaluated by electrochemical reduction in methylene blue.

The results indicated *Hamelia Patens* plant could be successfully used to reduce silver ions, gold, and their combination to achieve nanoparticles Ag, Au, and Ag-Au. However, the results also indicated that the reducing and stabilizing agents present in the *Hamelia Patens* plant, can growth different morphologies analyzed such as nanoparticles, spheres, porous spheres and dendritic growth in the form of trees. Nanoparticles obtained by this synthesis method can be efficient for use in the reduction of methylene blue.

CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN

La síntesis de nanopartículas (Nps) metálicas se ha convertido en un tema de gran interés en los últimos tiempos debido a sus diversas ventajas, propiedades y aplicaciones en diversos campos. Las nanopartículas que tienen una o más dimensiones en el orden de los 100 nm o menos, han atraído una considerable atención debido a sus inusuales y fascinantes propiedades, con varias aplicaciones en comparación de sus contrapartes, materiales micrométricos [1].

Otro tipo de Nps que también resultan interesantes y que han sido poco estudiadas mediante síntesis por bioreducción son las nanopartículas bimetálicas de oro-plata, en las cuales la configuración de los metales puede ser de núcleo-coraza o de una aleación y en ambos casos, las propiedades de los metales se combinan [2].

Las partículas metálicas son un sistema particularmente interesante en la nanoescala, debido a la facilidad con la cual pueden ser sintetizadas y ser modificadas químicamente. Además, ofrecen una ventaja sobre otros sistemas, debido a sus características ópticas (según lo descrito con la constante dieléctrica) se diferencian de las del metal en bulto [3]. Este efecto se debe a que las nanopartículas del metal exhiben una fuerte absorción de la resonancia del plasmón en el espectro visible y por lo tanto, producen un profundo color evocador al de las tintas. Estas bandas de absorción pueden a menudo ser racionalizadas en término de la clásica teoría del electrón-libre y el modelo electrostático de polarización de la partícula [4].

Las primeras nanopartículas de metal bajo estudio, fueron las de plata (Ag), cobre (Cu) y oro (Au). Las nanopartículas de oro han sido extensamente investigadas debido a sus características físicas y químicas únicas, y por sus amplios usos potenciales [5]. El ser humano, ha usado las “nanotecnologías” durante siglos, por ejemplo, nanopartículas de oro y plata se han utilizado como pigmentos colorantes para cristales desde el siglo X. Dependiendo de su tamaño, dichas nanopartículas pueden parecer rojas, azules o doradas. El reto de los antiguos químicos era lograr todas las nanopartículas del mismo tamaño, lo cual, aún hoy, constituye un desafío para los científicos modernos [6].

Hay una creciente necesidad de desarrollar un método de síntesis de nanopartículas bimetálicas favorable al medio ambiente, que no utilice productos químicos tóxicos [7]. Aquí se presenta la síntesis de nanopartículas bimetálicas Au-Ag, mediante el uso del extracto de la planta conocida como Chacoclo (*Hamelia Patens*) utilizada como agente reductor y estabilizante. El chacoclo es una planta endémica característica de la región sureste de México.

En cuanto a las propiedades de las nanopartículas, estas pueden diferir considerablemente de sus contrapartes a granel. Por ejemplo, se ha informado de magnetismo en el material a granel y de superparamagnetismo en grupos de materiales ferromagnéticos nanoestructurados, así como, la capacidad de ciertas nanopartículas para imitar la química de los átomos individuales de un elemento diferente. Sus tamaños a nivel nanoescala abren la posibilidad de la construcción de varios tipos de superredes con nuevas propiedades electrónicas y electro-ópticas [8]. Se ha optado por la reciente investigación en este campo, por su potencial para aplicaciones tecnológicas. Las propiedades electrónicas de pequeñas agrupaciones metálicas son fuertemente dependientes del tamaño. Dado que se reduce su tamaños de miles a unos pocos átomos, la estructura electrónica evoluciona, lo que altera sus propiedades químicas y físicas [9]. Un conocimiento detallado de esta evolución abre la posibilidad de sintonizar de forma controlada las propiedades de nanopartículas variando su tamaño. Por ejemplo la capacidad de oxidación o reducción que presentan a escala nanométrica, es por ello que se realizará la degradación del colorante azul de metileno, para obtener la velocidad y eficiencia en la degradación del colorante.

1.1 Justificación.

En la actualidad las nanopartículas de oro se emplean más en la industria, debido a sus múltiples aplicaciones (biosensores, catalizadores, electrorreductores, etc.). Diversos métodos han sido utilizados para síntesis de nanopartículas; como los físicos cuyas técnicas requieren equipos costosos y/o altas cantidades de energía. Los métodos químicos, que involucran el uso de agentes reductores de origen sintético, agentes surfactantes para el control de la morfología y tamaño, así como solventes orgánicos. La biosíntesis sobresale de los métodos mencionados anteriormente, ya que se ha demostrado ampliamente que es un método factible para la obtención de nanopartículas de metales nobles, además es amigable con el medio ambiente por no obtener residuos tóxicos; es

por ello que se propone la síntesis de nanopartículas monometálicas oro y plata y las bimetalicas plata-oro con el extracto de la planta *Hamelia Patens*.

1.2 Hipótesis.

La planta *Hamelia Patens* contiene compuestos como los flavonoides y fenoles que actuarán como agentes reductores, y como agentes estabilizantes están las saponinas y los alcoholes presentes en la planta, para lograr una solución estable coloidal de las nanopartículas. Con la variación de la relación extracto-sal precursora se optimizará la reducción de tamaño en las nanopartículas bimetalicas, obteniendo así partículas no mayores a 50 nm. Además de sintetizarlas en forma núcleo Ag-coraza Au aprovechando una nucleación heterogénea.

1.3 Objetivos.

1.3.1 General.

Realizar la síntesis verde de nanopartículas monometálicas Ag, Au y bimetalicas Au-Ag, mediante el extracto de la planta *Hamelia Patens* y su caracterización estructural.

1.3.2 Específicos.

- 1.- Realizar la síntesis de nanopartículas Ag, Au y bimetalicas Ag-Au en configuración núcleo coraza mediante la planta *Hamelia Patens*, con variaciones en la relación extracto-precursor.
- 2.- Obtener un tamaño de nanopartícula homogéneo menor a 50 nm en la configuración núcleo Ag-coraza Au.
- 3.- Realizar la caracterización morfológica y estructural de las nanopartículas mediante espectroscopia ultravioleta y luz visible (UV-vis), espectroscopia de infrarrojo (FTIR), microscopia electrónica de barrido (FE-SEM) y microscopia electrónica de transmisión (TEM).
- 4.- Realizar la degradación del azul de metileno en los autoensambles.

CAPÍTULO II. REVISIÓN DE LA LITERATURA

Nuestra percepción visual es limitada en una escala natural, y cuando los objetos huyen de nuestra observación, pasamos a un terreno de hipótesis y suposiciones. Una tela de araña, por ejemplo, puede ser observada por medio de la reflexión de la luz solar que incide sobre ella o percibida por el tacto, gracias a su resistencia mecánica. El macro y el micro solamente pueden ser percibidos de forma indirecta por medio de instrumentos ópticos como el telescopio y el microscópico, respectivamente. La Nanociencia y la Nanotecnología, como los nombres sugieren, forman un campo de investigación que trabaja en la escala nanométrica ($1\text{nm}=10^{-9}\text{m}$). En 1960, el científico Richard Feynman anunció en su “célebre” frase “*hay bastante espacio allí abajo*”, que sería posible almacenar mucha información en nano-componentes. Además, sabemos que en esos casos la velocidad de procesamiento aumenta considerablemente. Y por otra parte, una cosa curiosa, es que cuando el “pedacito se hace demasiado pequeño”, nuevas propiedades surgen, en vez de desaparecer [10].

2.1 Nanociencia y nanotecnología.

La nanotecnología y nanociencia existen hace medio siglo desde que se descubrió la física cuántica, donde los átomos fueron estudiados hasta entender el funcionamiento del núcleo de los electrones y de los fotones. De esta manera descubrimos, que ellos son los responsables principales de fenómenos electrocinéticos y electrostáticos que tienen su origen en términos de energía, dando lugar a la creación del estudio de materiales a un nivel que no se puede ver a simple vista. La idea de utilizar estructuras atómicas construyendo átomos sobre átomos comenzó con el Dr. Richard Feynman en el año de 1952, cuando anticipó conceptos que hoy son realidad en las actividades nanotecnológicas [11].

La nanociencia es el estudio de los fenómenos y la manipulación de materiales a escala nanométrica, la nanotecnología es el diseño, caracterización y aplicación de estructuras, dispositivos y sistemas complejos mediante el control de la forma, el tamaño y las propiedades de la materia a escala nanométrica. Puesto que el término “nanotecnología” abarca un amplio rango de herramientas, técnicas y potenciales aplicaciones, algunos científicos encuentran más apropiado llamarlas nanotecnologías, y entre las disciplinas que convergen en ellas se encuentran la química, la física, la biología, la medicina, la ingeniería, entre otras [12].

La nanotecnología trabaja claramente con materiales estructurados a escala nanométrica o sea mediante nanoestructuras. Estas nanoestructuras forman bloques de construcción (building blocks) como clusters, nanopartículas, nanotubos y nanofibras que, a su vez, se forman a partir de átomos y moléculas. Manipulando estos bloques de construcción se forman los materiales y dispositivos nanoestructurados que es el objetivo central de la nanotecnología [13].

Los materiales fabricados con la nanotecnología tienen menos defectos y mejor calidad. Sus propiedades son totalmente iguales, manteniendo todas las mismas cantidades de divisiones, longitud y diámetro de una forma diferente a cuando se manipula material en grandes escalas.

La nueva metodología industrial, capaz de producir los nuevos productos que llegan al comercio con el nombre de nanotecnológicos, ya generó en el mundo más de 2000 productos que están circulando a diario de forma desapercibida por los consumidores [14].

El rango de tamaño de mayor interés para la nanociencia y la nanotecnología es de 10 a 100 nm (aunque no se trata de una división estricta), debido a que en esa escala los materiales pueden realizar sus propiedades o adquirir otras totalmente diferentes [15].

2.2 Nanomateriales.

Los nanomateriales son materiales con propiedades morfológicas más pequeñas que un micrómetro en al menos una dimensión. A pesar del hecho de que no hay consenso sobre el tamaño mínimo o máximo de un nanomaterial, algunos autores restringen su tamaño de 1 a 100 nm, una definición lógica situaría la nanoescala entre la microescala (1 micrómetro) y la escala atómica/molecular (alrededor de 0.2 nanómetros) [16].

La idea es sencilla, muchas de las propiedades de los materiales dependen de cómo se comporten los electrones que se mueven en su seno o de cómo estén ordenados los átomos en la materia. En un material nanométrico, el movimiento de los electrones está muy limitado por las dimensiones del propio material. Además, la proporción de átomos en la superficie con respecto al interior es más alta que en materiales en bulto. Por consiguiente, si se reducen las dimensiones de un material, se modifican sus propiedades y se pueden diseñar materiales con propiedades específicas [17].

La Agencia del Medio Ambiente (EPA) de Estados Unidos ha clasificado los nanomateriales actuales en cuatro tipos, a saber:

Basados en carbono.

Estos nanomateriales están compuestos mayormente por carbono y suelen adoptar formas como esferas huecas, elipsoides o tubos. Los nanomateriales de carbono con forma elipsoidal o esférica se conocen como fulerenos, mientras que los cilíndricos reciben el nombre de nanotubos. Estas partículas tienen muchas aplicaciones posibles, incluido el desarrollo de recubrimientos y películas mejoradas, materiales más ligeros y resistentes con diversas aplicaciones en el campo de la electrónica.

Basados en metales.

Estos nanomateriales incluyen puntos cuánticos, nanopartículas de oro, plata y óxidos metálicos como el dióxido de titanio.

Dendrímeros.

Estos nanomateriales son polímeros de tamaño nanométrico contruidos a partir de unidades ramificadas. La superficie de un dendrímero tiene numerosos extremos de cadena, que se pueden adaptar para desempeñar funciones químicas específicas. Esta propiedad se podría utilizar también para la catálisis. Además, debido a que los dendrímeros tridimensionales contienen cavidades interiores en las que se pueden introducir otras moléculas, pueden ser útiles para la administración de fármacos.

Compuestos

Los compuestos combinan las nanopartículas con otras nanopartículas o con materiales de mayor tamaño. Las nanopartículas, como arcilla a nanoescala, ya se están añadiendo a numerosos productos, desde piezas de automóviles hasta materiales de empaquetado, para mejorar sus propiedades mecánicas, térmicas, protectoras, etc. [18]

2.3 Nanopartículas mono y bimetálicas.

Las nanopartículas son entidades, generalmente de forma esférica, con dimensiones entre 1 y 100 nm. La obtención de nanopartículas metálicas estables en solución ha sido un área muy activa de investigación [19]. Las más comúnmente sintetizadas y estudiadas son las de metales nobles: oro, plata, platino y paladio fundamentalmente.

Las nanopartículas de metales nobles y más específicamente, las nanopartículas de oro (Au Nps), exhiben unas excelentes propiedades físicas, químicas y biológicas, que son intrínsecas a su tamaño nanométrico. Destacan especialmente sus peculiares e inesperadas propiedades fototérmicas, por las que al ser activadas en presencia de luz láser, desprenden calor, actuando como auténticos nanocalefactores [20].

La preparación de nanopartículas metálicas cobró recientemente gran interés debido a las particularidades de sus propiedades ópticas, magnéticas, eléctricas y catalíticas. Muchas de estas propiedades y sus posibles aplicaciones son fuertemente influenciadas por el tamaño y la forma de las mismas: esferas, barras, discos, prismas, etc. Es por eso que en los últimos tiempos se desarrollaron distintas técnicas de preparación de nanopartículas para controlar las características morfológicas del producto obtenido [21].

Existe un interés significativo en las nanopartículas bimetálicas (BNps), ya que por lo general presentan propiedades interesantes, electrónicas y ópticas que las de las partículas monometálicas correspondientes. Las BNps tipo núcleo/coraza son especialmente interesantes como catalizadores, debido a que los sitios catalíticos sólo se encuentran en la superficie de la cáscara de las nanopartículas. La estructura de núcleo/coraza puede ser considerada como una especie de separación de fases con un metal de núcleo rodeado por la corteza compuesta por el otro metal. El límite entre el núcleo y la corteza se ha observado para lograr las propiedades físicas y químicas de interés que tienen importantes aplicaciones tecnológicas.

2.3.2 Métodos de síntesis.

La síntesis de nanopartículas se lleva a cabo a partir de dos técnicas totalmente opuestas: las llamadas “técnicas descendentes” top-down, en las que se va reduciendo el tamaño de las partículas hasta alcanzar una escala nanométrica, y las llamadas “técnicas ascendentes” bottom-up, en las que a partir de átomos individuales en solución se van formando ensambles cuyos tamaños son controlables con precisión [22], los procesos se pueden apreciar en la figura 2.1.

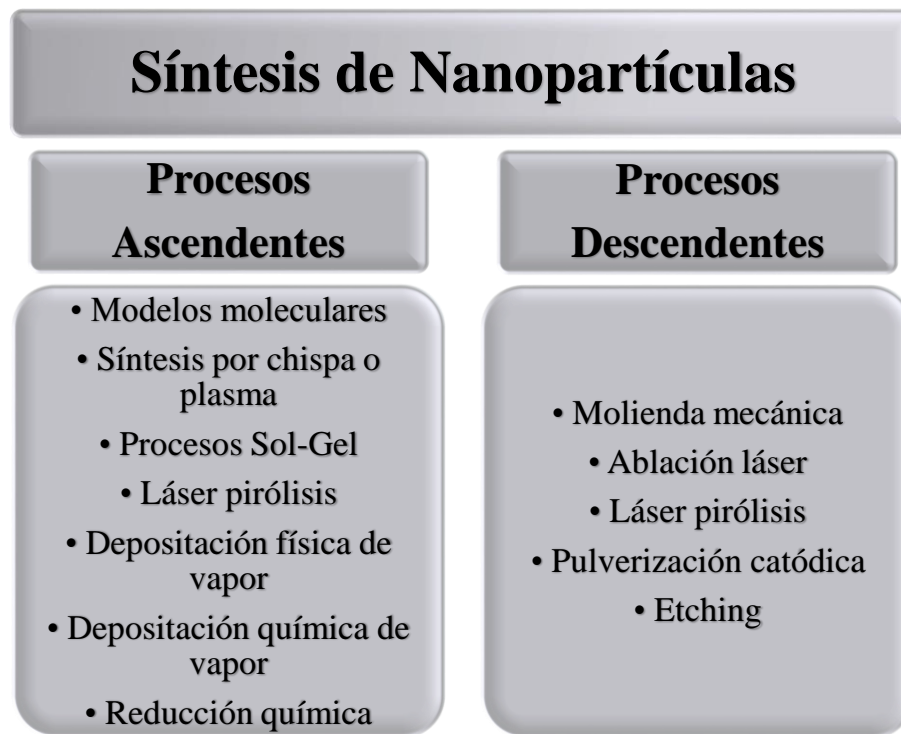


Figura 2.1. *Métodos de síntesis de nanopartículas*

2.3.3 Biosíntesis.

La síntesis de nanopartículas utilizando entidades biológicas o sus derivados tiene gran interés debido a sus inusuales propiedades como las ópticas, químicas, fotoelectroquímicas y electrónicas. Una amplia variedad de procesos biológicos, químicos y físicos dan como resultado la síntesis de nanopartículas, algunos de ellos son nuevos y otros son bastante comunes. La naturaleza ha ideado diversos procesos para la síntesis de materiales inorgánicos nano y micrométricos, que han contribuido al desarrollo de la relativamente nueva y en gran parte inexplorada área de investigación basado en la biosíntesis de los nanomateriales. La síntesis y ensamblaje de nanopartículas se beneficiarían del desarrollo de los procesos en la “química verde” que se constituye como: limpia, no tóxica y ambientalmente aceptable, en donde participan organismos que van, desde las bacterias hasta hongos e incluso plantas [23].

a) El uso de las plantas.

Las nanopartículas tienen gran aplicación en la nanobiotecnología y las plantas, se ha observado que constituyen una buena fuente para la síntesis de los puntos cuánticos. Una de las

investigaciones interesantes mediante la planta *Alfalfa*, documenta la factibilidad para la síntesis de las Nps. Las raíces de alfalfa tienen capacidad para absorber Ag (0) en un medio de agar y transferirlos en el mismo estado de oxidación.

En el experimento usando la planta *Alfalfa*, estos átomos de Ag se acomodaron para formar nanopartículas al unirse a sí mismos y obtener arreglos más grandes. La microscopía electrónica de transmisión (TEM) y la microscopía electrónica de barrido (SEM), mostraron que los átomos de Ag acumulados dentro del tejido de la planta se sometieron a la nucleación y resultaron en la formación de nanopartículas [24]. Además, la forma y el tamaño de la distribución puede ser inducida en nanopartículas producidas mediante el uso de plantas, variando el pH de las condiciones de reacción. Armendariz [25] ha informado de la tendencia de unión de los iones de Au (III) dependiente del pH en biomasa de *Avena sativa* (avena) y la subsiguiente formación de nanopartículas de Au de tamaños variables. Las nanopartículas en forma de varilla eran comunes a todos los valores de pH utilizados durante el estudio. Nps más grandes (25-85 nm) se formaron en pequeñas cantidades a pH 2, mientras que las nanopartículas más pequeñas (5-20 nm) se formaron en grandes cantidades a pH 3 y 4.

2.4. Mecanismos de nucleación y crecimiento.

2.4.1. Nucleación homogénea.

La nucleación es el proceso por el cual actúan núcleos (semillas) como plantillas para el crecimiento de cristales [26]. Las nanopartículas por nucleación homogénea pueden sintetizarse en tres medios (gas, líquido y sólido), y los fundamentos de la nucleación y subsecuente proceso de enriquecimiento son esencialmente los mismos.

Para la formación de nanopartículas por nucleación homogénea debe de crearse una supersaturación de especies en crecimiento. Por ejemplo, la reducción en la temperatura de una mezcla de equilibrio (tal como una solución saturada) puede conducir a una supersaturación [27].

Otro método para generar una supersaturación es a través de reacciones químicas in situ, convirtiendo químicos altamente solubles en químicos menos solubles (por ejemplo: las nanopartículas semiconductoras se producen comúnmente por pirolisis de precursores órgano metálicas).

Cuando la concentración de un soluto en un solvente excede su solubilidad de equilibrio o la temperatura disminuye abajo del punto de transformación de fase aparece una nueva fase. Cuando en una solución el soluto excede la solubilidad o supersaturación posee una alta energía libre de Gibbs; la energía completa del sistema se reduce segregando soluto de la solución. Esta reducción de la energía libre de Gibbs es la fuerza que conduce la nucleación y subsecuente crecimiento [28].

2.4.2. Nucleación heterogénea

La nucleación heterogénea es el proceso en el cual una nueva fase se forma en la superficie de otro material. Un ejemplo de nucleación heterogénea es en un sustrato sobre un plano, considerando que la especie en crecimiento está en fase vapor en la superficie del sustrato.

Estas especies en crecimiento se funden y agregan para formar un núcleo con forma de capa. De forma similar a la nucleación homogénea hay una disminución de la energía libre de Gibbs y un incremento de la energía interfacial.

2.4.3. Crecimiento

La distribución del tamaño de las nanopartículas depende del proceso de crecimiento subsiguiente de los núcleos. El proceso de crecimiento de los núcleos implica múltiples pasos y los pasos principales son:

- La generación de especies de crecimiento.
- La difusión de las especies de crecimiento de volumen a la superficie de crecimiento.
- La adsorción de las especies de crecimiento sobre la superficie de crecimiento.
- El crecimiento superficie a través de la incorporación irreversible de las especies de crecimiento sobre la superficie sólida.

Estos pasos pueden ser agrupados además en dos procesos. El suministro de las especies de crecimiento a la superficie de crecimiento se denomina como de difusión, que incluye la generación, difusión y adsorción de las especies de crecimiento sobre la superficie de crecimiento, mientras que la incorporación de especies de crecimiento adsorbidos sobre la superficie de crecimiento en la estructura sólida se denota como el crecimiento. Un crecimiento de difusión limitada resultaría en una distribución de tamaño diferente de nanopartículas en comparación con la de proceso de crecimiento limitado.

a) Crecimiento controlado por difusión.

Cuando la concentración de las especies de crecimiento reduce por debajo de la concentración mínima para la nucleación, la nucleación se detiene, mientras que el crecimiento continúa. Si el proceso de crecimiento es controlado por la difusión de especies de crecimiento a partir de la solución a granel a la superficie de la partícula, se favorece la formación de partículas de tamaño uniforme [29].

b) Crecimiento controlado por un proceso de superficie.

Cuando la difusión de las especies de crecimiento de la masa a la superficie de crecimiento es suficientemente rápida, es decir, la concentración en la superficie es la misma que en el material en bulto, la tasa de crecimiento es controlada por un proceso de superficie. Existen dos mecanismos para los procesos de la superficie: de crecimiento mononuclear y polinuclear. Para el crecimiento mononuclear, el crecimiento ocurre capa por capa; la especie de crecimiento se incorpora en una capa y se procede a otra capa después que el crecimiento de la capa anterior se ha completado. Hay un tiempo suficiente para que las especies de crecimiento se difundan en la superficie. Durante el crecimiento polinuclear, que ocurre cuando la concentración superficial es muy elevada, los procesos superficiales son tan rápidos que el crecimiento de una segunda capa ocurre antes de que se complete la primera. En este caso, la velocidad de crecimiento de las partículas es independiente del tamaño de partícula o del tiempo [30].

2.5 Aplicaciones de nanopartículas.

Las nanopartículas metálicas están surgiendo como componentes clave en una amplia gama de aplicaciones tales como la plasmónica, sensores, detección de ADN, la superficie de fluorescencia mejorada, memorias magnéticas, almacenamiento de datos de alta densidad, mejorando la eficiencia de las células solares, la catálisis para el crecimiento de nanocables, visualización de células vivas, etc. La LSPR (resonancia de plasmón de superficie localizada) de las nanopartículas metálicas permite controlar la luz incidente sobre ella, lo que reduce la reflexión y a su vez aumenta la eficiencia de las células solares [31].

2.5.1 Catálisis Au Nps.

El oro a granel es químicamente inerte y por lo tanto considerado como no activo o útil como un catalizador. Sin embargo, las nanopartículas de oro pueden tener excelentes propiedades catalíticas como se demostró por Haruta [32]. Por ejemplo, las nanopartículas de oro con superficie limpia han demostrado ser extremadamente activas en la oxidación del monóxido de carbono si se deposita en una parte de óxidos reactivos, tales como óxido de hierro (Fe_2O_3), óxido de níquel (NiO), óxido de manganeso (MnO_2) y γ -alúmina ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$).

La excelente propiedad catalítica de las nanopartículas de oro es una combinación del efecto tamaño y al efecto relativista que tiene el oro nanométrico. Este efecto, estabiliza los pares de electrones $6s^2$ a medida que el número atómico aumenta, también lo hace la masa del núcleo. La velocidad de los electrones más internos $1s^2$ tiene que aumentar para mantener su posición.

Las nanopartículas de oro estabilizadas con el grupo tiol (-SH), utilizando alcanotioles y también ácido tiomálico, han sido explotadas para aplicaciones de catálisis. Los ejemplos incluyen reacciones de dihidroxilación asimétrica, disociación del éster carboxílico y la reducción electrocatalítica por partículas de oro de antraquinona funcionalizada.

2.5.2 Biosensores.

Las nanopartículas de metales nobles integrados con biomoléculas tienen numerosas aplicaciones en catálisis, la entrega, la terapia, la formación de imágenes, la detección, la construcción de nanoestructuras y el control de la estructura de biomoléculas.

La inmovilización de biomoléculas en la superficie de las nanopartículas de metales nobles proporciona una ruta para desarrollar biosensores que operan utilizando propiedades tales como la resonancia de plasmón de superficie localizada (LSPR), la espectrometría Raman de superficie mejorada (SERS), la fluorescencia de superficie mejorada (SEF) y la bioactivación.

El desarrollo de un biosensor óptico a nanoescala basado en espectroscopía de LSPR para controlar la interacción entre un antígeno llamado ligando difusible derivado de un amiloide (ADDL) y anticuerpos específicos anti-ADDL, que utiliza el formato de ensayo de sándwich. Proporcionará información de unión cuantitativa tanto, del antígeno, como de la detección del segundo anticuerpo, permitiendo conocer la concentración de ADDL y que ofrece así, un análisis de los mecanismos de

agregación del patógeno precursor de la enfermedad del Alzheimer, en relaciones a concentración de un monómero fisiológicamente relevante.

Se han comparado dos tipos de transductores para detectar la concentración de estreptavidina. Estos transductores se basaron en las nanopartículas de oro y nanopartículas de oro funcionalizadas con polielectrolito inmovilizado. Se reveló que este último puede mejorar la estabilidad de las nanopartículas de oro y reducir la unión no específica con estreptavidina.

Además, basándose en las propiedades ópticas únicas de las nanopartículas de oro y la alta eficiencia de la separación cromatográfica, se ha desarrollado un biosensor desechable de ácido nucleico que podría detectar muestras de ácido nucleico en 15 minutos. Se ha preparado matrices de nanopartículas de metales nobles altamente uniformes para su uso como biosensores a través de copolímero de bloque de la litografía. Los biosensores que utilizan las propiedades fotónicas de conjugados nanopartícula-biomoléculas de metales nobles se han utilizado para detectar objetivos tales como pequeñas moléculas, células y virus. El uso de un biosensor para detectar objetivos es un método simple y conveniente que se ha aplicado ampliamente en entornos médicos y ambientales [33].

2.5.3 Microesferas y autoensambles.

La fabricación de abajo hacia arriba (bottom-up) fue planeada para ser dirigida hacia el área de la ingeniería de fabricación. El auto-ensamblaje de nano-estructuras es la meta y comienza con las nanopartículas en condiciones controladas. La auto-organización es la formación selectiva y espontánea de una estructura bien ordenada dentro de una mezcla compleja que puede formar una estructura mucho mayor. Los fenómenos de auto-organización se producen en la naturaleza a lo largo de todas las escalas de longitud desde la creación de las galaxias hasta la formación de átomos de hidrógeno. Las células mamarias pueden ser consideradas estructuras de alta complejidad auto-organizadas compuestas de múltiples biomoléculas reunidas por auto-ensamblaje no covalente. El auto-ensamblaje de nanopartículas en una solución coloidal se ha desarrollado durante años. El tamaño de partícula varía entre 0.85- 64nm realizada por diversos métodos. Leff y Col. [34] descubrieron que la concentración del tensoactivo es el factor clave para el auto-ensamblaje de nanopartículas cuando el tamaño de partícula alcanza la escala nano, aproximadamente 1.5-20 nm.

Las estructuras de Ag se han utilizado como catalizadores, ya que pueden servir como un relevador de electrones en el sistema oxidante-reductor, que puede encontrar utilidad en la reducción catalítica de azul de metileno (MB) un colorante desechado y muy utilizado en la industria textil [35]. Las pruebas para degradar colorantes (azul de metileno, rojo congo, violeta de metilo, etc.) producidos en diversas industrias, principalmente textiles, ha llevado a producir estructuras porosas capaces de reducir y hasta eliminar los residuos de grupos cromóforos de alto peso molecular, presentes en los colorantes.

Los colorantes sintéticos son compuestos químicos xenobióticos, los cuales no se encuentran en forma natural en la biosfera, sino que han sido sintetizados por el hombre. Por la complejidad estructural que presentan las plantas de tratamiento convencionales tienen un bajo porcentaje de remoción de estos, razón por la cual son vertidos sin ser tratados. Los colorantes azoicos se utilizan en grandes cantidades en las industrias textil y alimentaria, y su vertido en aguas residuales de dichas industrias, incluso en bajas concentraciones, produce una intensa coloración que tiene un fuerte impacto ambiental, no sólo por su contaminación visual sino también por su toxicidad. De ahí la relevancia de su tratamiento y eliminación de las aguas previas al vertido de las industrias, buscando su decoloración [36].

La fabricación de microesferas porosas de metales nobles o dopadas con óxidos metálicos, ha tenido un gran auge recientemente, debido a la facilidad para eliminar contaminantes de corrientes de aire y agua debido a la posibilidad de oxidación de contaminantes orgánicos a CO_2 y H_2O en presencia de semiconductores[37].

Recientemente, los investigadores descubrieron nanoestructuras basadas en plata, tales como Ag_3PO_4 , AgI, AgCl, AgBr, Ag_2O , etc., con aplicaciones destacadas en la espectrometría Raman de superficie mejorada, dispositivos ópticos y micromecánicos y grabaciones magnéticas, acción antibacteriana, fotoluminiscencia y fotocatalisis, degradación de colorantes orgánicos, etc., unidos a óxidos tales como el TiO_2 muy efectivos en fotocatalisis, presentando degradaciones de colorantes hasta del 90% [38].

2.6 Discusión del estado del arte.

2.6.1 Síntesis de las nanopartículas de plata (AgNps).

Baghizadeh y Col.[39]. Sintetizaron nanopartículas de plata utilizando el extracto de la planta *Calendula Officinalis* en fase líquida. Estudiaron la variación de parámetros como la temperatura, tiempo de formación, concentración de nitrato de plata y del extracto. Sus resultados muestran que el alto contenido de fenoles es lo que ayuda a reducir fácilmente las nanopartículas, estas tienen forma esférica y un tamaño promedio de 15 nm. En la figura 2.2 se muestran los resultados de la síntesis de AgNps, se observan los planos (111), (200), (220) y (311) correspondientes a la plata y se aprecian otros picos en los planos (200), (220), (311) y (222) que por las posiciones donde se localizan son del cloruro de plata (AgCl).

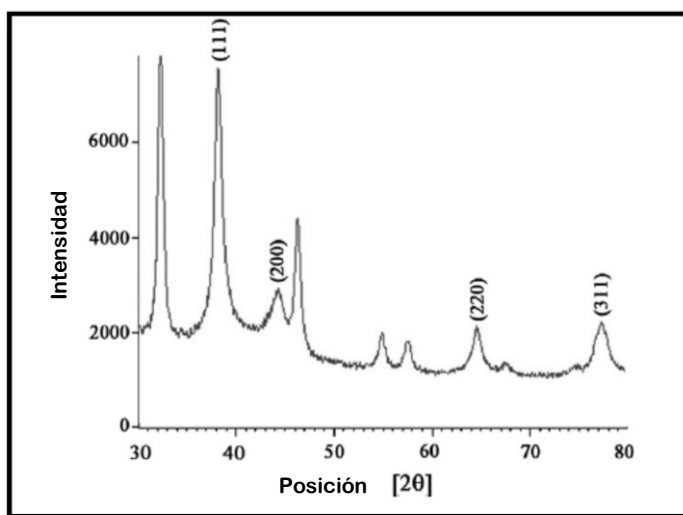


Figura 2.2. DRX de las AgNps [39].

Nesakumar y Col.[40]. Biosintetizaron nanopartículas de plata utilizando el extracto de la planta *Terminalia cuneata*, estudiando el efecto de la concentración de extracto en la síntesis de las nanopartículas. Concluyeron que los taninos y polifenoles presentes en la planta, son los involucrados en la reducción de la plata como se observa en la figura 2.3a, las bandas correspondientes revelaron que estos grandes fitoconstituyentes son, de hecho, responsables de la reducción a plata nanométrica. Obtuvieron un rango de tamaños de 25-50 nm de forma semiesférica

como se puede apreciar en la figura 2.3b y se puede notar que hay una ligera aglomeración por parte de las partículas, esto indica que aún tienen presencia de orgánico.

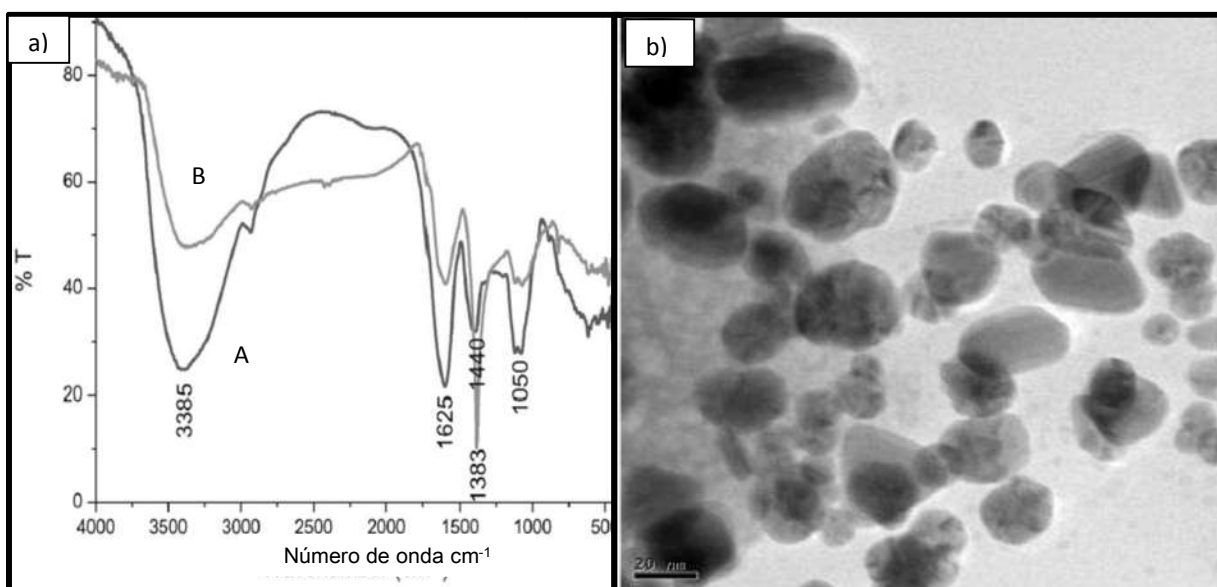


Figura 2.3. a) FTIR del extracto (A) y de las AgNps (B) y b) Micrografía de transmisión de las AgNps [40].

Verma y Col.[41]. Biosintetizaron AgNps utilizando el extracto de *Salvinia molesta* (AES) y usando el sol como fotocatalizador, con ello la reacción se llevó a cabo a los 20 s de reacción. Se muestra en el FTIR (figura 2.4) las bandas correspondientes a los taninos, flavonoides y compuestos fenólicos a 3420, 1633, 1324 y 1019 cm^{-1} respectivamente. Al realizarse la síntesis se observa un desplazamiento en los grupos hidroxilos, carboxilos, aminos y amidas. Concluyeron que la presencia de polifenoles y proteínas que contiene el extracto son los responsables de llevar a cabo la reducción tan eficientemente, usaron 8 mM de AgNO_3 como su mejor concentración y obtuvieron un rango promedio de 12.5 nm sin utilizar ningún instrumento o químico reductor.

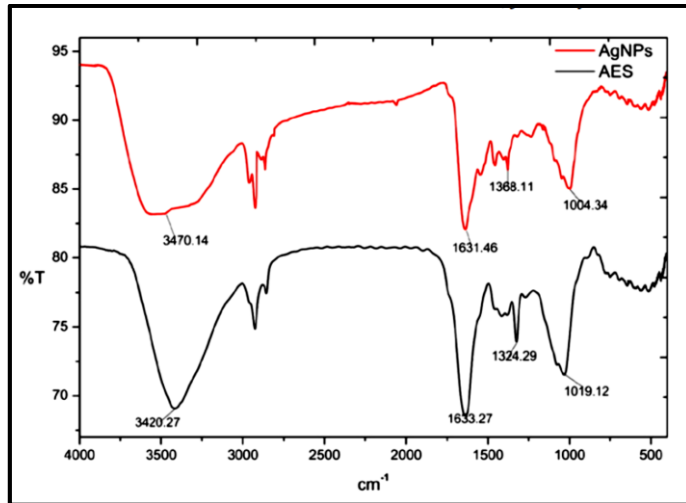


Figura 2.4. FTIR de las AgNps y del extracto (AES) [41].

2.6.2 Síntesis de las nanopartículas de oro (AuNps).

Talib y Col.[42]. Sintetizaron AuNps por síntesis convencional usando citrato de sodio para reducir el ácido tetracloroáurico y estabilizaron con Aloe Vera, variando las diferentes relaciones molares y el pH, lograron tener una estabilidad en las nanopartículas, evitando la floculación, ellos obtuvieron un tamaño promedio de 8-10 nm. Concluyeron que a menor pH y con una relación volumétrica mayor la floculación era menor en las Nps, como se observa en la figura 2.5 con una micrografía de FESEM ellos usaron un pH de 5.3 y obtuvieron Nps en un rango pequeño y bien distribuido.

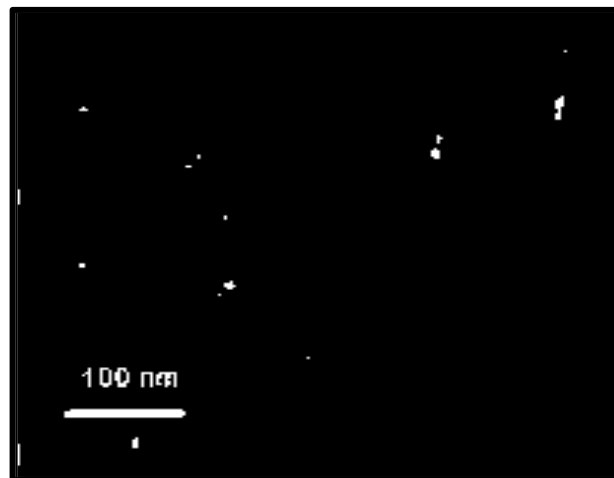


Figura 2.5. FESEM de las AuNps [42].

Nakkala y Col. [43] Biosintetizaron nanopartículas de oro empleando el extracto de la fruta *piper longum*, obteniendo un tamaño promedio de 56 nm con forma esférica, al realizar el FTIR determinaron que los grupos fenólicos son los responsables de la reducción del oro. En su análisis por Uv-vis como se muestra en la figura 2.6a, se muestra que conforme pasa el tiempo la intensidad del plasmón aumenta, al monitorear por hora se concluyó que se obtiene una mejor forma e intensidad del pico a 5 horas de reacción. En la figura 2.6b se observa en la micrografía de TEM en donde se obtiene diferentes distribuciones de tamaño y se observa aglomeración de las partículas, el cual puede deberse al orgánico del extracto. Realizaron pruebas de degradación con azul de metileno obteniendo resultados favorables para futuras aplicaciones catalíticas.

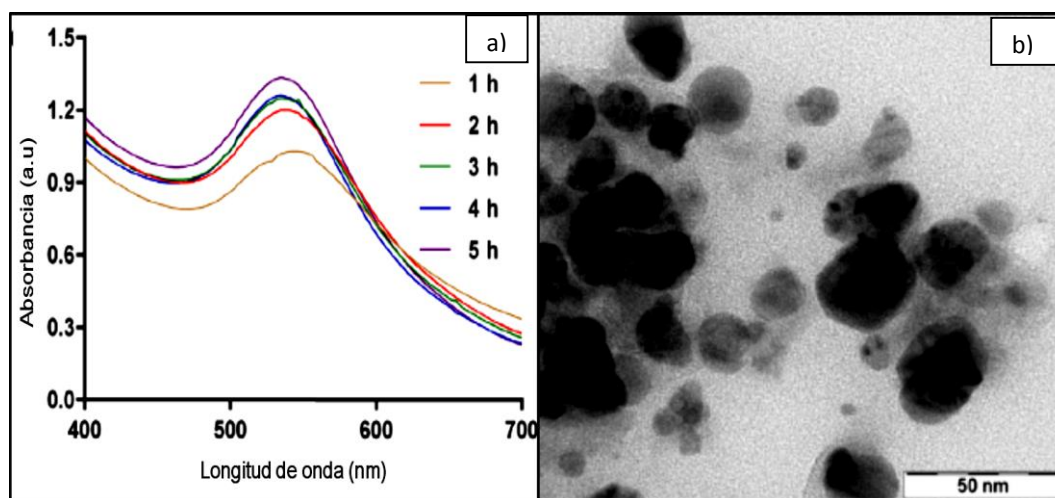


Figura 2.6 a) Uv-vis de las AuNps y b) TEM de las AuNps [43].

2.6.3 Síntesis de nanopartículas bimetálicas oro-plata (Au-Ag Nps)

Yuetian Ji y Col. [44] sintetizaron nanopartículas bimetálicas utilizando una temperatura de 75 °C y la reducción de la sal nitrato de plata (AgNO_3) y del ácido tetracloroáurico (HAuCl_4), además de agitación por 2 horas, obtuvieron un rango de tamaños entre 12-23 nm, el tamaño promedio fue de 17 nm (Figura 2.7a) y se observa una forma cuasiesférica y una buena distribución de las Nps, en la figura 2.7b con la alta resolución, se visualiza la configuración núcleo-coraza de las Nps. Por los datos recopilados se sugiere que la estructura final de las Nps bimetálicas depende de la relación molar entre Ag y Au.

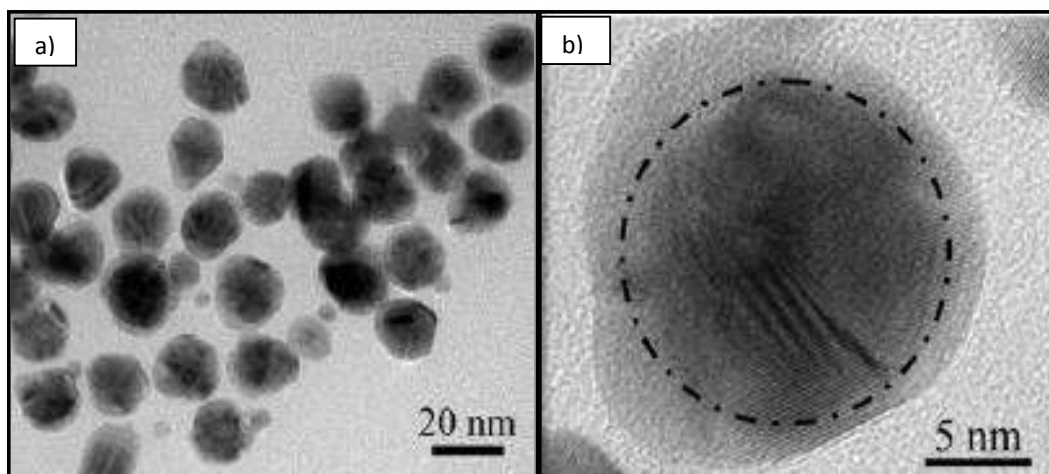


Figura 2.7. a) TEM Au-AgNps y b) HRTEM Au-Ag Nps [44].

D. Raju y Col. [45] biosintetizaron nanopartículas bimetálicas Au-Ag con la enzima macerase, a diferentes temperaturas. Se obtuvieron en un rango de tamaños de 4-20 nm con una distribución mayor de tamaño de 8 a 12 nm (Fig. 2.8a.) se distingue una diferencia de color en el centro de las Nps, siendo indicativo de la configuración núcleo-coraza. La síntesis se llevó a cabo a 60, 80 y 90 °C. La intensidad de la formación de nanopartículas fue más a 80 °C. En la figura 2.8b se observa el pico de las Nps alrededor de 550 nm lo cual indica la formación de las Nps de Au en este caso bimetálicas.

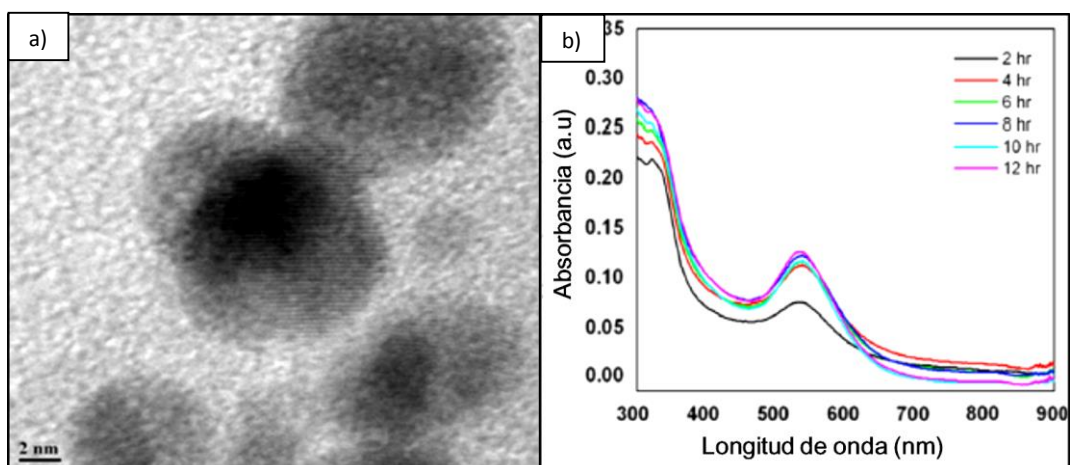


Figura 2.8. a) HRTEM Ag-Au Nps y b) Uv-vis de las Nps bimetálicas monitoreado por tiempo [45].

Yu y Col.[46]. Sintetizaron nanopartículas bimetálicas Ag-Au por la técnica de semilla asistida, reduciendo ácido tetracloroáurico y nitrato de plata en presencia de luminol, obtuvieron una morfología dendrítica y un tamaño promedio de 60 nm. Utilizaron semillas de plata con un tamaño promedio de 35 nm y recubrieron con oro, logrando una configuración núcleo-coraza pero con forma dendrítica, en la figura 2.9a no se observa una forma totalmente esférica en las Nps, sino con dendritas, esto se corrobora en la figura 2.9b con la micrografía de alta resolución.

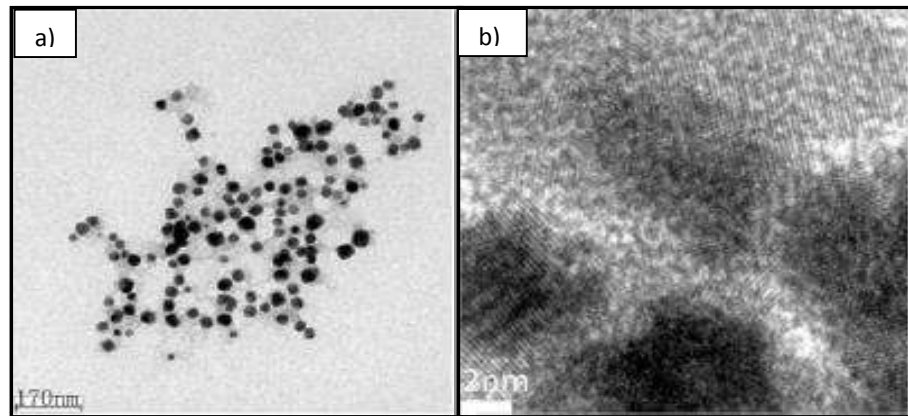


Figura 2.9 a) TEM Nps bimetálicas y b) HRTEM Ag-Au Nps. [46].

El análisis del estado actual en cuanto a los desarrollos tecnológicos nanoescalares, dejan ver que la conversión de las tecnologías nanométricas en tecnología “viables” para la incursión en el mercado. De esta forma la industria de la nanotecnología plantea un nuevas alternativas en los ámbitos: económico, cultural, médico y medioambiental que se estructura de acuerdo a las ventajas que la nanotecnología ofrece, por ejemplo el uso de plantas que al realizarse la síntesis son amigables con el medio ambiente para la producción de nanomateriales obteniendo resultados exitosos en relación costo-producción [47].

CAPÍTULO III. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

En este apartado se describe los experimentos realizados para la síntesis de nanopartículas metálicas, utilizando la biosíntesis a partir del extracto de una planta y las técnicas de caracterización empleadas. A continuación en la figura 3.1, se presenta el esquema de las etapas del proceso experimental de este trabajo.

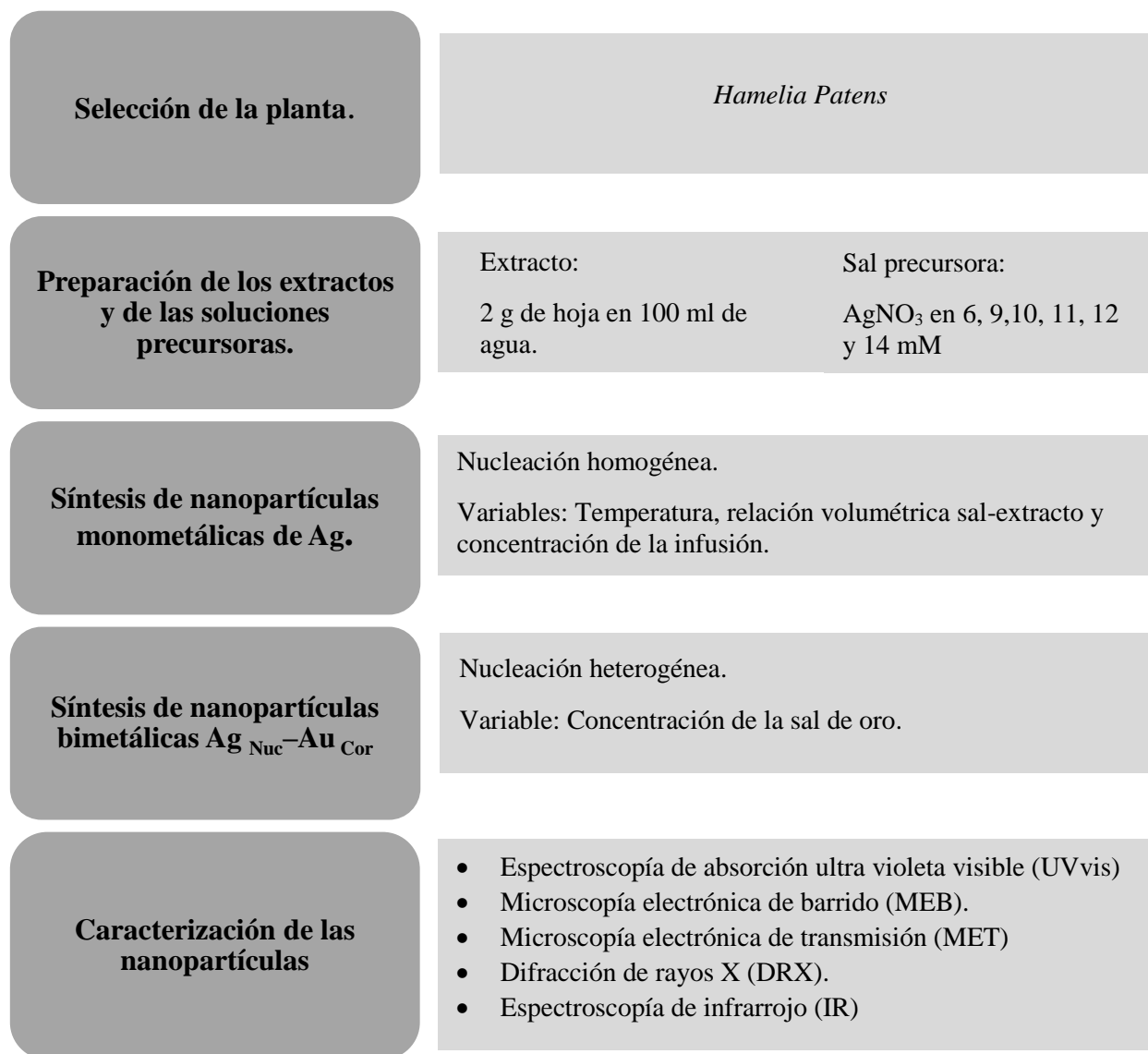


Figura 3.1 Esquema experimental.

3.1 Síntesis de nanopartículas Ag_{Nuc}–Au_{Cor}

3.1.1 Selección de la planta.

La planta *Hamelia Patens* es un arbusto ampliamente distribuido en áreas tropicales del continente Americano. Puede alcanzar los tres metros de altura. Un gran número de aplicaciones medicinales son conocidas para esta planta. En México ha sido usada especialmente para detener sangrados, curar llagas y desórdenes menstruales. En el Estado de Tabasco, la hoja fresca se aplica para detener el sangrado de una herida; mientras que la raíz se utiliza para tratar la inflamación del útero. Debido a sus propiedades ya probadas en la herbolaria tradicional como antiinflamatorios y antimicrobianas que se utilizó para efectuar la reducción, según el estudio fitoquímico en la tabla 3.1 [48] *Hamelia Patens* presenta en el extracto acuoso y seco, los metabolitos: taninos, flavonoides, fenoles y esteroides [49].

Las plantas se recolectan en la región sureste de México de donde son endémicas, más específicamente en Villahermosa, Tabasco; las plantas no se compran se obtienen directamente de la naturaleza como se observa en la figura 3.2. Se usó únicamente las hojas porque de toda la planta es la que contiene mayor cantidad de metabolitos junto con la raíz, pero obtener la raíz de esta planta es más complicado que usar las hojas y en la parte de los tallos no contiene tantas sustancias.

Tabla 3.1. Componentes de la planta *Hamelia Patens*.

Componentes de la planta *Hamelia Patens*

Principal:	Tipo:
Esteroides	Esteroles.
Alcaloides	Alcaloides oxindoles.
Flavonoides	Flavonas.
Polifenoles	Ácido fenólico.
Saponinas	En muy bajas concentraciones.



Figura 3.2. *Hamelia Patens* a) hojas frescas, b) hojas secas y c) hojas pulverizadas.

3.1.2 Preparación de los extractos y de las soluciones precursoras.

Para los extractos acuosos de las plantas primero se lavaron con agua destilada, se secaron, se cortaron en trozos finos 25 g de la hoja, que posteriormente se trituraron en un molino de bolas de alta energía para generar mayor área de contacto.

En la preparación del extracto se utilizaron concentraciones de 1.6, 2 y 2.4% p/v (peso/volumen) en 100 ml de agua destilada, la solución para preparar la infusión se realizó bajo agitación magnética y a una temperatura de 50 °C Subsiguientemente se filtró con papel filtro Whatman N ° 1 (tamaño de poro 25 micras) y posteriormente se realizó un segundo filtrado.

Para los precursores se preparó una solución acuosa a diferentes concentraciones: 6, 9 y 12 mM de AgNO_3 ($\geq 99.9\%$, Sigma-Aldrich). Para las coraza de Au se utilizó el $\text{HAuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ($\geq 99.9\%$, Sigma-Aldrich), se prepararon concentraciones de 5, 7 y 9 mM con agua destilada. Finalmente se almacenaron en frascos ámbar sellados.

3.1.3 Síntesis de nanopartículas monometálicas de plata.

A continuación se presentan los experimentos de bioreducción que se realizaron en el presente trabajo, las variables principales fueron: la concentración del extracto y de la sal, el efecto de la relación volumétrica del extracto y la temperatura con esas variables se evaluó el tamaño y distribución de las nanopartículas.

3.1.3.1 Variación de la concentración del extracto.

Se utilizó concentraciones fijas de la planta se comenzó 1.6, 2 y 2.4% p/v en 50 ml y se varió la concentración de nitrato de plata en 6, 9 y 12 mM, usando una relación volumétrica 1:1. La reacción se hizo a temperatura ambiente y con agitación magnética.

3.1.3.2 Variación de la concentración de AgNO_3 para una cantidad fija de extracto.

Usando 2% p/v de planta para el extracto se varió la concentración del nitrato de plata en 6, 9, 11, 12 y 14 mM. Se mantuvo fija la relación volumétrica extracto-sal 1:1 y la temperatura de la reacción fue a medio ambiente con agitación magnética.

3.1.3.3 Variación de la relación volumétrica sal- extracto

Se empleó la muestra de 2% p/v con 12 mM y se varió la relación volumétrica 0.5:1 y 0.75:1, utilizando las mismas condiciones, temperatura ambiente y agitación magnética. También se realizaron experimentos con la muestra 2% p/v, bajando la molaridad a 9 mM y aumentando las relaciones volumétricas a 2:1, 3:1, 4:1, 5:1 y 10:1.

3.1.3.4 Variación de la temperatura de reacción.

Se sintetizaron las nanopartículas de Ag manteniendo las condiciones de 2% p/v, 12 mM de sal y agitación magnética, se varió la temperatura de reacción a 50, 60 y 70 °C, monitoreando por hora el cambio en la reacción.

3.1.4 Autoensambles de plata.

Se utilizó la concentración 1.6% p/v de extracto, 10 mM de AgNO_3 y se varió la relación volumétrica 5:1, 10:1 y 12:1, se llevó a cabo a temperatura ambiente y con un monitoreo de tiempo por días para evaluar la evolución de las estructuras.

3.1.4.1 Degradación del azul de metileno.

Se prepara una solución de azul de metileno 0.10 mM, a la cual se le adicionan los autoensambles de plata, utilizando una relación volumétrica 1:1 y a temperatura ambiente, para monitorear por tiempo el proceso de la reacción.

3.1.5 Síntesis de nanopartículas monometálicas de oro.

En la bioreducción de AuNps se varió la concentración del ácido tetracloroáurico (HAuCl₄) a 5, 7 y 9 mM, utilizando la concentración del extracto a 2% p/v y la relación volumétrica 1:0.5 y 1:1 extracto-sal. La temperatura de la reacción fue a medio ambiente con agitación magnética.

3.1.6 Síntesis de nanopartículas bimetálicas plata Nuc-oro Cor.

La síntesis de las Nps bimetálicas utilizó una nucleación heterogénea, empleando como semilla las Nps de Ag. Se evaluó el efecto de la concentración de la sal de oro en el espesor de la coraza del núcleo de plata. Utilizando las semillas de plata que se obtuvieron con la síntesis de 2% p/v de planta y 12 mM, se le adiciona la sal de oro variando las relaciones molares de 5, 7 y 9 mM en relación volumétrica 1:1:0.5, extracto, sal de plata y sal de oro respectivamente.

3.1.7 Disminución de la presencia de cloro en la planta.

La planta *Hamelia Patens* por su condición natural, contiene cloro, para disminuir esta cantidad y que al realizar la síntesis no se forme el cloruro de plata (AgCl), se llevaron a cabo lavados previos a la planta, se realizaron 3 lavados con agua destilada, agitación magnética por 30 minutos cada uno y a temperatura ambiente. Cada vez que se realizaba un lavado se filtraba y se secaba para iniciar el siguiente.

3.2 Caracterización de las nanopartículas.

3.2.1. Espectroscopía de absorción ultra-violeta-visible (UV-vis).

A través de esta técnica se logró conocer en forma rápida los resultados después de la síntesis de las Nps de Ag para el núcleo y después las Nps de Ag_{Nuc}-Au_{Co}, para observar los picos característicos correspondientes con el equipo Ocean- Optics USB 4000, operando a las condiciones de tiempo de integración 37749 μ seg, 10 espectros realizados en promedio y un barrido de 150 a 900 nm.

3.2.2. Microscopía electrónica de barrido (MEB).

Este tipo de caracterización se realizó para determinar el tamaño y forma de las partículas obtenidas bajo las diversas condiciones experimentales y para comparar con ello las características de los mismos con respecto a esas variables, usando el equipo JEOL modelo JSM-7600F FEG-SEM.

3.2.3. Microscopía electrónica de transmisión (MET).

A través de esta técnica se llevó a cabo la exploración de los productos de la reacción para conocer las características de la nanoestructura como forma, composición, tamaño, etc. todo esto utilizando sus técnicas como: campo claro, campo oscuro, patrón de difracción, HAADF (para contraste por número atómico) y alta resolución (HRTEM), utilizando un equipo marca Philips modelo Tecnai F20 a 200kV.

3.2.4. Difracción de rayos- X (DRX).

Se utilizó para identificar los sólidos formados después del proceso de bioreducción, la técnica de difracción de rayos-X, usando el difractómetro Bruker modelo D8 advance a 40kV y 40mA, radiación Cu K α , bajo el rango angular $2\theta = 20-90^\circ$ y 1seg/paso. Mediante esta técnica también se estimó a través de la ecuación de Debye Scherrer's, el tamaño promedio de las Nps, el cual se comparó con las técnicas de microscopía de barrido y de transmisión.

3.2.5. Espectroscopía Infrarroja (IR).

Con el fin de identificar las sustancias presentes en el extracto, se realizó la técnicas de IR, de donde se obtuvo información de los grupos funcionales del extracto de la planta utilizada, ocupando el espectrómetro Bruker Tensor 27, con un rango de operación de 4000 a 400 cm^{-1} , una resolución de 4 cm^{-1} y 32 scans de tiempo de escaneo de muestra. La muestra fue analizada en pastilla, compactada en polvo y con bromuro de potasio para su integración.

CAPÍTULO IV. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

La bio-reducción de nanopartículas de plata (AgNps) se midió utilizando espectroscopia de UV-vis, basados en la resonancia de plasmón de superficie que conduce al aumento en la intensidad de color. Este es un método rápido e indirecto de detección de la formación de nanopartículas, siendo válido por ser un excelente indicador hacia la formación a escala nanométrica de las partículas metálicas.

Cuando la luz incide sobre una partícula las cargas eléctricas en el material se ponen en movimiento. Este acoplamiento de la onda de luz a las partículas cargadas, da lugar a la absorción, a través de la transferencia de energía al medio circundante y dispersión de la radiación de la onda luminosa. Cuando el tamaño de partícula irradiada es del orden de la longitud de onda de la luz o menor, el fenómeno se presenta y se conoce como la teoría de Mie [50].

Uno de los indicativos utilizado ampliamente para determinar la formación de Nps partiendo de una diversidad de extractos de plantas, ha sido el cambio de coloración en la solución de reacción. La figura 4.1 muestra los resultados compilados en donde el tiempo de reacción corre de izquierda a derecha. La primera de estas imágenes ilustra la coloración que se deriva de la infusión de chacoclo, la cual es de una tonalidad tendiendo a café, la segunda imagen presenta la coloración derivada del extracto con la adición de la sal de plata, que muestra una coloración amarillenta, el tercer frasco presenta la coloración al inicio de la reacción después de 5 s, en donde un ligero pero existente cambio de coloración hacia el café en la solución se aprecia como indicativo que la reducción de la sal de plata comienza. Finalmente, se aprecia en el antepenúltimo de los frascos que la tonalidad café se acentúa y que posteriormente ya no existe un cambio apreciable en el color de la solución; estos resultados indican, que la planta de chacoclo es un buen reductor de la sal de plata para obtener nanopartículas dentro de un tiempo razonablemente corto.

Con el fin de comprobar los resultados mencionados anteriormente, mediciones del color mediante la técnica de Uv-vis, fueron realizados y se muestran a continuación.

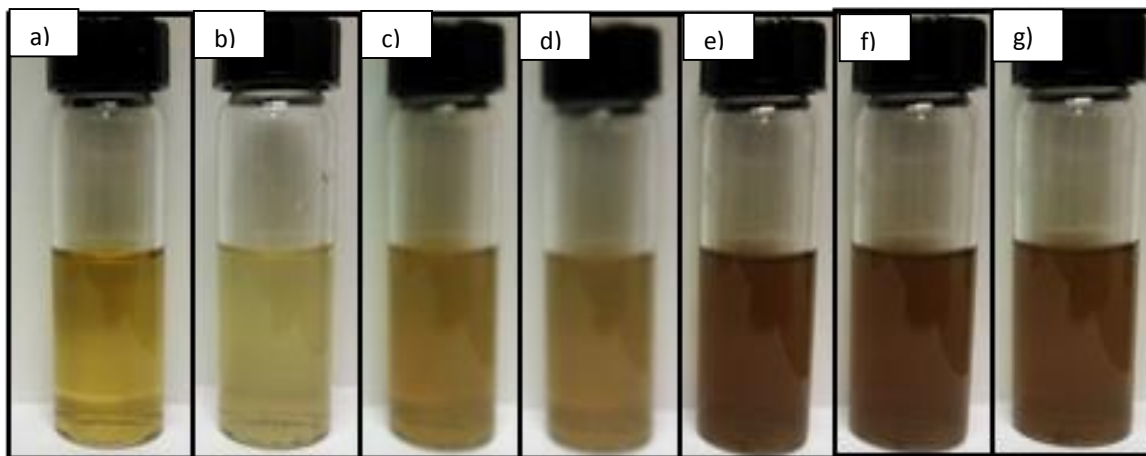


Figura 4.1. Cambio de color con la síntesis de AgNps a) extracto chacoclo, b) Extracto y AgNO_3 , c) inicio de la reacción a 5s, d) 30 s, e) 1 minuto, f) 5 min y g) 20 minutos ya sin cambio de color.

4.1. Síntesis de nanopartículas de plata.

4.1.1. Variación de la concentración del extracto.

La figura 4.2, muestra los espectros de UV-vis de los coloides de plata en la gama de longitudes de onda que va desde 300 nm - 700 nm. Estos experimentos corresponden respectivamente a una infusión preparada con a) 1.6% p/v, b) 2% p/v, y c) 2.4% p/v g de la planta, cada uno de ellos presenta la variación de la sal de plata con diferente molaridad (6, 9 y 12 mM) a una relación de extracto-sal de 1:1. La curva de absorción en la región de la luz visible (350 - 550 nm) [51], corresponde típicamente a las nanopartículas de plata, cuyo máximo de la banda de resonancia del plasmón en la superficie (SPR) se encuentra aproximadamente a 475 nm. Se observa en general que a mayor molaridad mayor intensidad del pico de la SPR, lo que indica una mayor cantidad de nanopartículas de plata en la solución. De igual forma se logra observar que la intensidad del pico disminuye cuando se usó 2.4% p/v de la planta. Esta situación podría deberse a un crecimiento excesivo de las Nps, las cuales se salen del tamaño nanométrico en donde cambian las condiciones para la resonancia del plasmón superficial. Además, se aprecia que para el uso de 2% p/v de planta se logra identificar claramente el incremento de la cantidad de Nps formadas, con la cantidad de sal empleada.

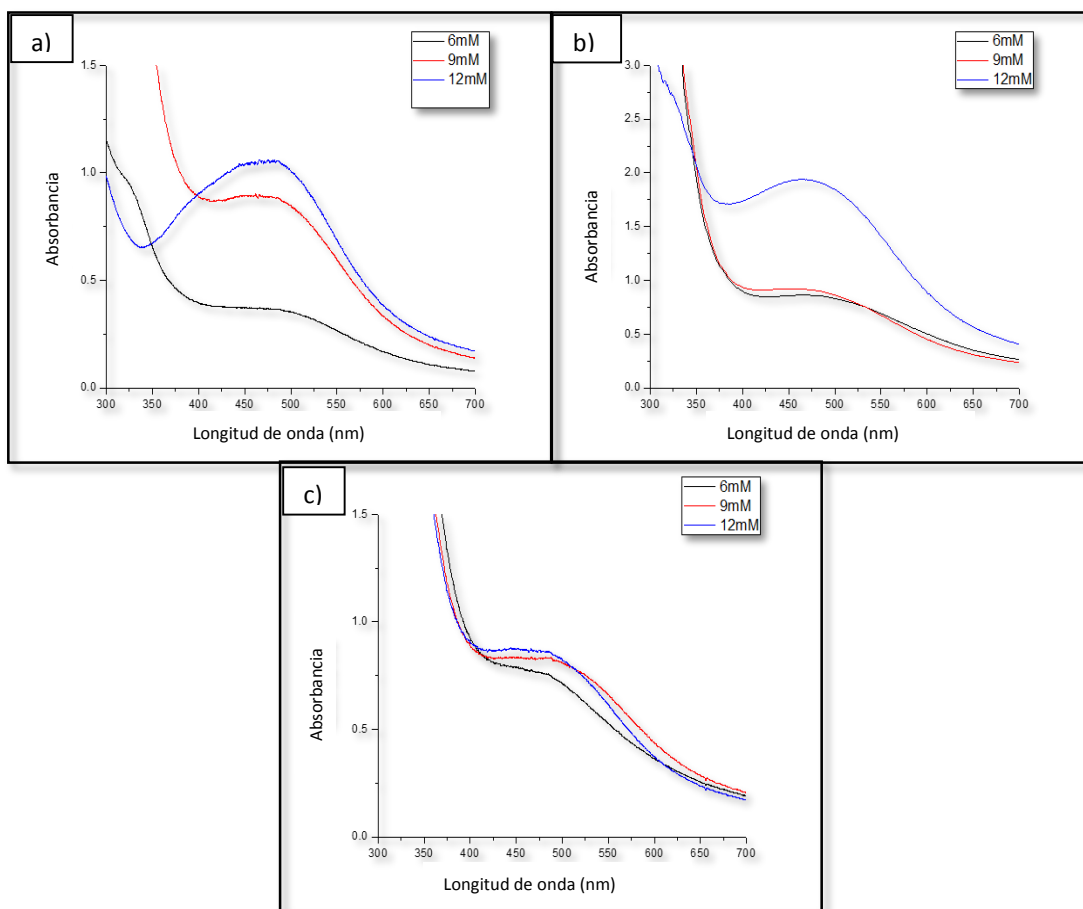


Figura 4.2. Espectros de Uv-vis con a) 1.6% p/v, b) 2% p/v y c) 2.4% p/v, variando las relaciones de sal en 6,9 y 12 mM.

La figura 4.3a muestra los resultados de la reacción a 1 hora, donde se aprecia que la condición 12 mM fue la mejor, ya que el incremento a 14 mM conduce a la reducción de la intensidad del pico del plasmón indicando un crecimiento excesivo de las Nps, las cuales salen de la posibilidad de su detección mediante Uv-vis. Al observar una mayor intensidad en 12 mM, se optó por monitorear la reacción por hora hasta las 4 horas, esto se muestra en la figura 4.3b, a medida que el tiempo de reacción se incrementó una variación grande en las intensidades y anchos de los picos de Uv-vis se obtiene. Por ejemplo se observa en el espectro que al pasar el tiempo de reacción las gráficas sufren alteraciones de intensidades, además, se ensanchan lo cual indica que la distribución de tamaño de partícula crece, lo que no es recomendable. De esta forma, los mejores resultados obtenidos en cuanto a estabilidad de las nanopartículas en tamaños nanométricos así como el control de la distribución de tamaño se obtendrían antes de la hora de reacción, como se mostró en la figura 4.1 la reducción se lleva a cabo rápidamente, por lo que prolongar las mediciones de

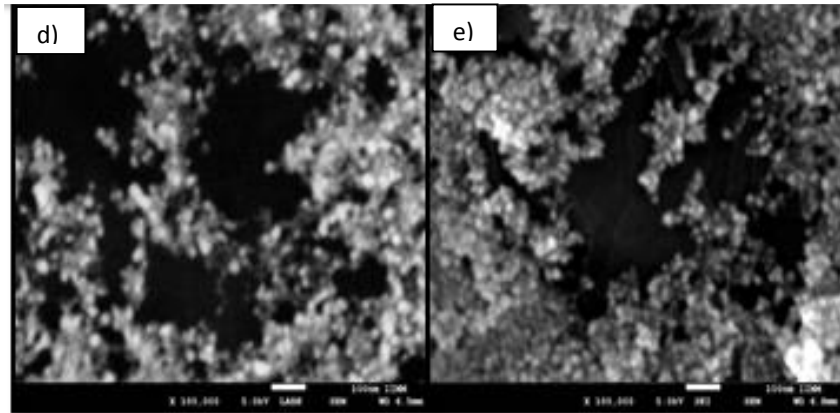


Figura 4.4. Micrografías de barrido a 1 hora para a) 6 mM, b) 9 mM, c) 11 mM, d) 12 mM y e) 14 mM.

De igual forma, los resultados fueron seleccionados para ser observados mediante la microscopía de transmisión de electrones, con las condiciones de 2% p/v de extracto y 12 mM, para tener una idea más clara de la morfología y las dimensiones de las nanopartículas. De este modo, la figura 4.5a ilustra una imagen en campo claro donde se aprecia que las partículas biosintetizadas son sólidos nanométricos con tamaño promedio de 28 nm y un rango de distribución de 8-45 nm, lo cual se observa en el histograma de la misma figura, los tamaños son menores con respecto los obtenidos en el trabajo de Mohammadia y Col (30 nm) [52].

Se muestra que las partículas aparecen dispersas y no se nota una agregación entre ellas, se encuentran en forma semiesférica y en algunos casos como se muestra en la figura 4.5c de forma ahuecada, como se observó en el histograma hay un rango amplio de tamaño, partículas que crecieron hasta alcanzar casi los 50 nm y otras que no rebasan los 12 nm, esto se debe a que el reductor en este caso el extracto del chacoclo es muy eficiente para reducir pero no cuenta con sustancias suficientes para estabilizar y homogenizar las partículas.

La figura 4.5c-d, ilustra imágenes de microscopía electrónica de alta resolución (HRTEM) en donde claramente se puede notar el tamaño de las Nps, las cuales pertenece al elemento plata. Se aprecia un interlineado que corresponde a una de las distancias interatómicas o planares que fue medida correspondiendo a los planos (111) de la estructura cubica centrada en las caras (fcc) de la plata, esto se confirma con la FFT (figura 4.5b) obtenida de las partículas de HRTEM. Estas partículas observadas directamente presentan tamaños de 40 nm, para la más grande y de 5 nm para la más pequeña.

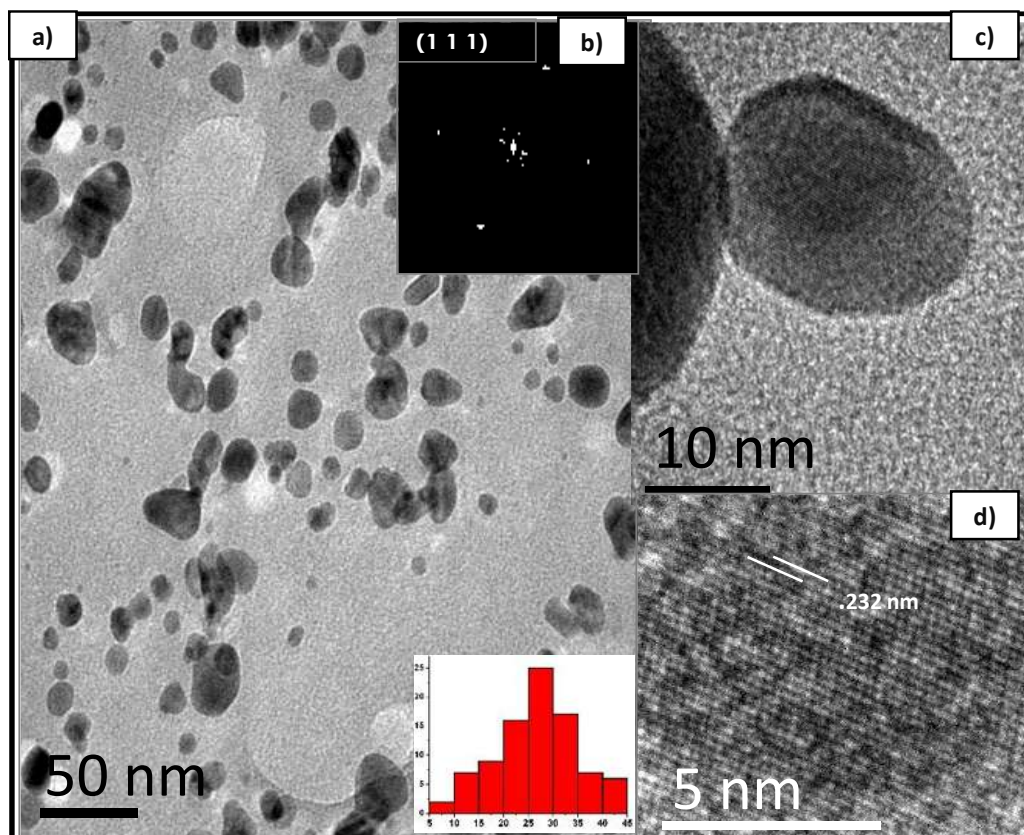


Figura 4.5 Micrografía de Transmisión a) Campo claro de las Nps de Ag, b) transformada rápida de Fourier (FFT) c-d) HRTEM de las Nps de Ag.

Con el objeto de observar la variación del extracto con la molaridad de sal empleada, se presentan los respectivos experimentos que fueron para una cantidad de sal precursora constante e igual a 12 mM y para una variación del extracto desde 1.6% p/v, 2% p/v y 2.4% p/v. La figura 4.6 muestra los resultados derivados de la técnica de Uv-vis. Como se puede fácilmente apreciar, en la medida que la concentración del extracto se incrementa, una mayor intensidad del pico del SPR se obtiene, indicando una mayor cantidad de Nps formadas. Sin embargo, también se aprecia con esta variación un desplazamiento del máximo hacia una longitud de onda mayor, lo que indica un crecimiento en el tamaño de partícula, así como también, se observa un ensanchamiento del pico a la altura media, lo que indica una mayor dispersión de tamaños de partícula. De esta forma si deseamos mayor cantidad de Nps formadas, una concentración elevada de extracto se puede emplear, aunque si deseamos menores tamaños de Nps o menor polidispersión, menores cantidades de extracto deberán ser empleadas. El ancho del SPR a la mitad del máximo (FWHM del inglés Full Width at Half Maximum) depende en gran medida de la agregación o polidispersión de los coloides. Como se observa, un mayor ensanchamiento del pico se aprecia a 2.4% p/v de extracto,

así una mayor polidispersividad se obtuvo a mayor cantidad de extracto. De esta figura, se aprecia que el mejor pico en cuanto la forma y agudeza se presenta para 1.6% p/v de planta, de aquí se deriva, que hay una mayor cantidad de Nps de plata formadas, tamaños más homogéneos y un promedio de tamaño menor, esto último debido a la posición del máximo hacia menores longitudes de onda con respecto a las demás condiciones ensayadas.

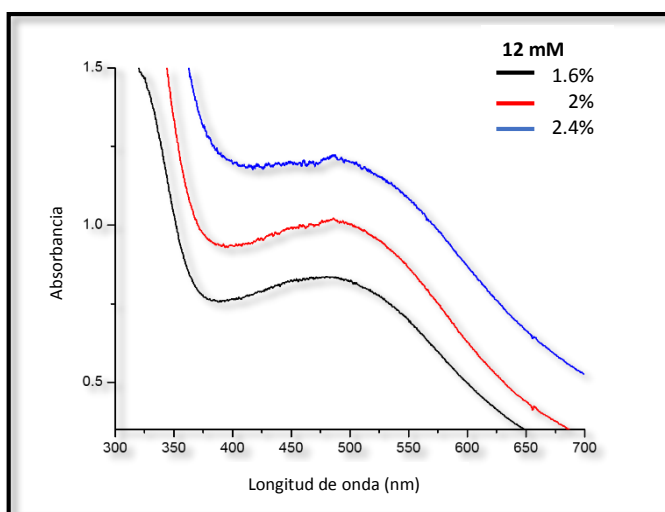


Figura 4.6. Espectro Uv-vis empleando 12 mM variando cantidad de planta.

La muestra de 1.6% p/v y 12 mM también se analizó por microscopía electrónica de transmisión en la figura 4.7a se observa por la técnica de campo claro las partículas de plata de forma esférica, bien dispersas y sin agregaciones, el rango de tamaño 7-32 nm y un tamaño promedio de 21 nm. En la figura 4.7b de alta resolución se demuestra la forma esférica de las partículas y sus pequeños tamaños comparados con la muestra de 2% p/v y 12 mM observada en la figura 4.5, esto se debe a que al utilizar una menor concentración del extracto se disminuye la cantidad de componentes activos en la reducción y da paso a tener tamaños más uniformes y un rango de distribuciones menor, esto comparando la muestra con la de 2% p/v de planta se nota que hay un mayor control de crecimiento y estabilización, en la imagen de alta resolución se observan 3 partículas, las cuales están bien delimitadas, ninguna se agrega a otra, con ello se observa que la cantidad de agente estabilizante es suficiente para enclaustrarlas. También se determinó que las partículas pertenecen a la plata fcc, con la transformada rápida de Fourier (FFT) se obtuvo el plano (111) y su distancia interplanar 0.2358 nm correspondiente a este elemento.

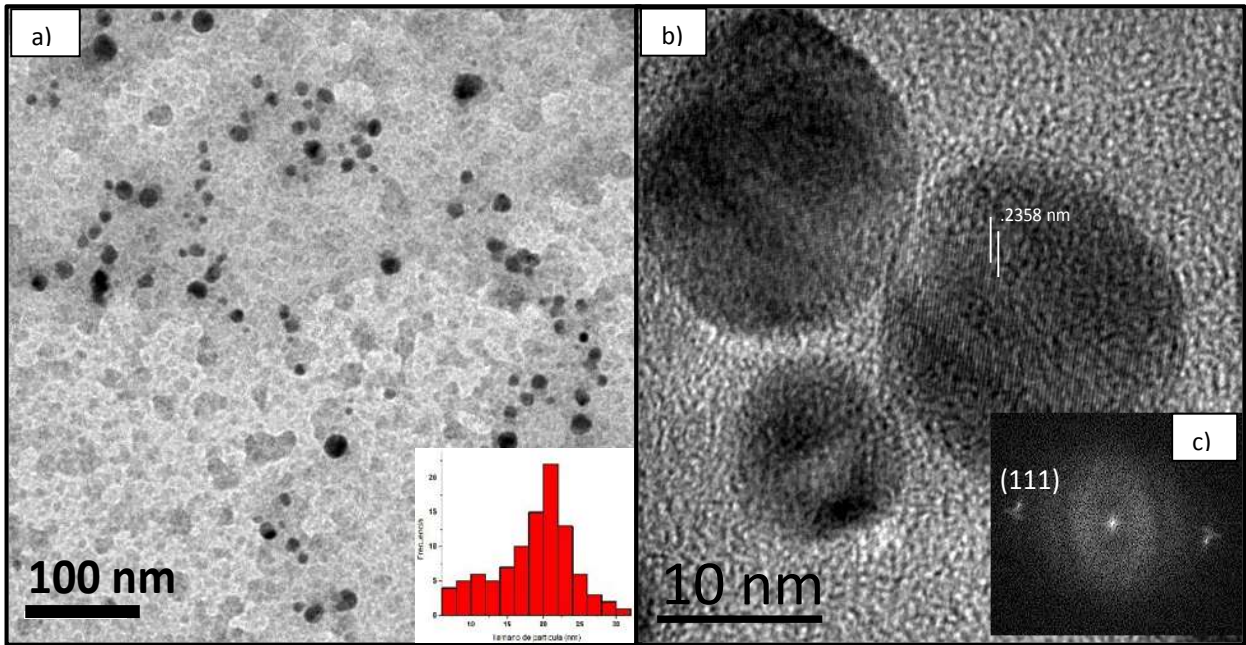


Figura 4.7 Micrografía de transmisión a) Campo claro, b) Alta resolución (HRTEM), c) transformada rápida de Fourier (FFT).

4.1.2. Variación de la concentración de AgNO_3 para una cantidad fija de extracto.

La figura 4.8 muestra los resultados obtenidos de donde efectivamente se aprecia que la condición 12 mM fue la mejor ya que el incremento a 14 mM conduce a la reducción de la intensidad del pico del plasmón indicando un crecimiento excesivo de las Nps, las cuales salen de la posibilidad de detección mediante Uv-vis.

Aunque los estudios de Uv-vis son claros en cuanto a la caracterización de las nanopartículas de plata, ordinariamente, se realizan estudios sobre la caracterización estructural mediante difracción de rayos X de las Nps de Ag formadas. La figura 4.9a, se observa el difractograma del extracto al 2% p/v los picos indexados pertenecen al KCl que contiene la planta (JCPDS # 41-1476), también hay unos picos pequeños que no pudieron ser indexados y se le atribuyen a compuestos de la planta, en la figura 4.9B se muestra el difractograma, por el cual se puede conocer la estructura del sólido cristalino después del proceso de bioreducción. Como se nota aparecen picos de difracción a los ángulos: 39.6, 46.1, 67.3 y 81.3°, los cuales pertenecen a los planos de (1 1 1), (2 0 0), (2 2 0), y (3 1 1) respectivamente, de la estructura cúbica *fcc* de la plata (JCPDS # 89-3722), lo que comprueba la efectividad del chacoclo para reducir los iones de plata a nanopartículas.

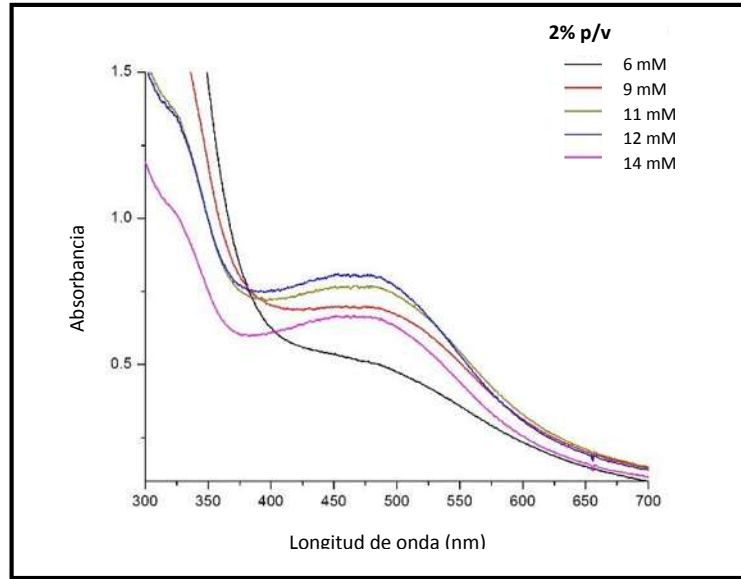


Figura 4.8. Espectro Uv-vis con 2% p/v de planta en diferentes milimolaridades.

Puede ser apreciado que otros picos de difracción aparecen en el difractograma en donde estos lograron ser indexados como cloruro de plata (AgCl) (JCPDS # 85-1355), siendo este un compuesto que presenta muy baja solubilidad en agua por lo que precipita obteniendo un difractograma similar al de Baghizadeh y Col [39] mostrado en la figura 2.2; por otro lado, la precipitación del mismo podría estar ayudando a la reducción de la plata debido a la sobresaturación de la solución, aunque, ese consumo de plata baja el rendimiento económico del proceso. El tamaño promedio de partícula fue estimado de acuerdo con la ecuación de Sherrer (Ec. 1):

$$D = K\lambda / \beta \cos\theta, \quad (\text{Ec. 1})$$

Donde D, es el tamaño promedio de partícula en Å siendo la longitud de onda de los rayos $\lambda = 1.54$ Å, K la constante de Sherrer que controla la forma, para sistemas cúbicos ($K=0.9$), θ el ángulo del pico (111) y β el ancho a la altura media del pico (FWHM) en radianes. El tamaño de partícula promedio calculado fue de 30 nm, este valor posteriormente se comparó con los resultados obtenidos mediante microscopía electrónica de barrido y transmisión. Otros picos en el difractograma presentes se atribuyen a los compuestos presentes en la planta. Al comparar estos resultados de tamaño medidos directamente por microscopía electrónica de alta resolución se aprecia que existe una aproximación entre ambos resultados (28 nm), si bien el tamaño cambia en los resultados de la microscopía de barrido y en rayos X, se puede atribuir a que en esas técnicas

la presencia del orgánico hace interferencia para la medición exacta de las Nps. En la figura 4.9C se muestra el patrón de difracción de electrones de las nanopartículas el cual comprueba de igual forma, la presencia de las Nps, ya que se presentan anillos de difracción correspondientes a los planos (111), (200) (220), (311) y (222) de la estructura cúbica fcc de las Nps de Ag.

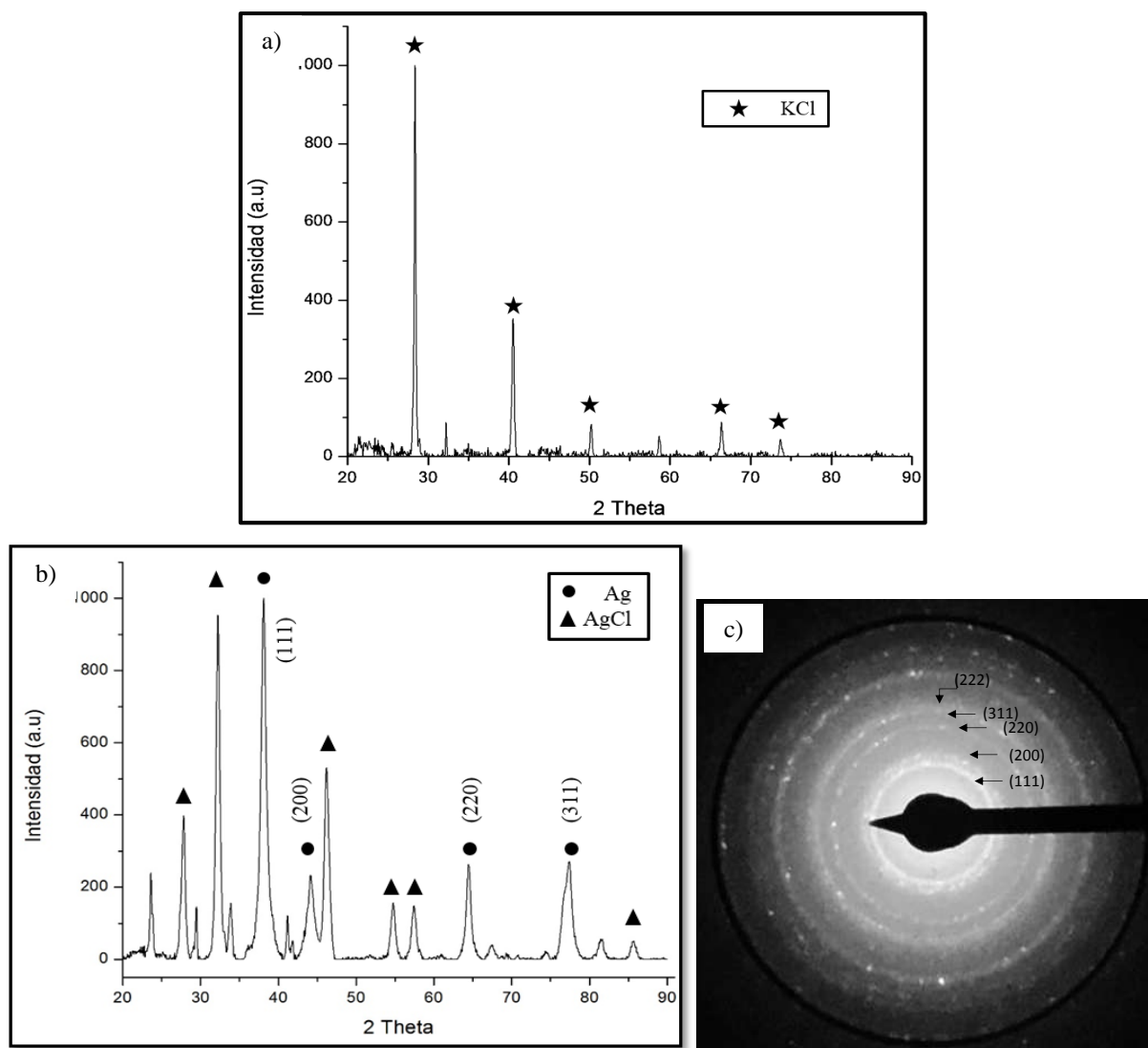


Figura 4.9. Difractograma a) del extracto de la planta, b) de la muestra con 2% p/v de planta y 12mM y c) Patrón de difracción.

Por otro lado, el doble papel del extracto de la planta como agente de reducción y estabilizante y la presencia de algunos grupos funcionales se confirmó por análisis de FTIR (por sus siglas en inglés) del extracto y las nanopartículas de plata y se presentan en la figura 4.10a-b respectivamente. Estos resultados corresponden a la muestra en donde se emplea 2% p/v de planta y 12 mM de AgNO_3 . Se observa una banda ancha a los 3420 cm^{-1} que se debe a la superposición

de la banda de vibración de tensión que debe atribuirse al agua y a las moléculas del extracto de la hoja de chacoclo (OH). La banda a 2926 pertenece al C=O presentes en los flavonoides del extracto. Las bandas de absorción a 1622 y 1432 cm^{-1} corresponden a la tensión del C=O y la flexión por CH atribuidos al CH_2 . Los picos observados en la banda a 1267 cm^{-1} corresponde a los fenoles, estas bandas son similares a las encontradas en el extracto utilizado por Nesakumar y Col[40]. La banda a 1062 cm^{-1} corresponde al grupo de los alcoholes y las bandas 779 y 660 cm^{-1} , a los grupos respectivamente, de los flavonoides y de las aminas secundarias (-NH-).

Se observa del espectro de FTIR presente en la figura 4.10b, que después de la reacción la banda correspondiente al grupo de los flavonoides: 2926 cm^{-1} se suprimen, al igual que el grupo de los fenoles en 1257 cm^{-1} y la flexión por CH, por lo que estos compuestos están involucrados en la reducción de la sal de nitrato de plata a plata metálica. También aparece una banda a 1390 cm^{-1} , la cual podemos atribuir a un nitrato iónico (NO_3), esto puede deberse al hacer la separación de la plata metálica, el nitrato aparece como ion en el espectro.

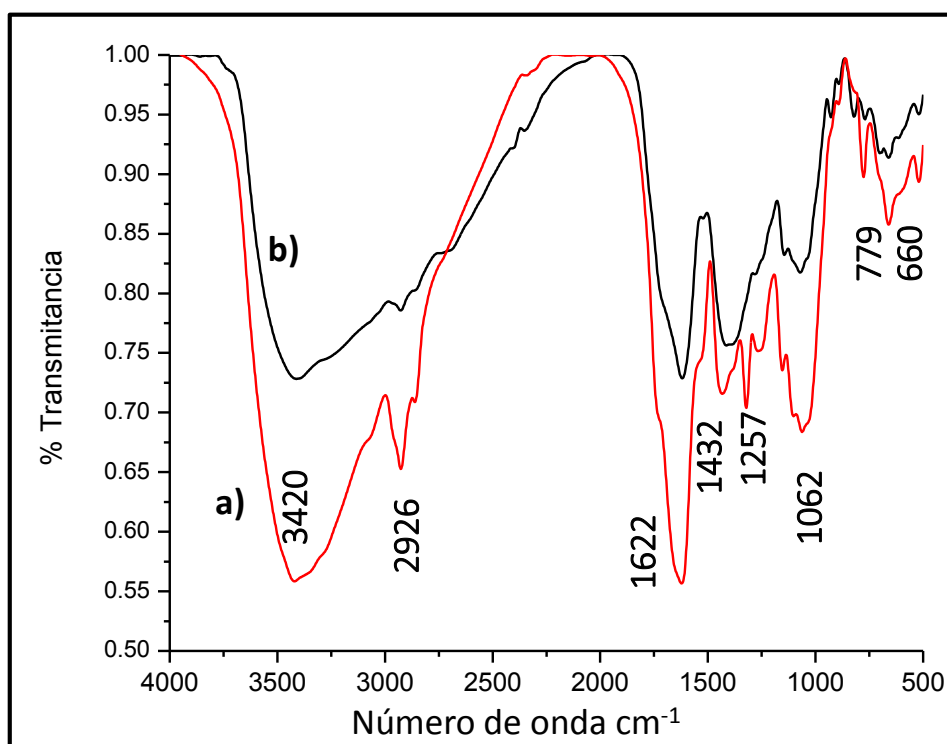
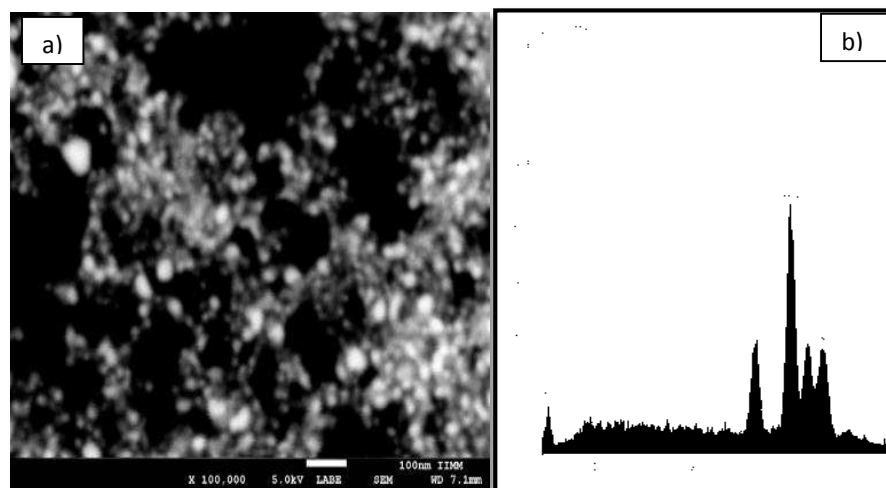


Figura 4.10 Espectrograma de infrarrojo a) FTIR del extracto y b) FTIR de la síntesis de AgNps con 12 mM.

La morfología y el tamaño de las partículas fue investigada por microscopía electrónica de barrido (MEB). La figura 4.11 presenta las imágenes representativas de las muestras preparadas registradas a 100,000x, utilizando 2% p/v de extracto y variando la molaridad de la sal de plata en a) 6, b) 9 y c) 12 mM. Como se muestra, estas imágenes confirman la exitosa reducción realizada por el chacoclo, ya que una gran densidad de Nps es observada. La figura también, muestra los análisis químicos efectuados a la primera de estas muestras en donde se aprecian los elementos Ag, Cl, Pb, Cu, K, Ca y O. Los elementos Cu y Pb, provienen del porta-muestras y tintura utilizada para asegurar la conductividad de la muestra, el cloro proviene del extracto así como el O, el K y el Ca constituyendo los compuestos de la planta y finalmente, la plata la cual es el resultado de la bioreducción de los iones de la sal correspondiente como nitrato. Es importante mencionar que estos resultados coinciden con los obtenidos mediante las técnicas de Uv-vis y XRD. En la tabla 4.1, se presentan los rangos de tamaño de partícula y el tamaño promedio, se aprecia en general que a medida que se incrementa la cantidad de extracto de la planta los rangos de tamaño de partícula crecen, esa misma tendencia se observa ligeramente con el estimado del tamaño de partícula promedio. Debe señalarse que precisamente el tamaño de partícula medio es relativamente menor comparado con los trabajos realizados por Padalia y Col. [53] obtuvieron tamaños de 46nm y Sadeghi y Col.[54] con tamaños de 36 nm. Aunque fue mayor comparado con los trabajos de Rostami y Col. [55] con 11nm de tamaño promedio y Verma y Col.[41] como se mencionó en la discusión del estado del arte obtuvieron 12.5 nm.



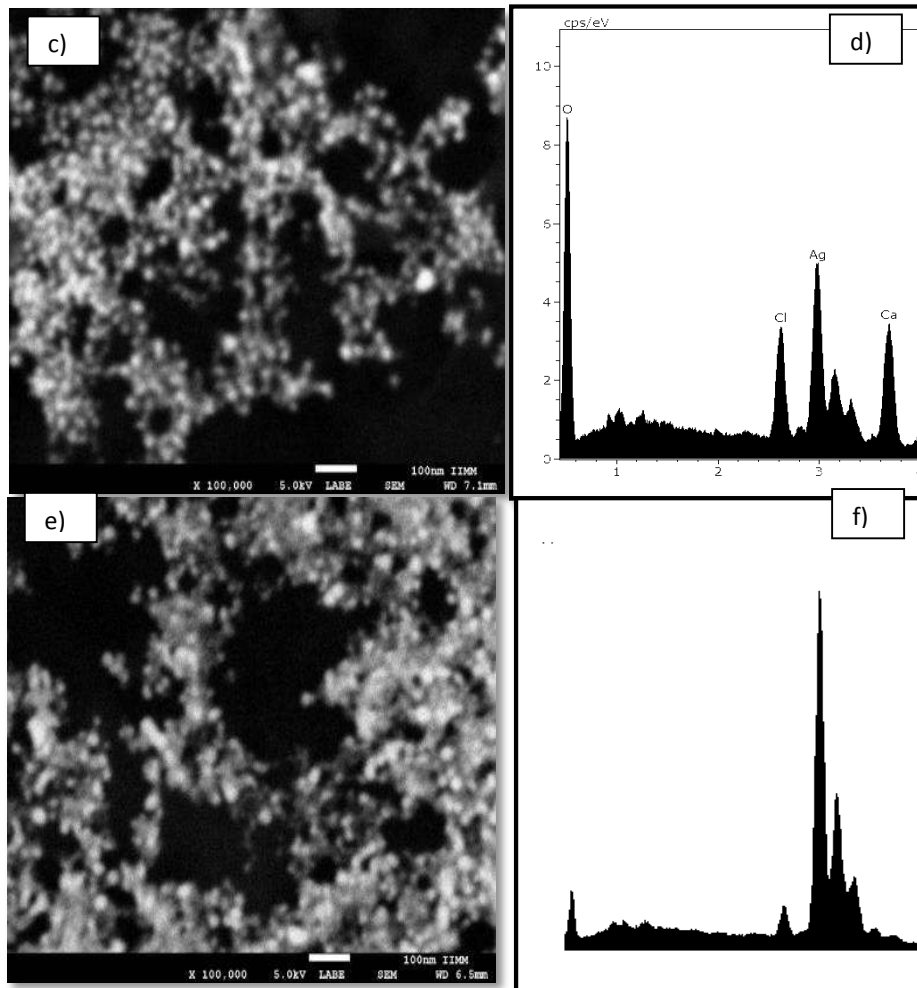


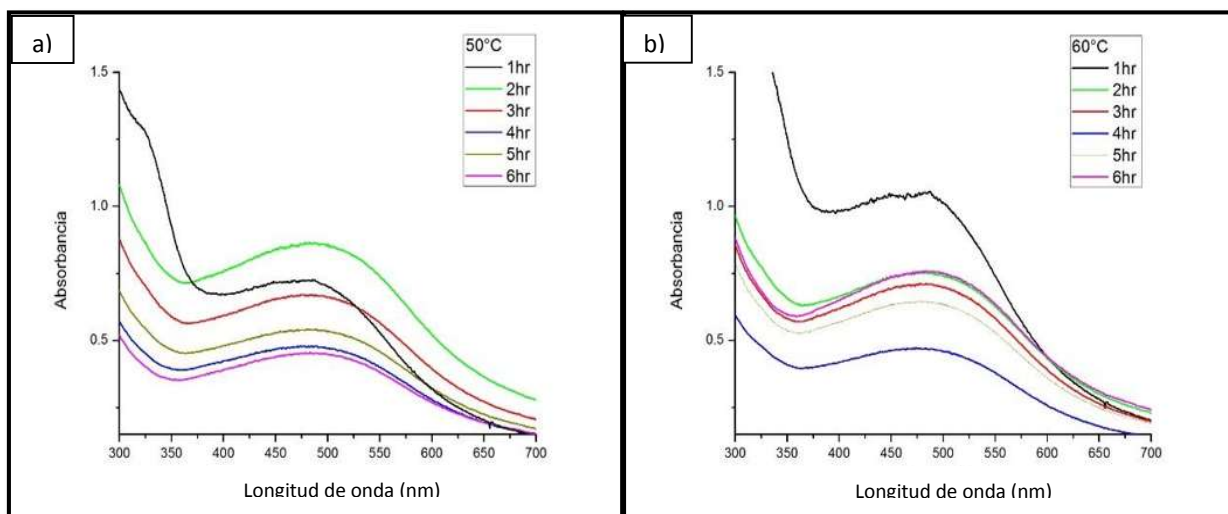
Figura 4.11 Micrografía de barrido con 2% p/v de planta y variando la molaridad en a) 6 mM y b) EDS, c) 9 mM y d) EDS, e) 12 mM y f) EDS.

Tabla 4.1. Distribuciones de tamaño.

Peso de la planta	2% p/v		
	6	9	12
Rango (nm)	20-60	20-50	15-40
Tamaño promedio (nm)	30	25	25

4.1.3. Efecto de la variación de la temperatura en la reacción.

La figura 4.12 muestra los espectros de Uv-vis, de las Nps de plata sintetizadas mediante la variación de la temperatura utilizando 2% p/v de planta, con una relación volumétrica 1:1 y 12 mM de AgNO_3 . Como se logra ver independientemente de la temperatura empleada, todas las gráficas muestran un pico de absorción superficial correspondiente a las Nps de plata, sin embargo, todos los espectros se muestran con grandes anchos, lo que sugiere que las Nps de plata tiene amplias distribuciones de tamaños de partícula, en principio el incremento de la temperatura sugiere que la velocidad de reacción y la difusión de los átomos deberán incrementarse, siempre que exista suficiente agente desaglomerante para estabilizar el crecimiento de las mismas se obtendrán tamaños nanométricos. Por otro lado, dado que la velocidad de reducción en la planta de chacoclo, es alta, el incrementarla más genera un efecto de maduración de Ostwald dada las diferencias de tamaño de partícula, esto es, el incremento en la velocidad de reducción consume rápidamente los reactivos, incrementando la cantidad de iones reducidos pero no causando un envejecimiento en los mismos, por lo que el crecimiento de las partículas es mayor y se siguen generando núcleos de crecimiento. Así obteniendo tamaños variados y no un envejecimiento que nos ayude a homogenizar las partículas.



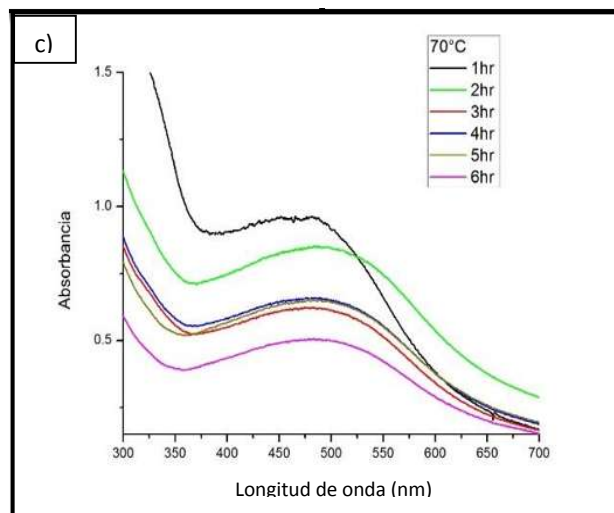


Figura 4.12. Espectros de Uv-vis para diferentes temperaturas de reacción a) 50°C, b) 60°C y c) 70°C.

4.1.4. Variación la relación volumétrica sal-extracto.

La figura 4.13 muestra el comportamiento analizado mediante la técnica de Uv-vis, en donde se puede notar que los picos del plasmón oscilan entre 475 y 500 nm. A medida que la sal de plata aumentó, un incremento en la intensidad del pico del plasmón de resonancia se obtuvo, sin embargo, los picos del plasmón se encuentran anchos indicando una variación en el distribución del tamaño de partícula, esa misma polidispersividad tiene que ver con la cantidad de sustancias surfactantes presentes en la planta, la cual como se ha mencionado puede ser insuficiente para recubrir a todas la nanopartículas de metal y estabilizar la suspensión adecuadamente.

Por otro lado, es importante mencionar que esa estructura formada es una red de sólidos, con tamaño nanométrico, que podría por su estructura contar con aplicaciones en el área de los materiales nanoporosos, sin embargo, se tendrían que realizar investigaciones sobre la capacidad de adsorción del nanomaterial.

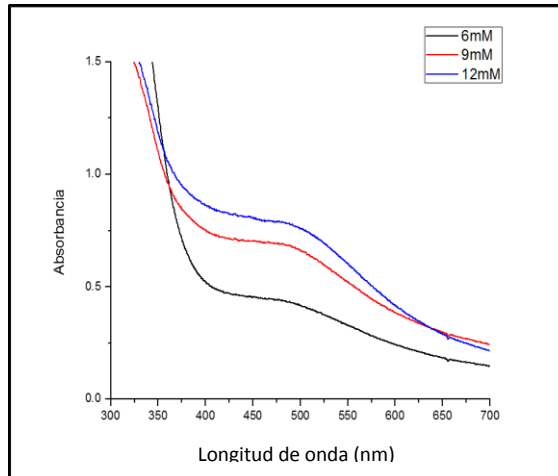
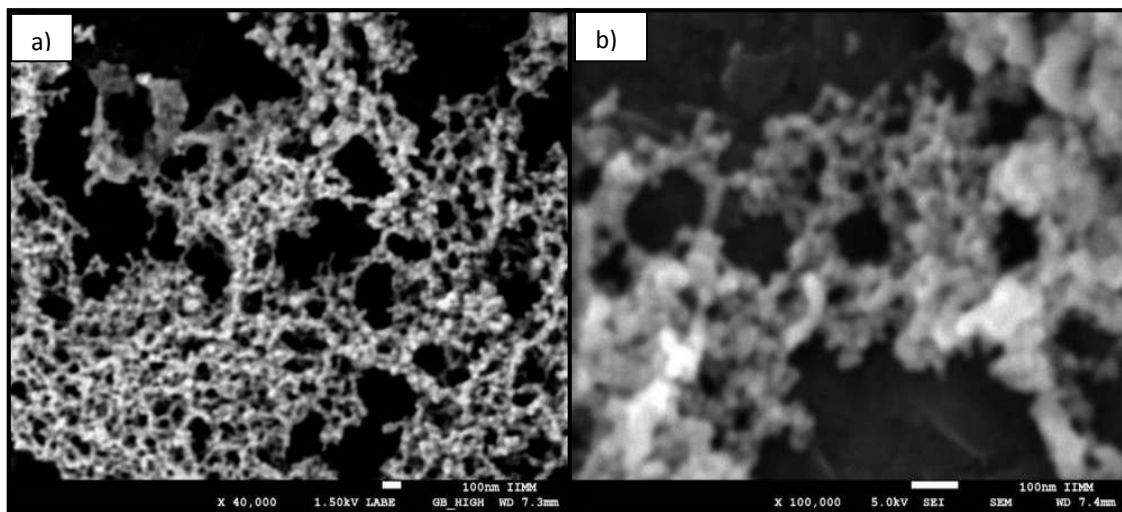


Figura 4.13. Espectro Uv-vis con la relación 0.75: 1 sal-extracto a diferentes molaridades empleando 2% p/v de extracto.

Las imágenes presentes en la figura 4.14 son micrográficas representativas de los experimentos efectuados variando la relación sal a extracto 0.75:1, respectivamente y con la concentración de la sal de plata en 12 mM, empleando 2% p/v de planta. Como se logra observar de las mismas figuras, se confirma la buena capacidad que tiene el extracto de chacoclo para reducir las Nps de plata, sin embargo, como se puede apreciar de esta figura las partículas aparecen como unidas unas con otras formando encadenamientos, esto se puede apreciar tanto en la imagen de la izquierda (a), con en la derecha (b) la última siendo de mayor amplificación, este resultado sugiere que la planta puede no contener las sustancias surfactantes suficientes para estabilizar a las nanopartículas, por lo que comienzan a aglomerarse por las direcciones preferentes las cuales pueden ser las de mayor empaquetamiento.



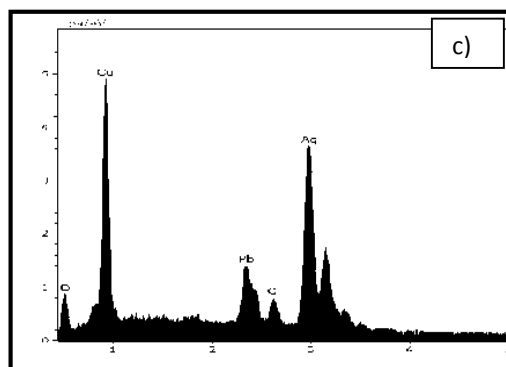


Figura 4.14. Micrografías usando la relación sal-extracto 0.75: 1 a) 40,000 X, b) 100,000 X y c) EDS

Con el objeto de comprobar este resultado fueron realizados experimentos disminuyendo la relación volumétrica sal- extracto a 0.5:1, resultados que se pueden observar en la figura 4.15, en donde se aprecia una disminución global en el pico del plasmón correspondiente a las Nps de Ag, esa disminución puede ser debida a la mayor velocidad de reducción que se presenta, dada la mayor cantidad de agente reductor empleado, esto de acuerdo a las teorías de reducción química convencional, en donde a medida que se incrementa el agente reductor la velocidad de reducción se incrementa.

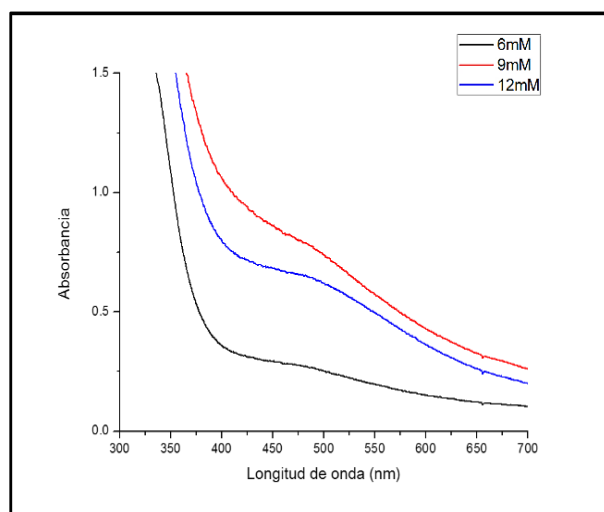


Figura 4.15. Espectro Uv-vis con la relación 0.5: 1 sal-extracto a diferentes molaridades.

Este resultado puede aún certificarse más al observar que la gráfica correspondiente a la mayor molaridad (12 mM) de sal empleada, se encuentra por debajo de la intensidad de la gráfica correspondiente a 9 mM, lo cual puede deberse a que a mayor cantidad de sal de plata empleada existe una mayor cantidad de Nps sintetizadas, sin embargo, una menor proporción de surfactante de la planta se presenta, lo que impide el crecimiento de las Nps más allá del rango nanométrico

donde la técnica de Uv-vis puede detectarlas. De esta forma, se puede concluir que la planta del chacoclo es muy efectiva para reducir los iones de plata a nanopartículas, sin embargo, presenta cantidades inferiores de agentes surfactantes que impiden el crecimiento de las mismas.

Estas conclusiones se pueden confirmar con los estudios realizados mediante MEB, los cuales son mostrados en la figura 4.16, en donde se puede apreciar que la aglomeración del material es aún mayor para este caso, lo cual explica los resultados observados mediante Uv-vis en donde el pico del plasmón casi desaparece, las partículas se encuentran muy agregadas lo que indica la insuficiencia del agente desaglomerante para lograr la dispersión de las mismas. Por otro lado, el análisis efectuado mediante EDS, indica la presencia del elemento plata, aunque también se aprecia el elemento cloro, el cual sugiere la formación del sólido cloruro de plata, que como ya se mencionó es de pobre solubilidad en agua conllevando a su precipitación y pérdida de la plata en forma de Nps. Existe también la posibilidad de que este sólido formado se encuentre también aglomerando a las nanopartículas formando como una especie de templete en donde, las Nps de plata se nuclean y crecen.

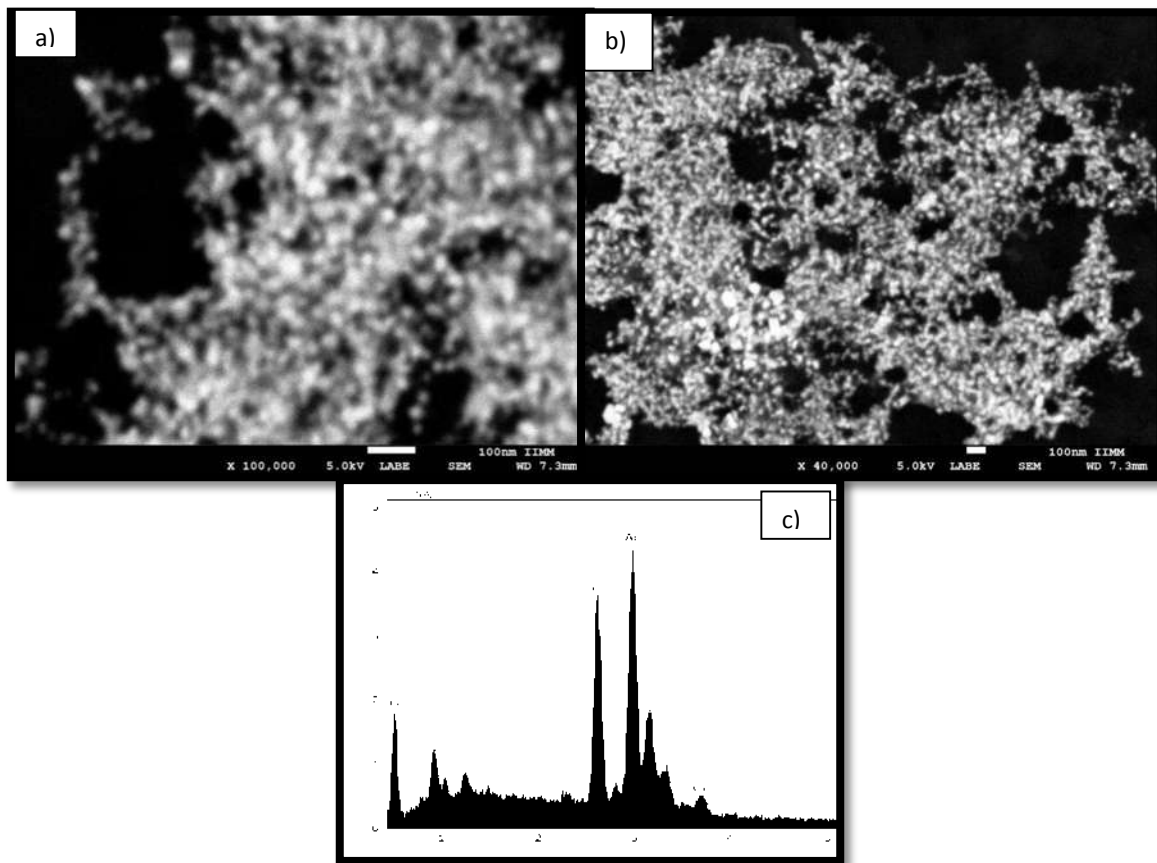
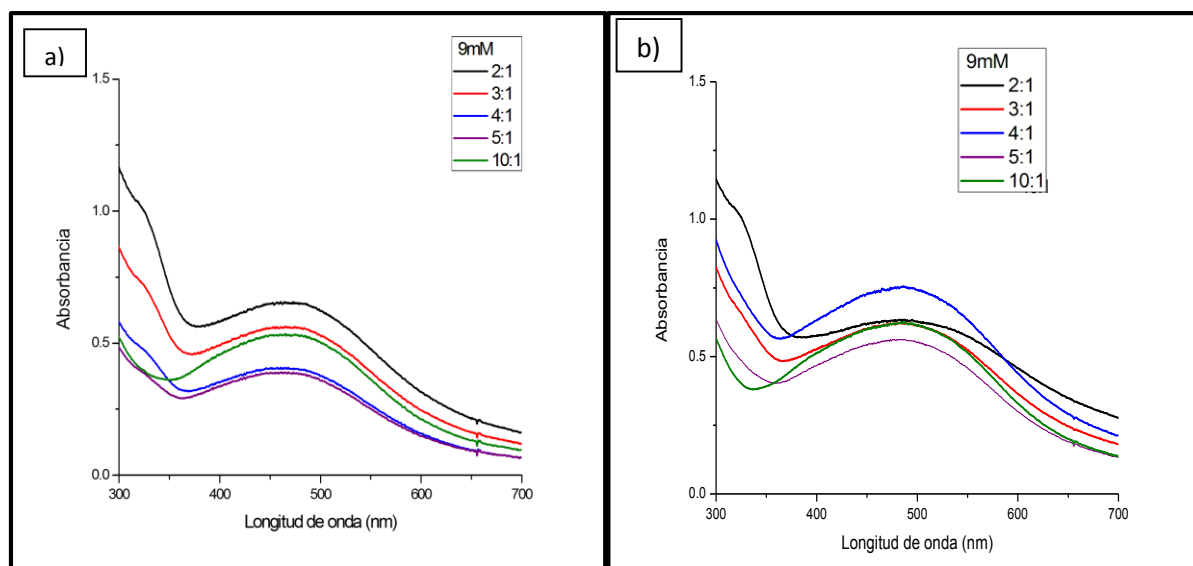


Figura 4.16. Micrografías usando la relación sal-extracto 0.5: 1 a) 40,000 X, b) 100,000 X y c) EDS.

4.1.5.1. Síntesis de Ag variando la relación sal-extracto a una concentración de 9 mM de AgNO_3 .

En el presente apartado se presenta la síntesis de las Nps variando la relación volumétrica sal precursora-extracto de la planta en las relaciones de 2:1, 3:1, 4:1, 5:1 y 10:1, con concentraciones fijas de 2% p/v de planta y 9 mM de sal como función del tiempo de reacción, estos resultados se muestran en la figura 4.17.

Como se aprecia en los espectros, se confirma que a los primeros 5 minutos de la reacción la planta de chacoclo bioreduce la plata para convertirla a plata cero, siendo entonces una planta rápida para reducir a temperatura ambiente y sin agitación del sistema, es decir, con muy bajos requerimientos para ser implantada a gran escala. En general también se observa de estos espectros que la reacción sigue procediendo ligeramente como función del tiempo desde los 5 minutos iniciales hasta la hora de reacción. De igual forma, se aprecia que la reacción es más rápida cuando la relación sal precursora a extracto fue más baja (2:1), lo cual puede ser atribuido obviamente a que, cuando se mantiene constante el volumen utilizado, menos iones de sal (relación sal-extracto baja) son más rápidamente reducidos que más iones de sal (relación sal- extracto mayor) en función del tiempo.



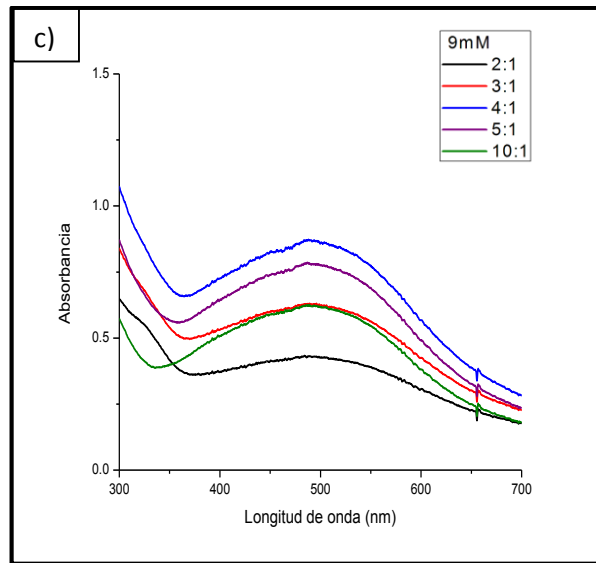


Figura 4.17 Espectros de Uv-vis con 2% p/v de planta y 9 mM a diferentes relaciones volumétricas sal-extracto por tiempos a) 5 minutos, b) 30 minutos y c) 60 minutos.

En la figura 4.18, se muestran los resultados evaluados mediante Uv-vis, obtenidos de la síntesis de Nps de Ag variando la relación sal-extracto en: 5:1, 10:1 y 12:1, empleando 2% p/v de planta y una concentración de sal precursora de 10 mM. Se confirman los resultados discutidos en la sección anterior, los cuales indican que a medida que se incrementa la relación sal precursora-extracto, la velocidad de reducción fue mayor, dado que el número de iones que se debe reducir por una misma cantidad de extracto es fija lo cual podría indicar en dado caso que se puede incrementar la cantidad de extracto de la planta y los resultados pueden ser mejores. Al igual que en el caso anterior, se logra constatar que también la distribución de tamaños que se encuentra relacionada al ancho del pico, se ve afectada por tal relación en donde en la medida que esta es mayor el semi-ancho del pico disminuye y la distribución se vuelve más homogénea.

Estos resultados fueron analizados mediante microscopía electrónica de barrido y se presentan en la figura 4.19, como se aprecia una alta densidad de nanopartículas se obtiene en cada caso de la relación sal-extracto mencionadas, bajo estas circunstancias es difícil dilucidar si las partículas presentan mayores o menores distribuciones, aunque, se puede apreciar que estas se encuentran entrampadas por una gran cantidad de sustancias orgánicas contenidas en el extracto que las atraen en un proceso parecido a la floculación.

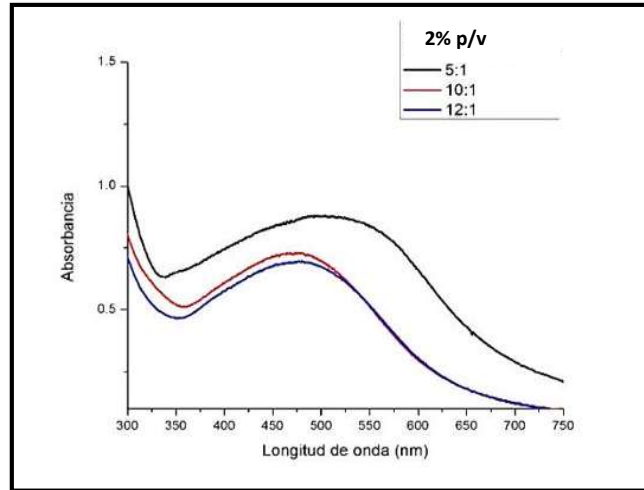


Figura 4.18 Espectro de Uv-vis con 2% p/v de planta y 10 mM a diferentes relaciones volumétricas sal-extracto (5:1, 10:1 y 12:1).

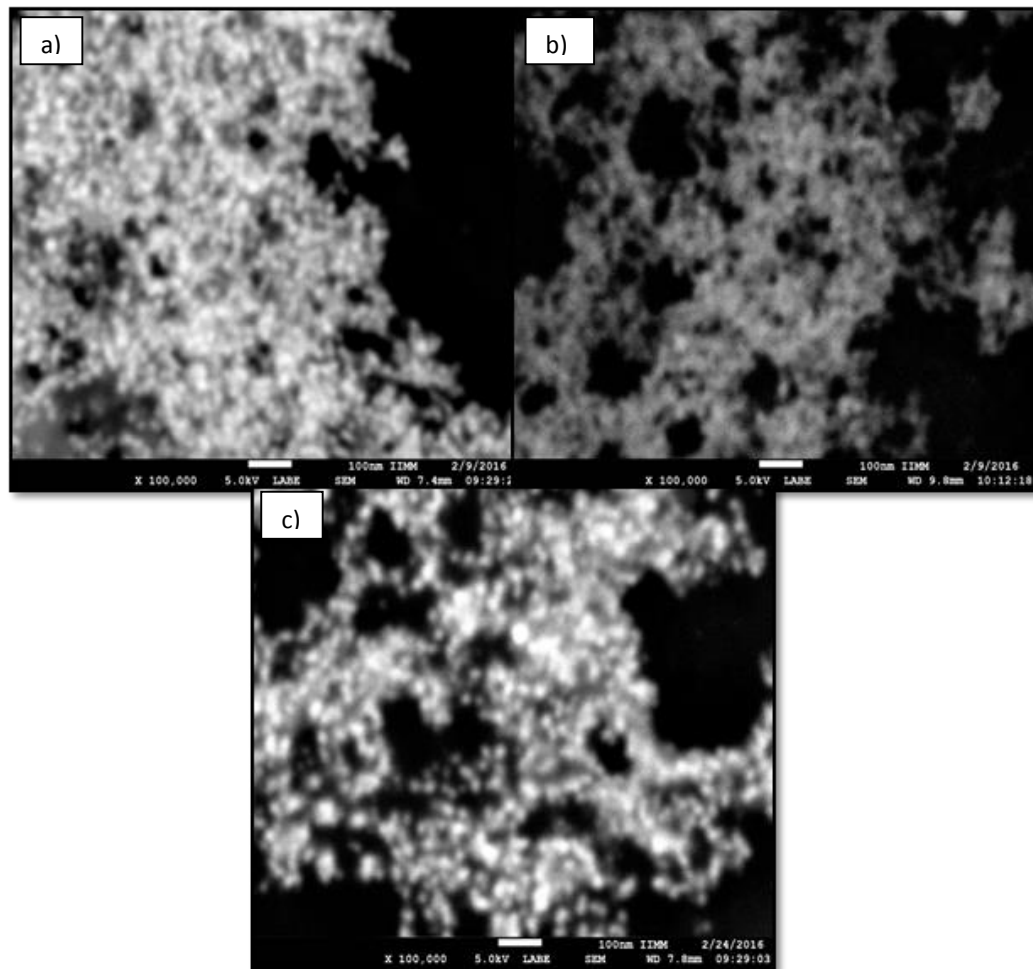


Figura 4.19 Micrografías a 100,000x utilizando 2% p/v de planta y 10 mM a diferentes relaciones sal-extracto a) 5:1, b) 10:1 y c) 12:1

4.1.5.2. Síntesis de Ag variando la relación sal- extracto en 5:1, 10:1 con 1.6% p/v de planta.

En la presente sección se ilustran los resultados disminuyendo la concentración del extracto en 1.6% p/v para una relación de sal a extracto de 5:1 y 10:1, manteniendo la sal precursora en una concentración fija de 10 mM. Estos resultados fueron monitoreados mediante la técnica de Uv-vis como se muestra en la figura 4.20. Como se observa en los espectros de Uv-vis, se indica precisamente que la intensidad del pico de SPR disminuye con la mayor relación de sal-extracto, lo que sugiere una menor cantidad de nanopartículas formadas. En cuanto a la distribución de tamaños la misma figura indica que el semiancho del pico disminuye con el incremento de esa relación, lo que muestra una distribución de tamaño más homogénea, que se obtiene, en la medida que proporcionalmente existe una mayor cantidad de sal precursora. Como se ha mencionado, esto se encuentra relacionado a la cantidad de iones que se reducen ahora empleando una menor concentración de extracto (1.6% p/v) en comparación a las demás composiciones (2 y 2.4% p/v) lo que permite proporcionalmente una menor capacidad de reducción de los iones metálicos, que a la postre crecen a una velocidad menor.

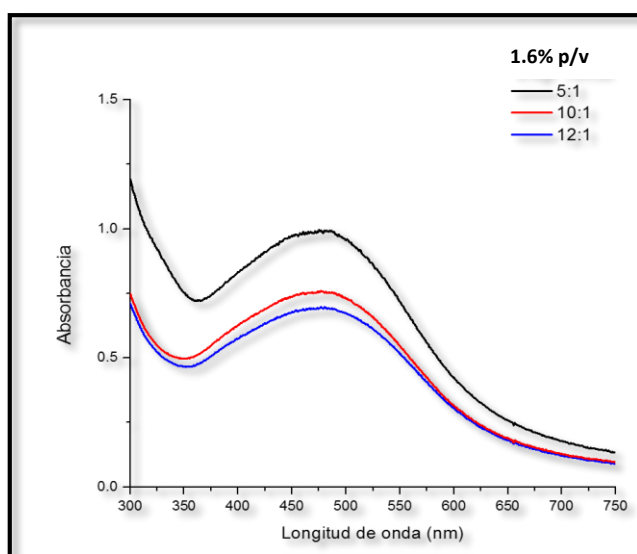


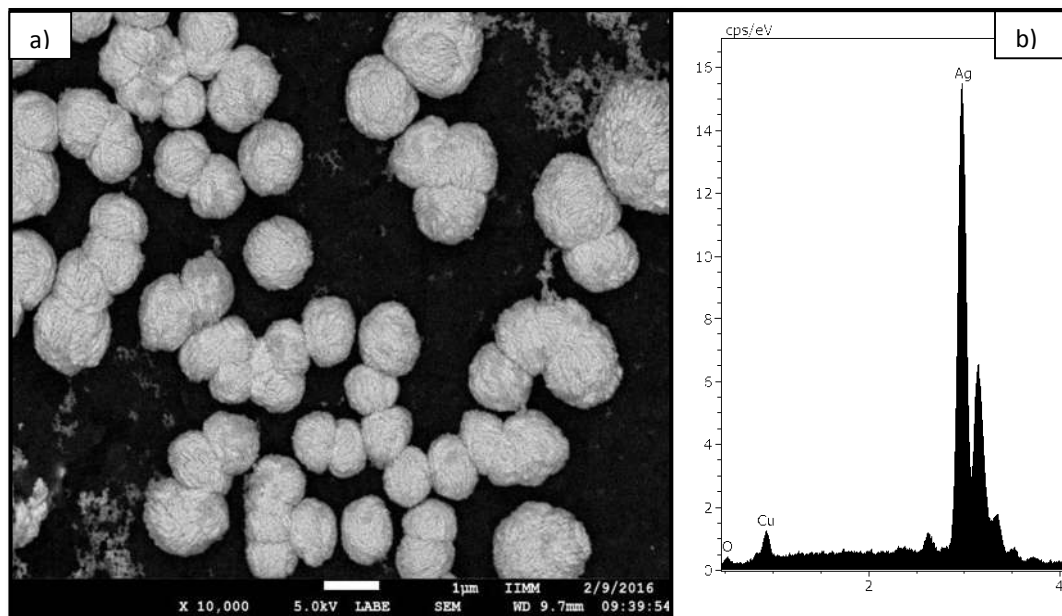
Figura 4.20 Espectro de Uv-vis con 1.6% p/v de planta y 10 mM a diferentes relaciones volumétricas sal-extracto.

Las imágenes colectadas mediante microscopia de barrido se muestran en la figura 4.21. Como se observa de estas imágenes una nueva estructura esférica y que rebasa las dimensiones nanométricas como resultado de la agregación de los iones reducidos se aprecia. En principio, se nota que las esferas se encontraron en mayor cantidad hacia una relación sal-extracto menor y que el tamaño de

las mismas se incrementa con el incremento de esta relación. La explicación de la formación de estas esferas puede estar basada, en que la planta de chacoclo tienen las sustancias adecuadas para la bio-reducción de los iones metálicos a plata, mientras que no la cantidad necesaria de los agentes tensoactivos para lograr estabilizar el tamaño de las Nps. Al no contar con un agente de superficie que enclaustra a las Nps estas crecen indeterminadamente formando partículas más grandes.

Es importante mencionar que en el presente texto ya se viene recalando que el chacoclo, presenta varias sustancias orgánicas que tienden a agregar a las partículas bio-reducidas, en la misma imagen del inciso b, se aprecia cómo se encuentran las nanopartículas, las cuales no están bien dispersas sino encerradas en estos materiales orgánicos, lo que hace que inclusive se piense en coalescencia de las mismas.

Dada la esfericidad de las partículas, es fácil pensar que la velocidad de agregación de los iones reducidos es lenta y homogénea sin ninguna restricción superficial para la agregación. Por debajo de cada imagen en la figura 4.21, también se presentan los análisis químicos efectuados a la muestra en donde se aprecia que se encuentran los sólidos basados en el elemento plata.



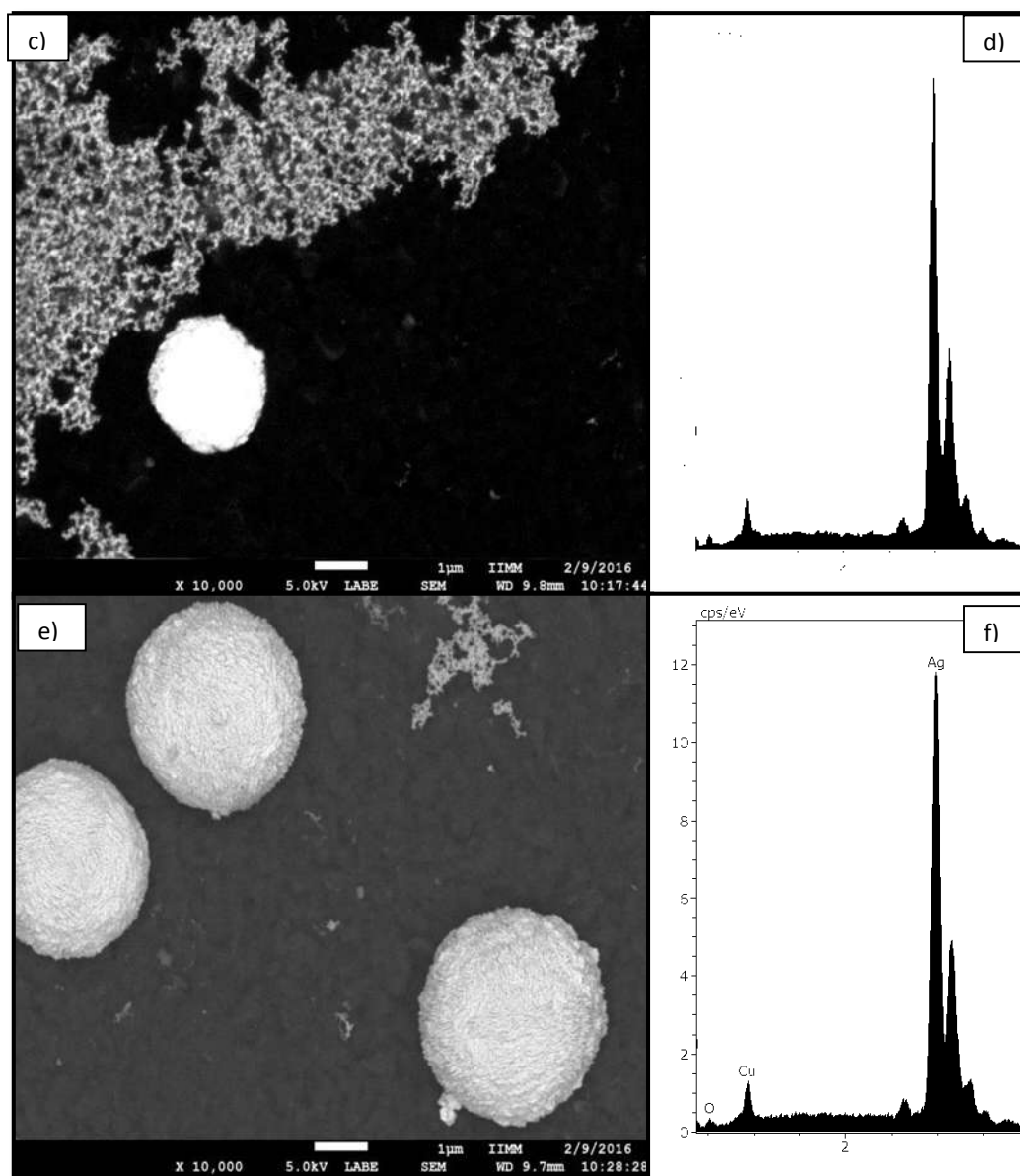


Figura 4.21 Micrografías a 10,000x utilizando 1.6% p/v de planta y 10 mM a diferentes relaciones sal-extracto a) 5:1 y b) EDS, c) 10:1 y d) EDS, e) 12:1 y f) EDS.

4.2. Autoensamble de nanoestructuras de plata.

Durante la síntesis verde de nanopartículas es importante señalar que esta se realiza en un solo paso, sin embargo, la naturaleza en las plantas también auto-ensambla. La figura 4.22, muestra una secuencia de imágenes registradas mediante MEB, en donde se puede notar los pasos del auto-ensamble de una estructura con crecimiento dendrítico. Esta muestra corresponde a la composición 12 mM de sal y 0.8 g de extracto del chacoclo, en relación volumétrica 1:5. Como se aprecia, el

crecimiento de esta estructura dendrítica comienza en el inciso (a), con la formación de pequeños agregados que en su origen son pequeñas partículas con un crecimiento anisotrópico, estas partículas se agregan unas con otras.

En este caso, se puede deducir que existe suficiente cantidad de agente surfactante permitiendo el crecimiento direccionado y que después, esa cantidad disminuye en función del tiempo y posterior crecimiento del autoensamblado, lo que va cediendo la agregación de las partículas poco a poco e insosteniblemente, ya que como se observa de la figura 4.22b, partículas más grandes con formas semejantes a tetraedros se van agrupando y se conforman para seguir creciendo en las direcciones preferenciales cristalográficas, de acuerdo a la clase de simetría cristalina, hasta lograr el agregado mostrado en el inciso (d) de esta figura. Como se aprecia las hojas o puntas de la misma siguen siendo estructuras con alguna dimensión nanométrica. De aquí se puede derivar que de alguna forma la estructura y cantidad de las moléculas que actúan como agentes de superficie, las cuales se encuentran en el extracto de las plantas, deben ser las responsables del crecimiento direccionado e insostenido de este tipo de estructuras, las cuales guardan una o dos de sus dimensiones nanométricas en la periferia de las mismas.

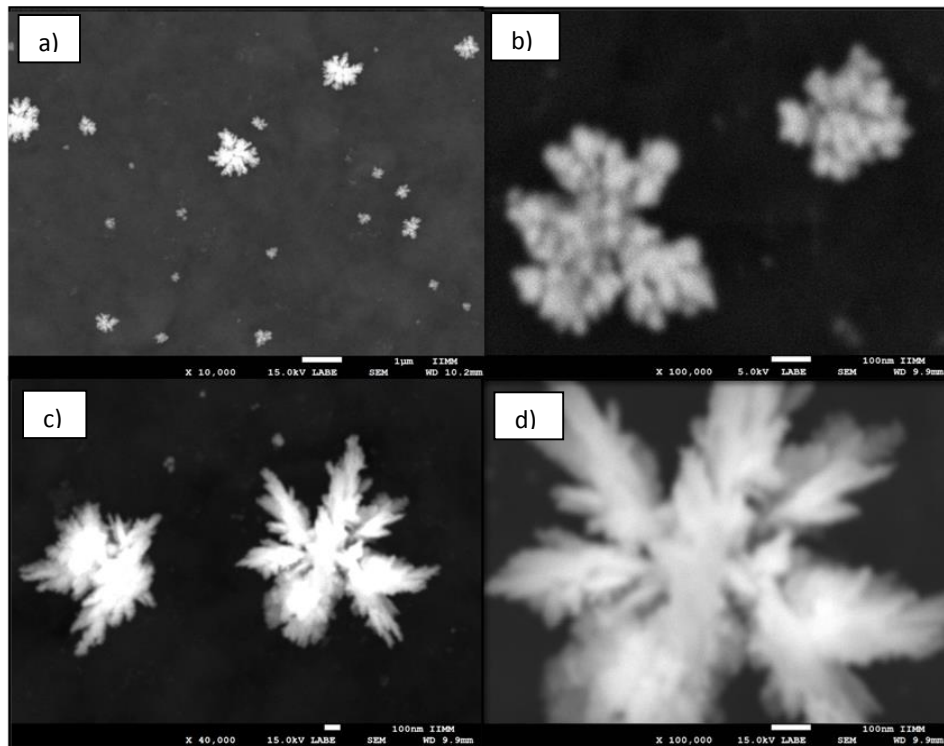


Figura 4.22. Micrografía de barrido relación 1:5 con 10 mM, a) inicio del ensamble, b) 1 día de reacción, c) 2 días de reacción y -d) 3 días de reacción.

La figura 4.23 muestra las respectivas imágenes de campo claro registradas mediante microscopía electrónica de transmisión, en donde se aprecia en primer lugar inciso (a), el crecimiento dendrítico de las mismas en varias direcciones, además, las unidades de crecimiento dendrítico de la nanoestructura en forma particular se constituyen como pequeños cristales de zonas nanométricas, agregados anisotrópicamente unos con otros constituyendo así la dendrita de crecimiento (ver figura 4.23b). La figura 4.23c, muestra una imagen de la nanoestructura en la punta del cristal en donde se aprecia obviamente un maclado, el cual demuestra el plano de crecimiento (111), en este caso del cristal de plata fcc.

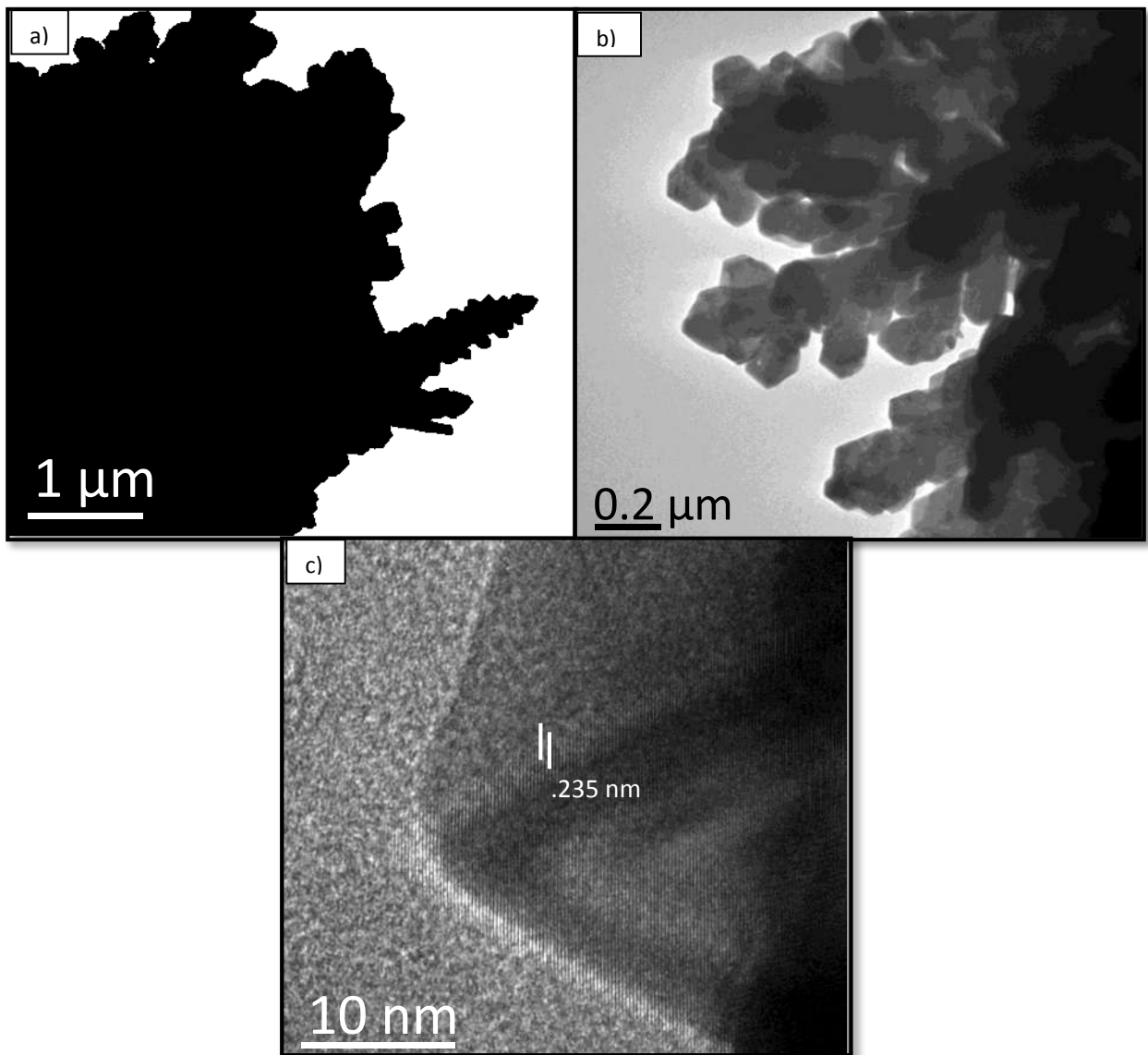


Figura 4.23. Micrografía de transmisión de una microesfera dendrítica a)-b) campo claro y c) HRTEM Alta resolución.

El crecimiento y la forma de estos auto-ensambles generados mediante técnicas eco-amigables, pueden ser controladas mediante la relación extracto-sal precursora, como se observa de la figura 4.24, en donde la muestra corresponde a la composición 10 mM, 1.6% p/v de extracto y la relación volumétrica igual a 1:12.

Como se ilustra de la figura 4.24a, una mayor cantidad de sal precursora a menor cantidad de extracto utilizado, permite un inicio de crecimiento menos direccionado denotado por las partículas casi esféricas y más compactas, sembradas en las primeras etapas del auto-ensamblado. Para contar con estos resultados los estudios fueron registrados durante un tiempo igual a 5 días de reacción. El tamaño de estos agregados es de alrededor de 300 nm y se muestra la evolución de crecimiento como función del tiempo de reacción. Posteriormente, la figura 4.24b, indica el continuo crecimiento al azar de la partícula alcanzando esta hasta un tamaño de 3 μm , siendo 10 veces mayor a la partícula del inciso anterior. En seguida, dada la compactación y tamaño de la partícula, sobre la superficie de crecimiento se encuentra que la misma comienza a experimentar un crecimiento de cristales direccionado (ver figura 4.24 d), denotado por la aguda forma de desarrollo de los mismos, en este caso este crecimiento es independiente de la cantidad del surfactante que contiene el material, dado que este tipo de desarrollo más bien es adoptado por las características físicas del material bajo estudio.

Es importante mencionar que de alguna forma, estos agregados siguen conservando dimensiones nanométricas denotadas en las puntas de los cristales que sobresalen de la misma, por lo que se sigue considerando en su totalidad como una nanoestructura. Posteriormente, de acuerdo a la imagen de la figura 4.24e, el crecimiento para y la agregación de iones reducidos sigue, pero ahora saturando toda la superficie crecida con gran área superficial incluyendo la punta del material hasta que solo quedan estas y sobresalen de la nanoestructura las cuales además, siguen conteniendo dimensiones nanométricas. Si las condiciones lo permiten este tipos de estructura se puede agregar a otras formando complejos de nanoestructuras más grandes, como las que se pueden apreciar en la figura 4.24f, las cuales se constituyen como un agregado de hasta al menos 7 unidades.

La figura 4.25 muestra los análisis químicos efectuados por EDS a la nanoestructura, durante las etapas intermedias de crecimiento como se aprecia la nanoestructura se compone principalmente del elemento plata, tanto en su análisis puntual, mostrado en el inciso (c), como en el análisis registrado por mapeo químico imagen mostrada en el inciso (b), de la misma figura.

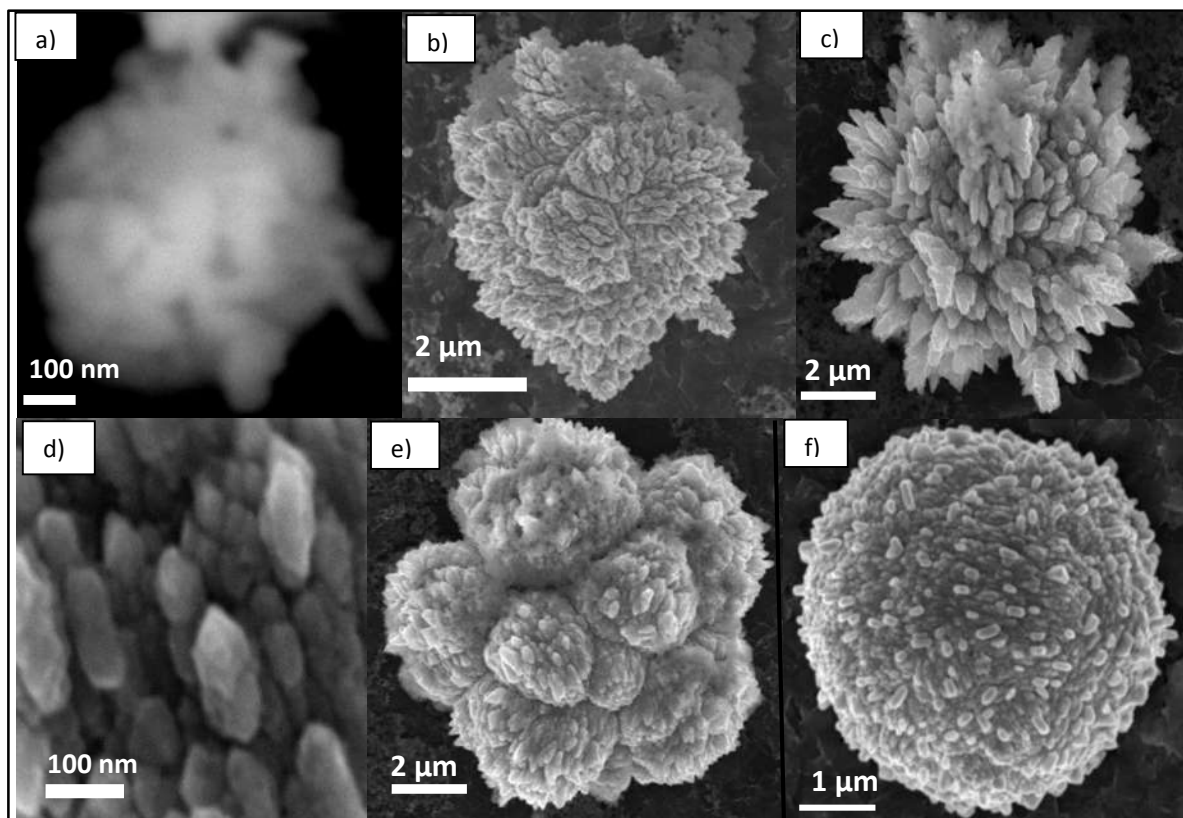


Figura 4.24 Micrografía de barrido relación 1:12 a) inicio del ensamble, b) 1 día de reacción c) 2 días de reacción, d) morfología direccionada a 2 días de reacción, e) 3 días de reacción y f) 5 días de reacción.

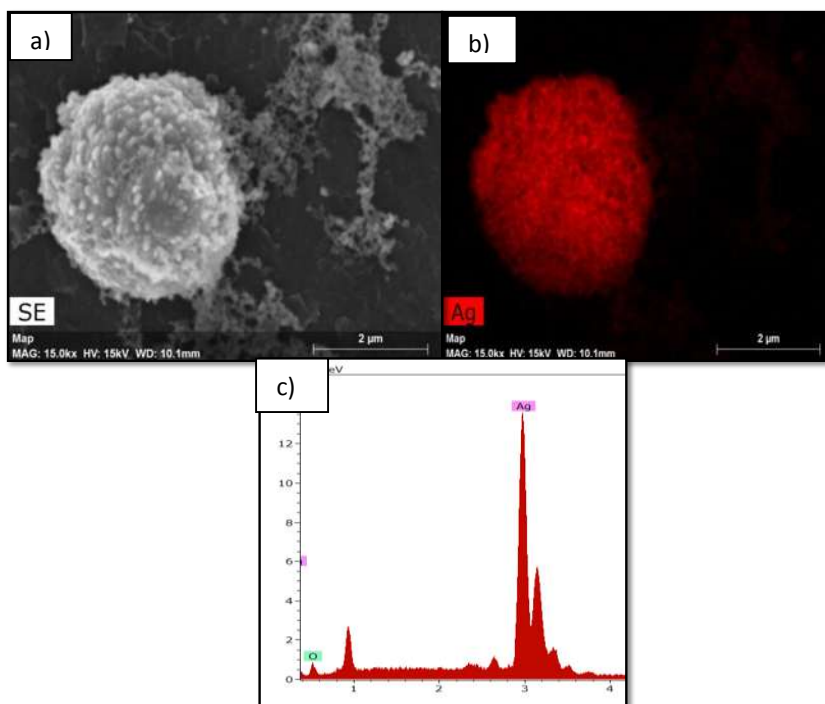


Figura 4.25. Análisis químico de las microsferas a)-b) Mapeo químico y c) EDS.

Otra posibilidad de morfología encontrada, durante el crecimiento de estas nanoestructuras se obtiene cuando la relación extracto-sal varía en 1:10 manteniendo constante el tiempo de reacción en 1 día. Los resultados son mostrados en la figura 4.26, en donde las morfologías crecidas tienen una forma más irregular al inicio del proceso (4.26a-b), las cuales mediante el incremento en función del tiempo, crecen a formas más regulares esféricas y finalmente se constituyen como aglomerados con alto grado de esfericidad (4.26c).

El análisis químico mediante mapeo químico sigue mostrando que estas nanoestructuras están basadas en el elemento plata, tal y como se aprecia en la figura 4.26d.

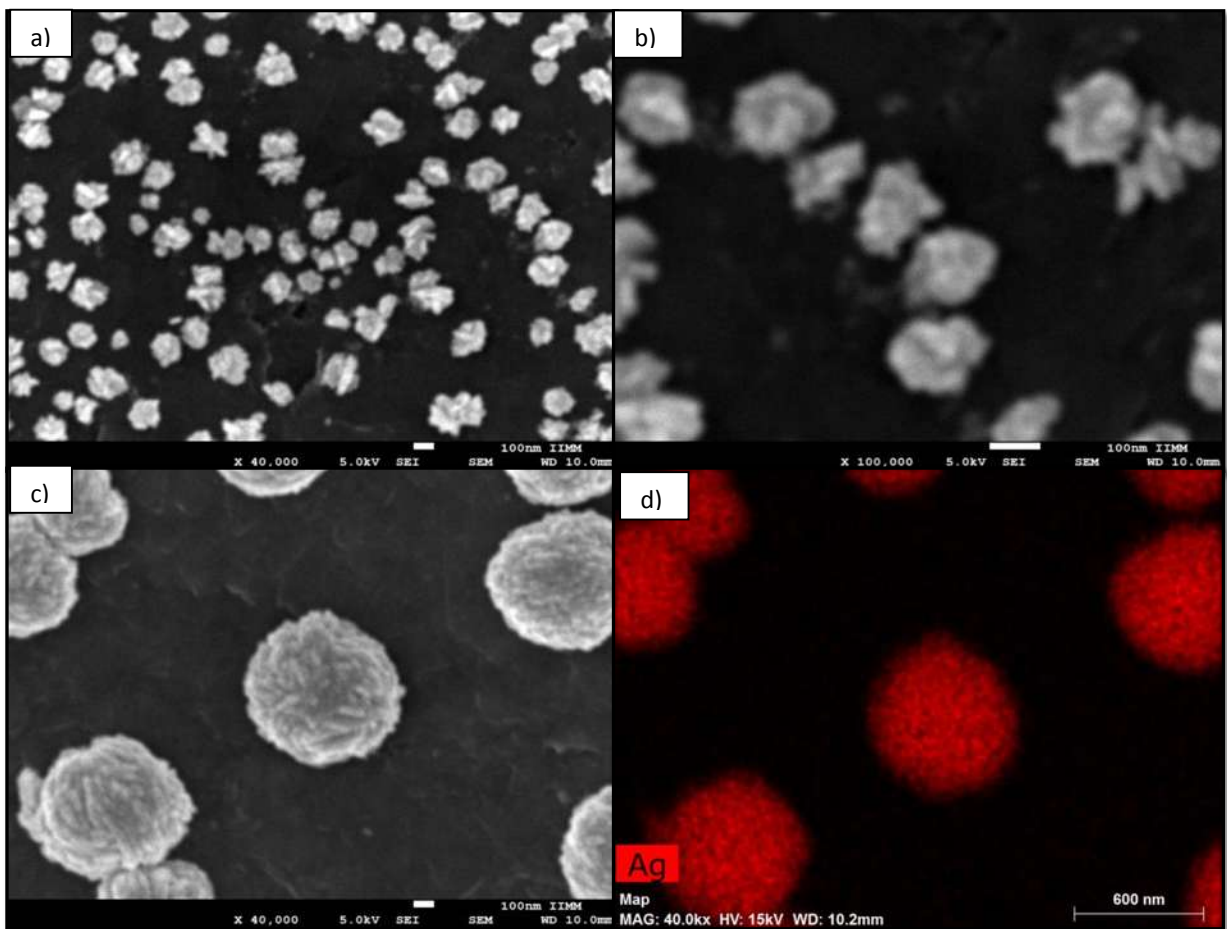


Figura 4.26. Micrográficas de barrido de las microesferas a-b) inicio del ensamble, c) 1 día de reacción y d) Mapeo químico.

Es importante mencionar que dada la cantidad de sal empleada en esta composición existe una segregación de nanopartículas, las cuales comienzan cuando las nanoesferas se encuentran ya en pleno desarrollo de crecimiento, varias imágenes registradas durante el crecimiento de estas nanoestructuras se muestran en la figura 4.27a-i.

En las primeras 3 imágenes de la figura 4.27 (a-c), se nota como las estructuras parecen contar con un crecimiento secundario alimentado de las nanopartículas semiestabilizadas por la planta de chacoclo, las partículas que hasta este momento cuentan con un tamaño inferior a una micra, crecen mediante esta agregación permitiendo que la esfera crezca a mayores dimensiones alcanzando un tamaño inferior a las 3 micras (ver figura 4.27d-f), donde se puede claramente observar un crecimiento homogéneo dada la esfericidad de su estructura (ver figura 4.27 g).

En las figura 4.27 h-i, se observa la estructura interna de estas esferas la cual se componen de láminas orientadas en todas direcciones dado el crecimiento isotrópico de las mismas, en donde los interespacios de estas laminas se encuentran también en el rango de la nanoescala como la cota así lo indica. Esas laminillas e interespacios presentan un espesor inferior a los 20 nm, lo cual indica un material con estructura nanoporosa.

Este tipo de estructuras ya han sido previamente investigadas cuando son sintetizadas mediante métodos convencionales y sus aplicaciones apuntan, entre otras, a la nanomedicina para la liberación de fármacos, dada la baja toxicidad de la plata y su evaluación como un material nanoportador además, de la técnica de fabricación eco-amigable, lo que permite funcionalizar moléculas orgánicas hacia el interior del cuerpo humano.

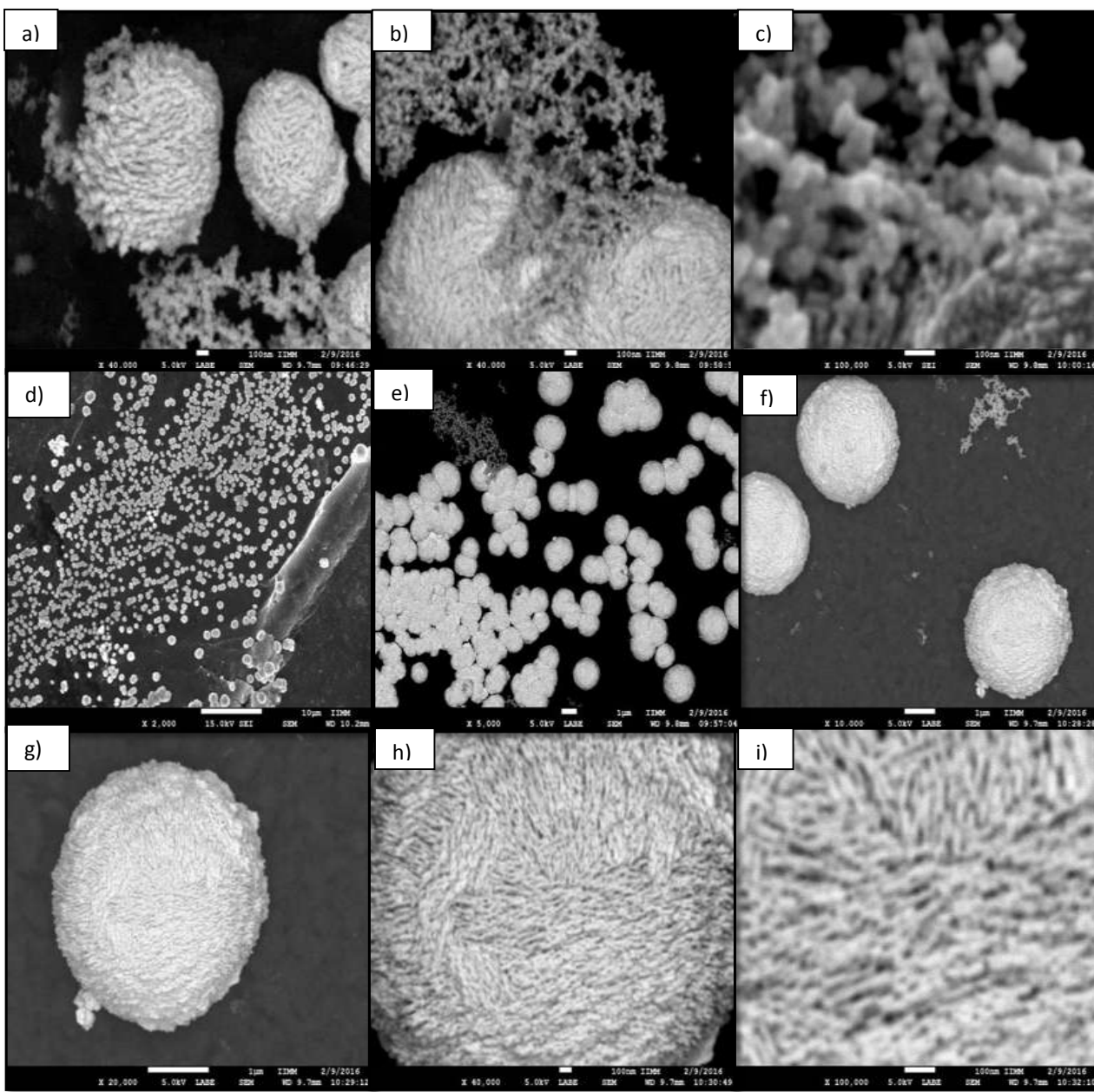


Figura 4.27. Micrografía Crecimiento de la microesfera y morfología a) crecimiento de la esfera, b) agregación de las Nps a la esfera, c) interfase microesfera-Nps, d) esferas formadas con una amplificación de 2,000 X, e) esferas a 5,000X, f-g) esfericidad de la estructura y h-i) estructura interna de la microesfera.

Los análisis estructurales mediante DRX, de las nanoestructuras arriba mencionadas indican la presencia del elemento plata con una estructura fcc (JCPDS #65-2871), tal y como se ha mencionado en la figura 4.28, además, también se encuentra otro sólido formado que es el cloruro de plata (JCPDS #31-1238). Se debe recordar que el chacoclo es una planta que guarda en su interior al elemento Cl, y que este elemento reacciona fácilmente con la plata para formar el cloruro,

el cual no es soluble en agua y precipita junto a la plata. Dado la baja solubilidad de este elemento y su gran afinidad con la plata, es muy posible que el mismo se encuentre reduciendo primero para formar AgCl, de esta forma el cloruro pondría una especie de molde o enclaustró sólido para la nucleación y crecimiento de las AgNps, estas aseveraciones se pueden observar en la figura 4.29a-b, en donde se presenta una imagen de alta resolución de una nanopartícula envuelta en un fondo cuyas distancias fueron medidas y corresponden a los planos (200) del cloruro de plata de red cristalina idéntica a la plata (fcc), los cuales tienen encerrada a la nanopartículas de plata cuyos planos se identifican también en la transformada rápida de Fourier (FFT) (figura 4.29c), se aprecia que los planos de Ag (111) y (200), y el plano (200) del AgCl. De esta forma, los resultados anteriores sugieren que el cloruro de plata puede actuar como templete inorgánico en la reducción de las nanopartículas de plata.

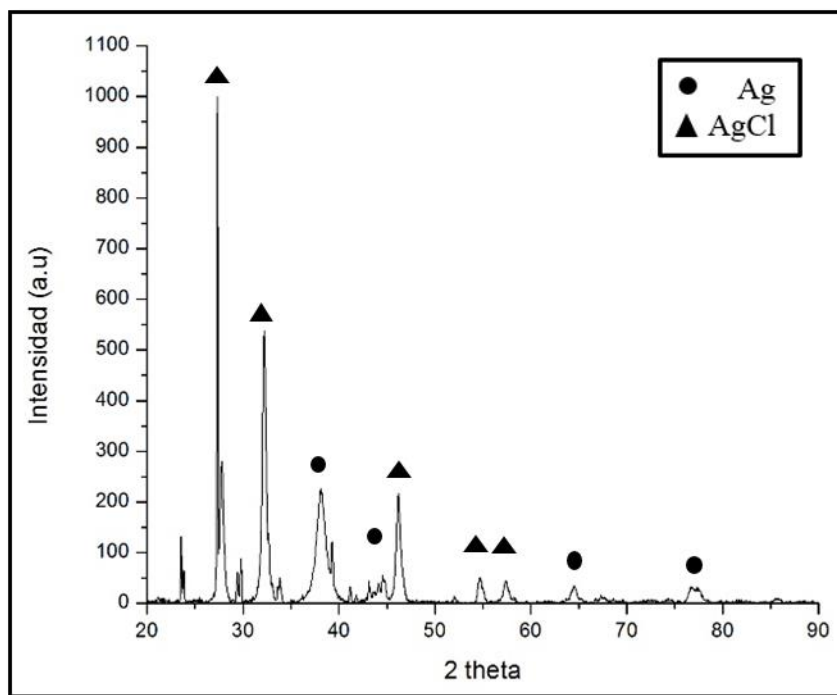


Figura 4.28 Difractograma de la relación 10:1 sal-extracto.

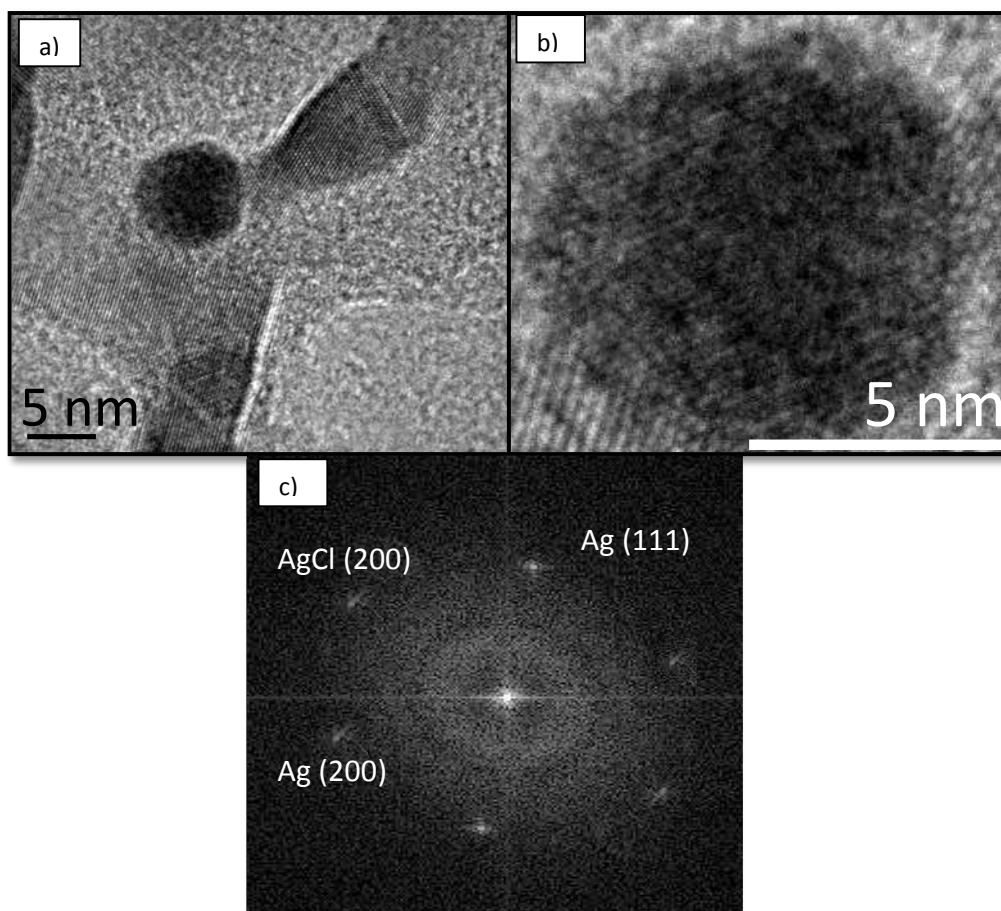


Figura 4.29. Micrografía de transmisión a-b) Alta resolución HRTEM y c) FFT.

El análisis por espectroscopia FT-IR se llevó a cabo para identificar las moléculas responsables de la reducción y estabilización de las partículas de plata sintetizadas mediante los métodos de reducción con el extracto de la planta *Hamelia Patens*. Estos resultados corresponden a la muestra en donde se emplea 1.6% p/v de planta y 10 mM de AgNO_3 con una relación volumétrica de 10:1 sal- extracto. Se observa del espectro de FTIR presente en la figura 4.30b, después de la reacción la banda correspondiente al grupo de los flavonoides: 2926 cm^{-1} disminuye su intensidad, el grupo de los fenoles en 1257 cm^{-1} se suprime por completo al igual que la banda de los flavonoides en 779 cm^{-1} , por lo que estos compuestos están involucrados en la reducción de la sal de nitrato de plata. También aparecen unas bandas a 2401 y 2300 cm^{-1} , las cuales podemos atribuir a AgNO_3 sin reaccionar. Los enlaces del $\text{C}=\text{O}$ y la flexión por CH de las bandas 1620 y 1432 cm^{-1} disminuyen su intensidad y la banda de las aminas secundarias en 660 cm^{-1} permanece.

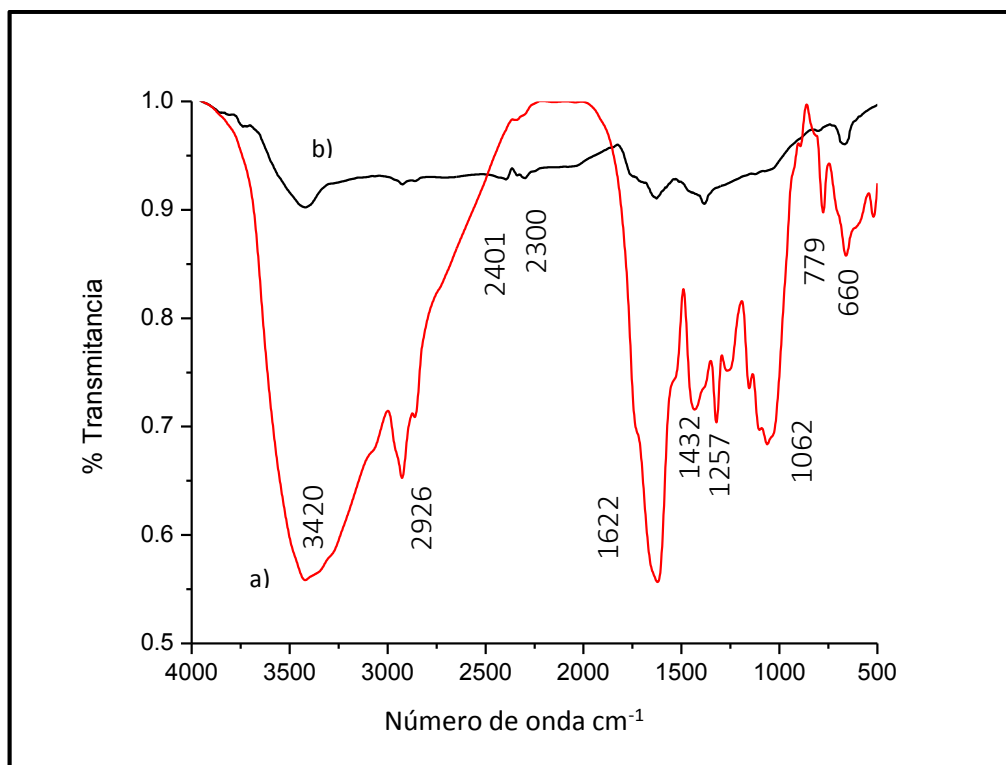


Figura 4.30. FT-IR a) extracto de la planta y b) después de la síntesis de las microesferas.

4.3. Nanopartículas monometálicas de oro.

La síntesis de nanopartículas de oro mediante el extracto de chacoclo se llevó a cabo y fue monitoreada mediante la técnica de Uv-vis. La figura 4.31 ilustra los resultados obtenidos mediante el uso de una concentración variable de sal precursora, la cual es el ácido tetracloroáurico (HAuCl_4), en 5, 7 y 9 mM, 2% p/v del extracto de la planta y una relación volumétrica 0.5:1 sal-extracto.

Un pico del plasmón superficial cuyo máximo se encuentra ubicado entre 500 y 600 nm se observa como indicativo de la obtención de Nps de Au [56]. Es apreciado que comparando estos resultados existen fluctuaciones en la intensidad, como función de la cantidad de sal de oro empleada durante la biosíntesis, por ejemplo, para 5 mM la intensidad del plasmón fue la menor indicando una densidad menor de Nps de oro, debido al ensanchamiento y aplanamiento del pico en su máximo, con respecto a la forma de las demás muestras, una polidispersividad de tamaños de partícula es obtenida. Para la muestra, a 7 mM, se puede presumir de los mejores resultados en comparación a las demás muestras en cuanto a la homogeneidad de tamaños de partícula, ya que, el pico del plasmón que se encuentra bien centrado a los 575 nm, y es más esbelto que en las demás muestras.

Referente a la muestra de concentración 9 mM es la que presenta un pico de mayor intensidad, por lo tanto hay una mayor densidad de nanopartículas formadas, aunque es más ancho que la muestra de 7 mM, lo que indica una mayor distribución de tamaños.

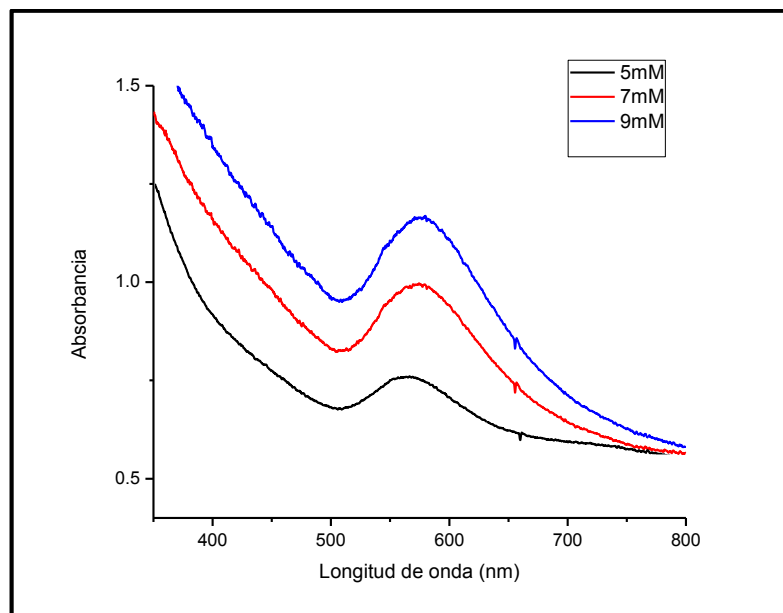


Figura 4.31. Espectro de Uv-vis AuNps a diferentes concentraciones de sal.

Estos resultados también fueron estudiados mediante MEB, en donde las imágenes de la figura 4.32 a-b indican la morfología, el tamaño y la distribución de tamaño para la concentración de 7 mM y 2% p/v de extracto de Chacoclo. Como se aprecia, las partículas efectivamente se encuentran en el rango nanométrico comprobando los resultados obtenidos mediante Uv-vis, estas partículas presentan morfologías esféricas y triangulares contando con un tamaño de Nps que va desde los 5 hasta los 25 nm, por lo que se confirma lo estrecho del pico del plasmón de SPR, de igual forma la figura 4.32c, ilustra el análisis químico realizado mediante la técnica de fluorescencia de rayos X y EDS, en donde se observa un pico intenso correspondiente al elemento oro y uno menor pero existente de potasio, indicando con esto que la planta de Chacoclo presenta en su composición a ese elemento.

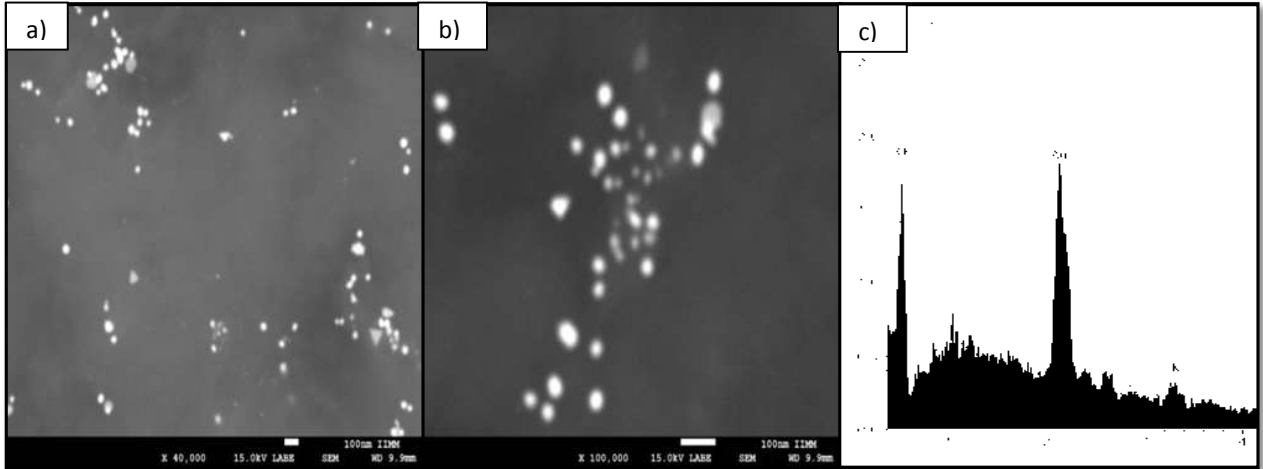


Figura 4.32. Micrografía de AuNps a-b) 7 mM y c) EDS

Los estudios realizados mediante DRX, muestran en la figura 4.33, que efectivamente tenemos Au fcc (JCPDS #65-2870), y para esta composición obtenemos la presencia del compuesto cloruro de potasio (KCl) (JCPDS #75-0296), el cual, como se menciona previamente la planta presenta este compuesto, aunque para este caso las reflexiones de rayos x son claras, mientras que para otras composiciones el cloruro que se presenta es el correspondiente al cloruro de plata, en este caso como no hay plata, el cloro se asocia a ese elemento.

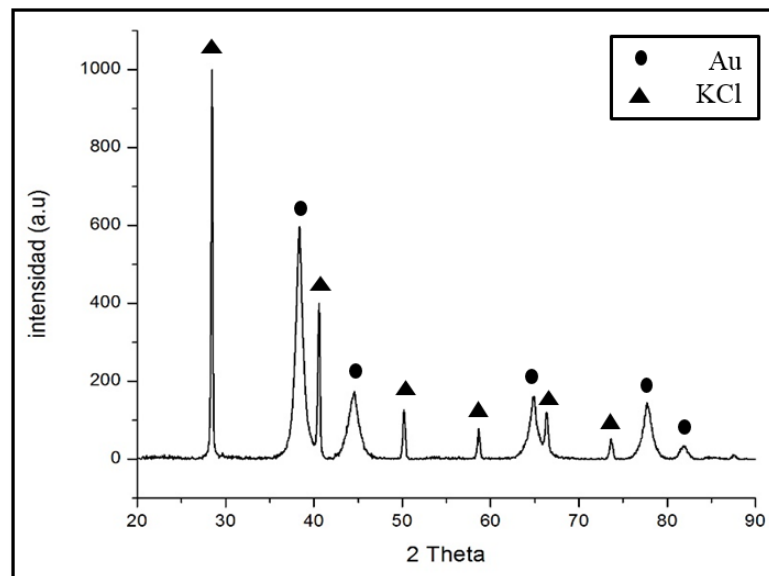


Figura 4.33. Difractograma AuNps.

Se realizó la caracterización de la muestra 2% p/v, 7 mM y relación 1:, por medio de microscopía de transmisión, como se puede observar en la figura 4.34a se obtuvieron partículas bien dispersas y con poca aglomeración, obteniendo un tamaño promedio de 20 nm y un rango de distribución de 7- 42 nm, se observan nanopartículas con gran esfericidad, esto se comprueba con la imagen de alta resolución de la figura 4.34b, sus distancias interplanares fueron medidas y corresponden a los planos (111) del oro fcc como se identifican también en la FFT de la figura 3.34c.

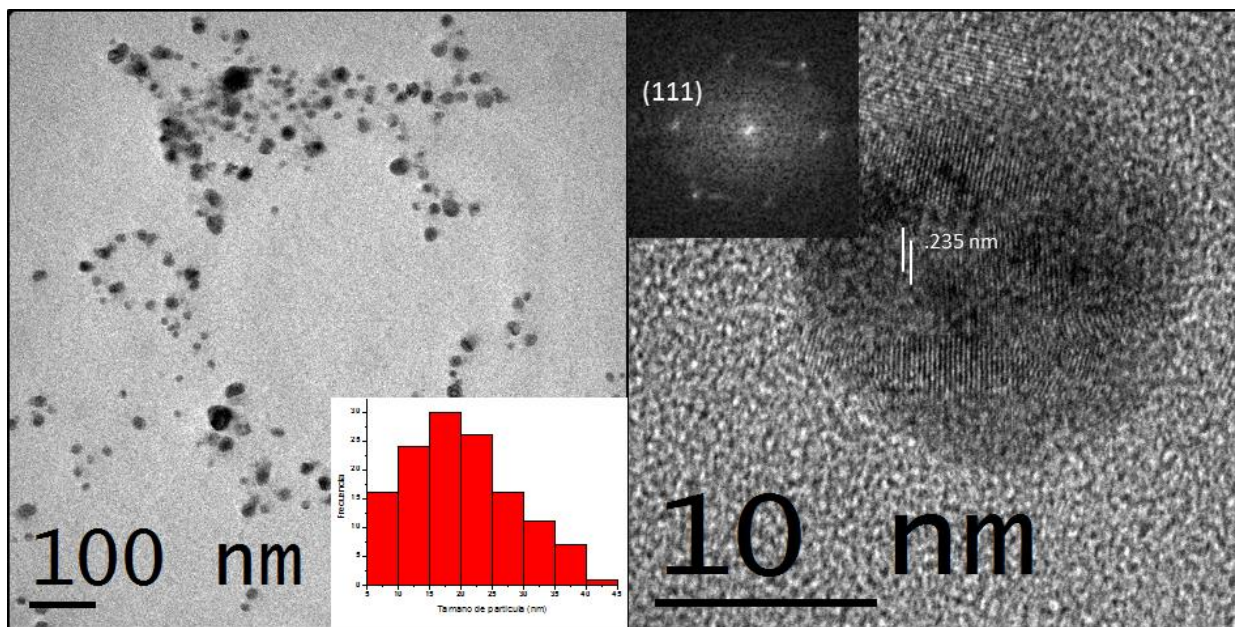


Figura 4.34 Micrografías de transmisión de las nanopartículas de oro a) campo claro, b) HRTEM y c) FFT.

El análisis por espectroscopia FT-IR se llevó a cabo en la muestra de 2% p/v de planta y 7 mM de HAuCl_4 , comparando los espectros del extracto (fig. 4.35a) y después de obtener las nanopartículas de oro (fig. 4.35b). La banda de 3420 cm^{-1} del $-\text{OH}$ permanece después de la reacción al igual que las aminas en 660 cm^{-1} , el grupo $\text{C}=\text{O}$ disminuye su intensidad en 2926 y 1620 cm^{-1} , esto puede deberse a que al realizar la síntesis los grupos carbonilos, están cambiando de posición o se están uniendo con radicales, es por ello que aparece una banda en 1730 cm^{-1} , la cual se debe a un estiramiento del grupo carbonilo. El $-\text{CH}$ permanece en 1432 cm^{-1} . La banda de los fenoles disminuye considerablemente en 1257 cm^{-1} y en la 779 cm^{-1} desaparece, por lo que se infiere que son los responsables de la reducción del precursor. La banda del $-\text{OH}$ en 1062 cm^{-1} permanece y como se ha mencionado anteriormente se le atribuye la parte de estabilización. Al comparar el FT-IR de las AgNps (fig. 4.10), notamos que en la síntesis de la plata los principales grupos activos

son los fenoles y la aparición de iones nitrato provenientes del precursor, en cambio en las AuNps los grupos carbonilo tienen mayor actividad junto con los fenoles para la reducción.

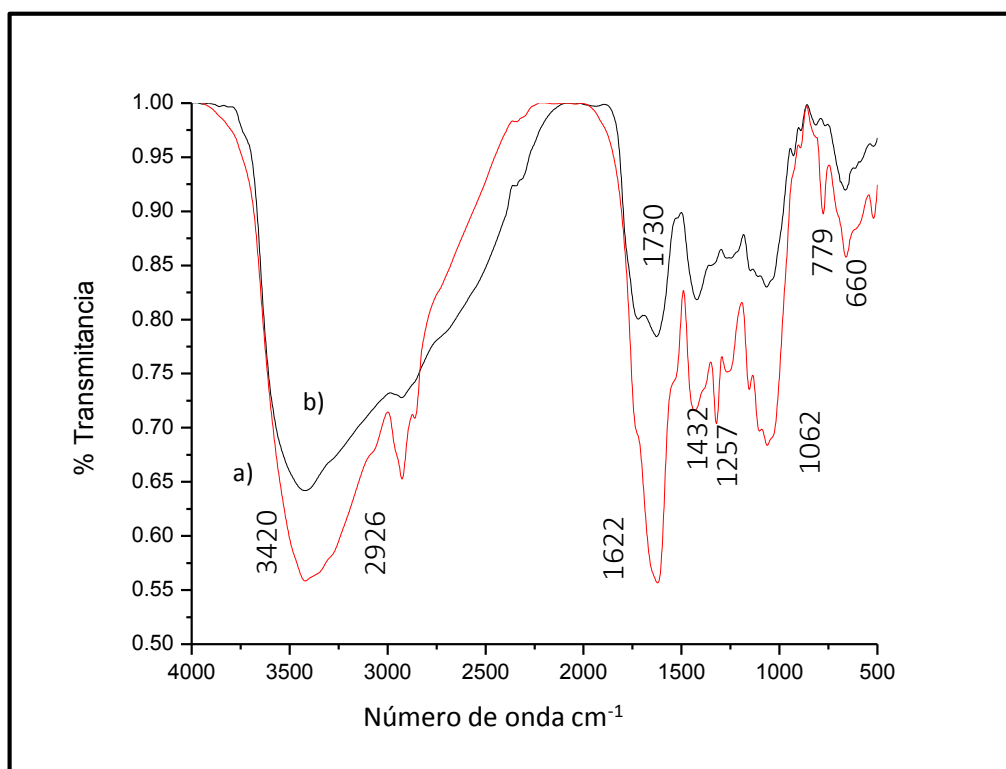


Figura 4.35. FT-IR a) extracto de la planta y b) después de la síntesis de Au Nps.

Con estos resultados se confirma que la planta de chacoclo también es adecuada para biosintetizar nanopartículas de oro a partir de los iones contenidos en la sal ácido tetracloroáurico. Es importante mencionar que dada la comparación entre la gráfica de la figura 4.31 con composición 7 mM y la de 5 mM, usando la misma proporción de extracto de chacoclo, no se obtienen aún resultados favorables para la obtención de Nps de Ag, mientras que para el caso del Au, ya existe un claro pico del plasmón superficial, por lo tanto, la velocidad de reducción del extracto de esta planta es mejor para las Nps de Au.

Estos resultados tienen la finalidad de ayudar a estructurar el mejor mecanismo de síntesis para las nanopartículas bimetalicas Ag-Au, los cuales se presentan a continuación.

4.4. Nanopartículas bimetálicas plata-oro.

Uno de los objetivos de este trabajo es la obtención de las Nps bimetálicas Ag-Au, las cuales pueden ser empleadas como elementos catalizadores, sobretodo en la configuración núcleo-coraza. Bajo el conocimiento, que el oro presenta una velocidad de reducción mayor que la plata y se usó una semilla de plata en el centro y un recubrimiento de oro, la estrategia que se empleó fue reducir en primero, a los iones de plata, para crear una semilla que, posteriormente los iones de oro recubrieran la superficie, procurando una nucleación heterogénea. Los resultados obtenidos fueron analizados mediante la técnica de UV-vis, utilizando una concentración de extracto de 2% p/v, 12 mM de AgNO_3 y 5 mM de HAuCl_4 , utilizando una relación de 1:1:0.5 respectivamente, como se aprecia un pico del plasmón ubicado alrededor de los 550 nm (figura 4.36), mostrando además una relativa buena distribución de tamaño de partícula.

Para valorar este resultado en cuanto a la posibilidad de la obtención de Nps Ag núcleo y Au coraza, se debe recordar que el pico del plasmón correspondiente a las Nps de Ag es característico y se encontró para estas muestras generalmente ubicado en su máximo a los 450 nm, de tal forma que, si es localizado en esa posición se estaría contando con Nps independientes de Ag y Au, sin embargo, el pico se encuentra ubicado en la posición correspondiente al pico de Au.

Además, la Nps de Ag al tener una mayor concentración deberían indicar el pico de plasmón superficial correspondiente a la plata, y esto no ocurre, como el UV-vis hace una detección en la superficie de las Nps, el fenómeno superficial corresponde a las Nps de oro como se puede apreciar en la figura 4.36. Aunque este último elemento, fue agregado en una menor cantidad solo se requiere de unas cuantas capas atómicas del mismo para que el SPR se presente. De este modo, los estos resultados aquí obtenidos indican que fueron sintetizadas Nps bimetálicas núcleo coraza.

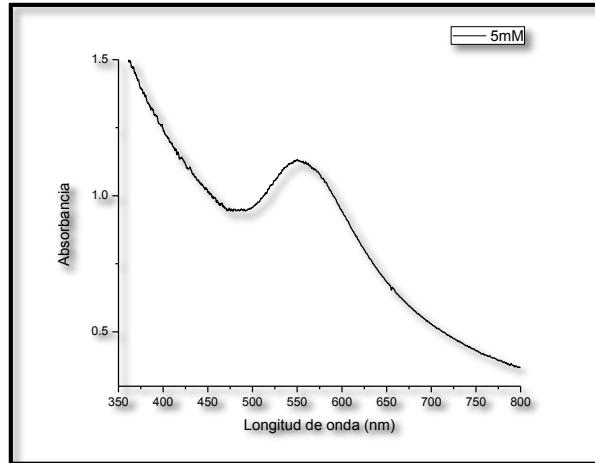


Figura 4.36. Espectro de Uv-vis de Nps bimetálicas Ag-Au.

Para continuar con la caracterización de estas partículas fueron realizadas observaciones mediante la técnica de microscopía electrónica de barrido. La figura 4.37 muestra una micrografía de las Nps bimetálicas obtenidas, estas observaciones indican que las partículas de metal son inferiores a 100 nm, aunque es difícil de apreciar mediante ésta técnica si corresponden a una configuración núcleo-coraza, también se observa que se encuentran embebidas en una gran cantidad de agente orgánico.

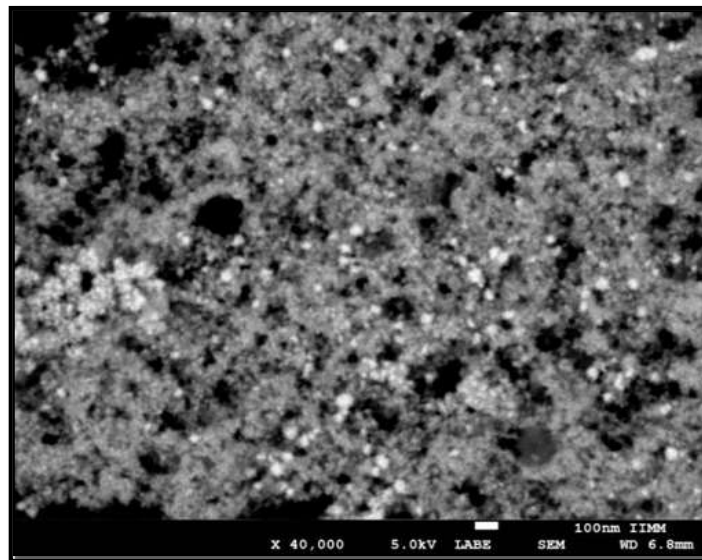


Figura 4.37. Micrografía de las Nps bimetálicas Ag-Au a 40,000x.

Para conocer la composición de esta muestra estudios de EDS fueron realizados mostrándose en la figura 4.38, como se observa picos en el espectrograma correspondientes al elemento plata, oro y cloro se presentan, los cuales son pertenecientes a nuestro material. Otros picos como el Cu, corresponden al portamuestras. De esta forma se comprueba que los elementos de interés componen efectivamente a los sólidos metálicos bio-reducidos.

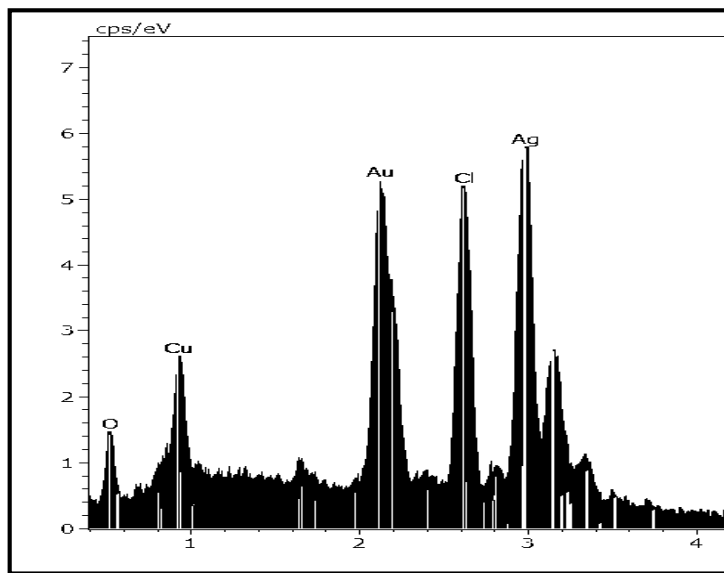


Figura 4.38. EDS de las nanopartículas bimetálicas Ag-Au.

Además del análisis químico puntual anterior, fue llevado a cabo un análisis por la técnica de mapeo químico, el cual presenta imágenes compuestas de los rayos x característicos emergentes de las regiones de la muestra bajo observación, lo que nos permite en forma más evidente comprobar la composición química de los sólidos bajo estudio. La figura 4.39a-c presenta los resultados registrados, se aprecia del inciso (a), la imagen en gris, mientras que en (4.39b) y (4.39c) la distribución de los elementos plata y oro, respectivamente. De la distribución de los elementos se puede constatar que la señal recogida del elemento plata coincide perfectamente con la del oro, lo que facilita la conclusión sobre la obtención de Nps con configuración núcleo coraza, plata oro, confirmando los resultados generados mediante la técnica de Uv-vis.

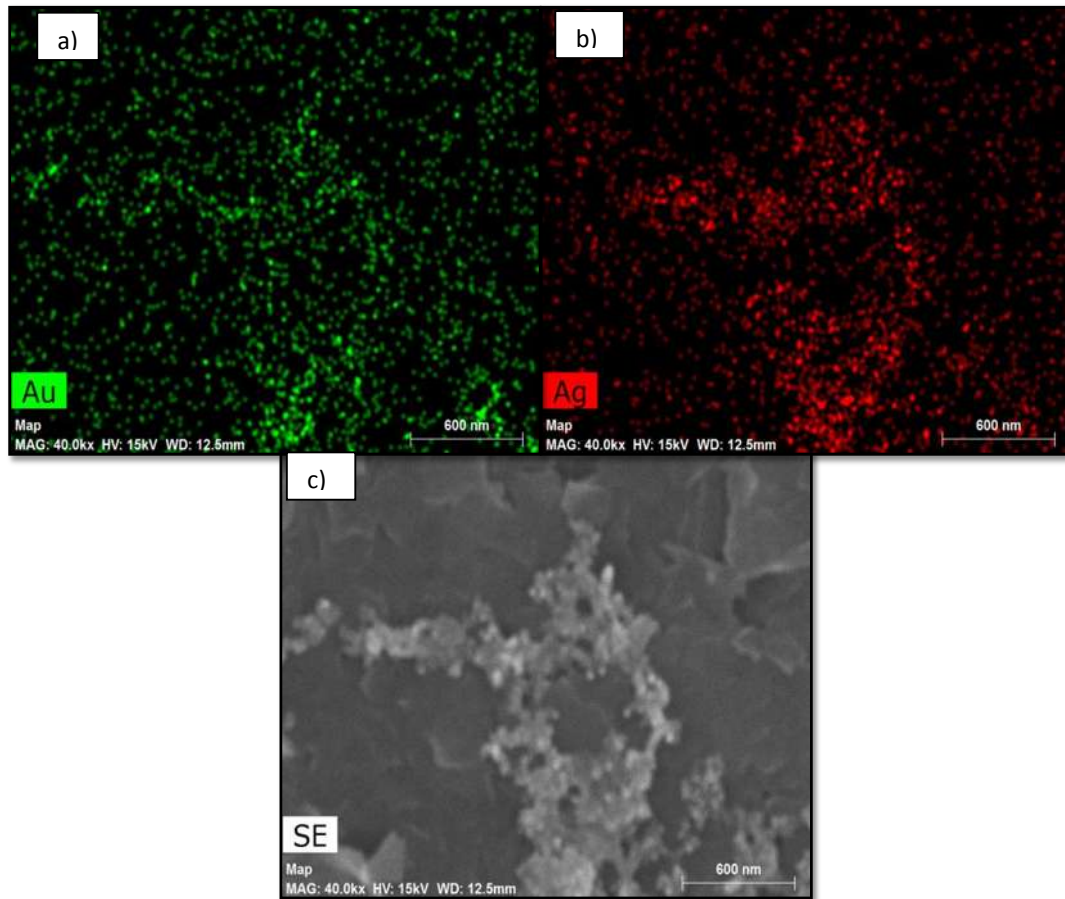


Figura 4.39. Mapeo químicos de las Nps bimetalicas a) Elemento Au, b) Elemento Ag y c) Patrón.

Otros resultados fueron derivados de la técnica de DRX y se presentan en la figura 4.40, como se puede observar, este patrón fue indexado con los elementos plata (JCPDS #87-0719) y oro (JCPDS #65-2870), dada su similitud en radio atómico, es difícil dilucidar la presencia mediante esta técnica de cada uno de estos elementos ya que además contienen la misma red (fcc) y estructura cristalina, sin embargo, lo que es posible observar es un ensanchamiento claro del pico de difracción del cual se puede derivar la presencia de nanocristales de orden nanométrico. Además se encuentra el cloruro de plata (JCPDS #85-1355), como en la nanopartículas de plata.

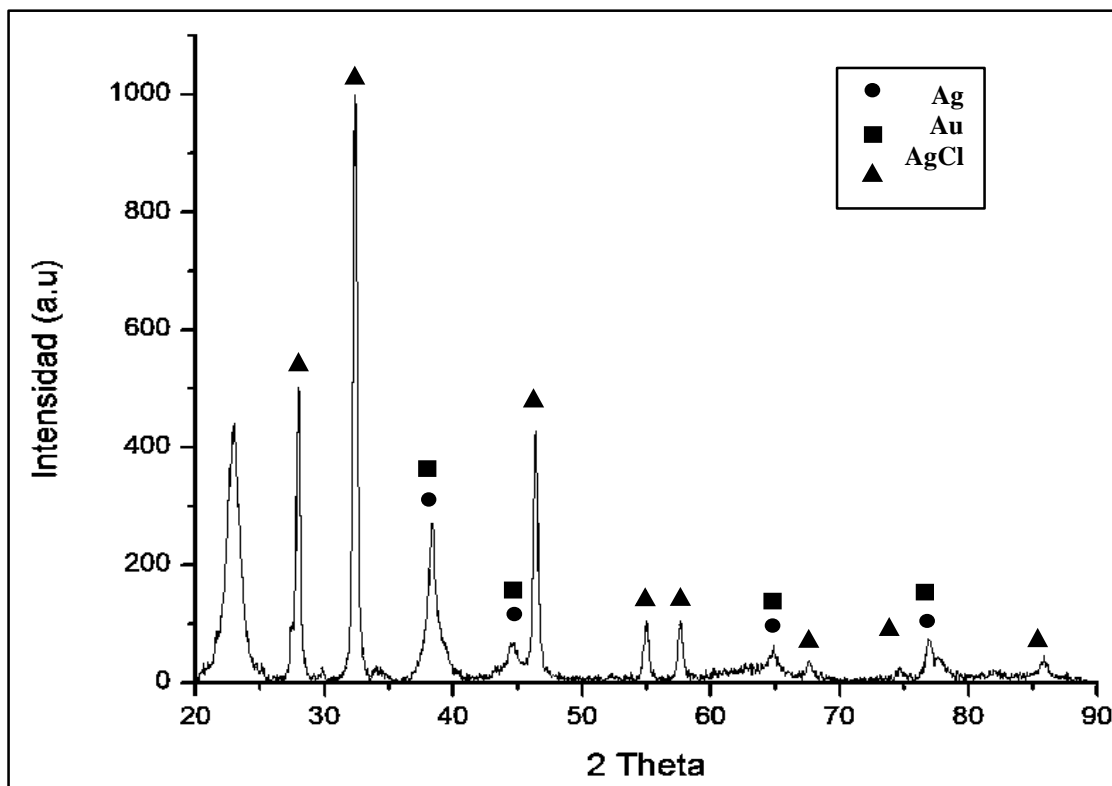


Figura 4. 40. Difractograma de Nps bimetálicas.

Se varió la concentración del extracto de la planta en este caso se usaron 1.6 y 2% p/v utilizando la misma relación de las sales de plata y oro (12 y 5 mM, respectivamente) tal como se presenta en los espectros de Uv-vis, mostrados en la figura 4.41, es evidente un pico del plasmón de las nanopartículas bimetálicas ubicado aproximadamente en 540 nm, no obstante el pico tiende a ser mayor en intensidad con la disminución del contenido del extracto en la solución, este resultado indica que para esa concentración de 1.6% p/v de planta es posible bio-reducir las nanopartículas y la menor presencia de sustancias orgánicas incrementan la velocidad de crecimiento de las mismas obteniendo una mayor cantidad.

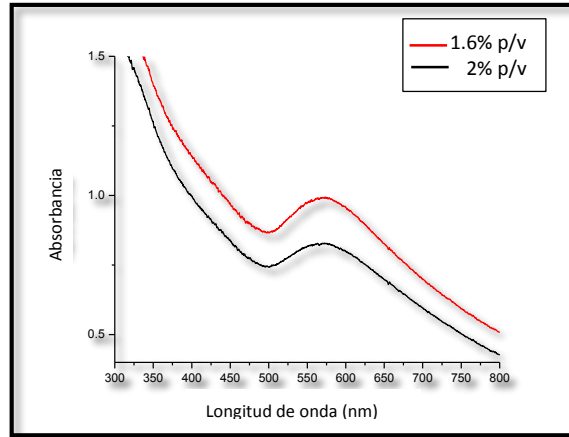


Figura 4.41. Espectros de Uv-vis Nps bimetalicas Ag-Au para 1.6 y 2% p/v.

Las figuras 4.42 y 4.43 de las composiciones 1.6 y 2% p/v, respectivamente, comprueban la obtención de Nps bimetalicas de tamaño pequeño mediante primero las imágenes de MEB, en los incisos a y b, además del análisis químico puntual de EDS (incisos c) en donde los elementos de interés se encuentran presentes.

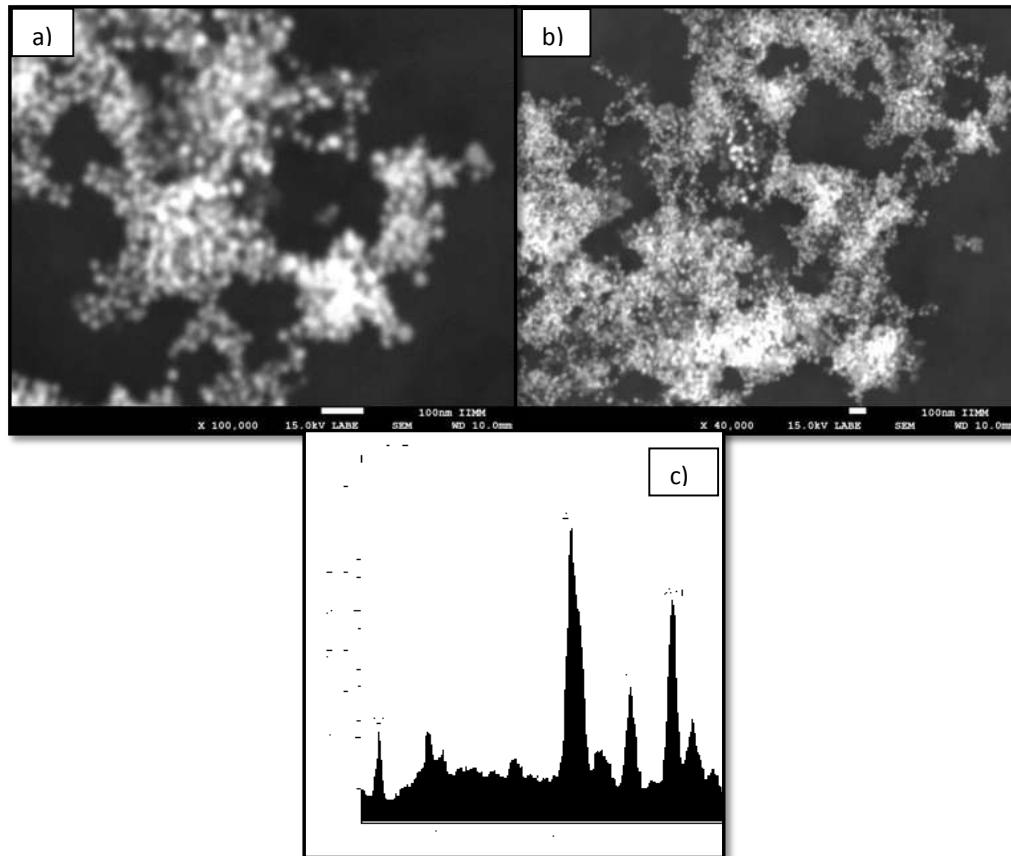


Figura 4.42. Micrografías de barrido para 1.6% p/v de planta a) 100,000x, b) 40,000x y c) EDS.

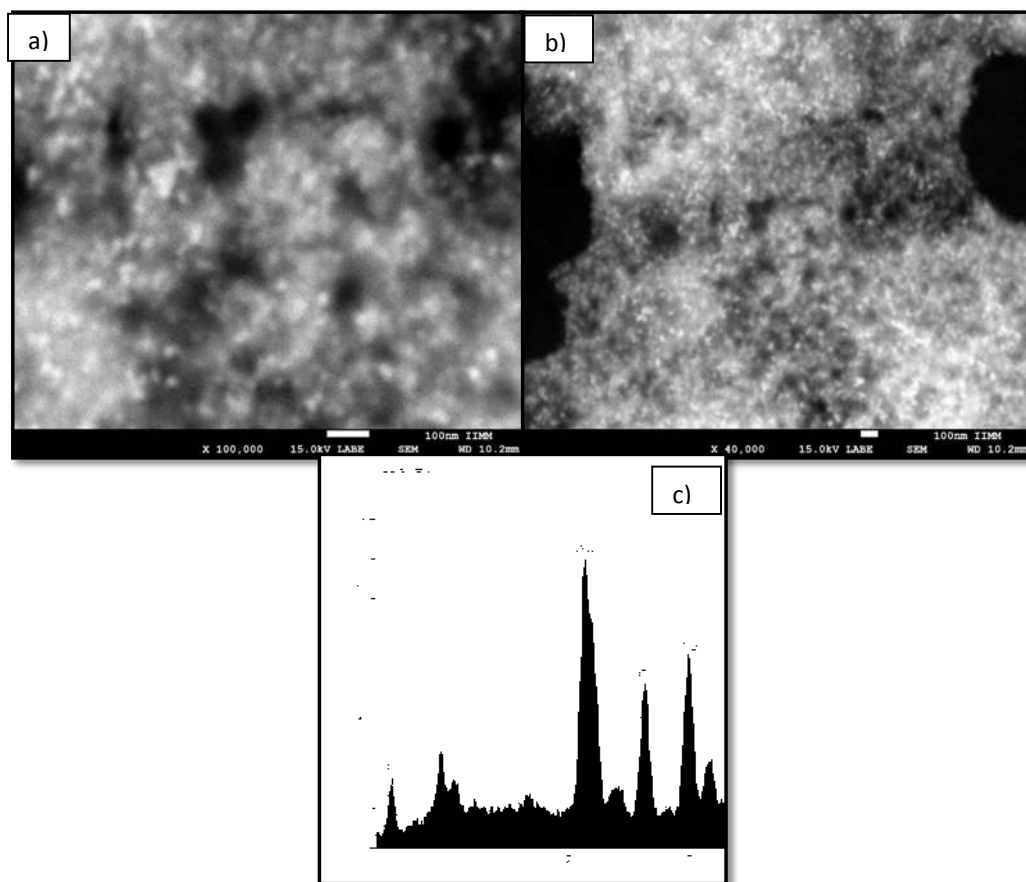


Figura 4.43. Micrografías de barrido para 2% p/v de planta a) 40,000x, b) 100,000x y c) EDS.

La figura 4.44, muestra los espectros de IR de los sistemas sintetizados, comenzando por el espectro del extracto (fig. 4.44a), el de las Nps de plata (fig. 4.44b), y finalmente el de la síntesis de Nps bimetalicas Ag-Au (fig. 4.44c). El objetivo de este análisis es, saber si existe coordinación de algún grupo o grupos funcionales en la superficie de las nanopartículas, lo cual es sugerido por el leve corrimiento o aparición de nuevas bandas. La banda del -OH en 3420 cm^{-1} va disminuyendo conforme se van realizando las síntesis, al igual que para los carbonilos en 2926 y 1622 cm^{-1} para la reacción de las nanopartículas bimetalicas la intensidad de su señal es mínima. Los fenoles con cada síntesis van disminuyendo hasta el punto que las bandas características desaparecen en 1257 y 779 cm^{-1} , con ello se concluye que son los principales grupos funciones activos en la reducción de las sales precursoras. La banda en 1432 que corresponde al -CH continua presente pero con menos intensidad, esto puede deberse que al momento de la síntesis los -CH van formando enlaces y su señal se ve opacada por los otros grupos funcionales. Los alcoholes en 1062 cm^{-1} van disminuyendo conforme se realizan las síntesis, comparándolos con los fenoles que desaparecen del espectro, estos todavía tienen señales, lo que indica que al finalizar la reacción

siguen presentes, por eso se le atribuye el carácter de agentes estabilizantes. También el grupo amina en el 660 cm^{-1} disminuye su intensidad, pero debido a que los compuestos orgánicos presentes en el extracto tienen este grupo funcional y que al llevar a cabo la síntesis se va agotando.

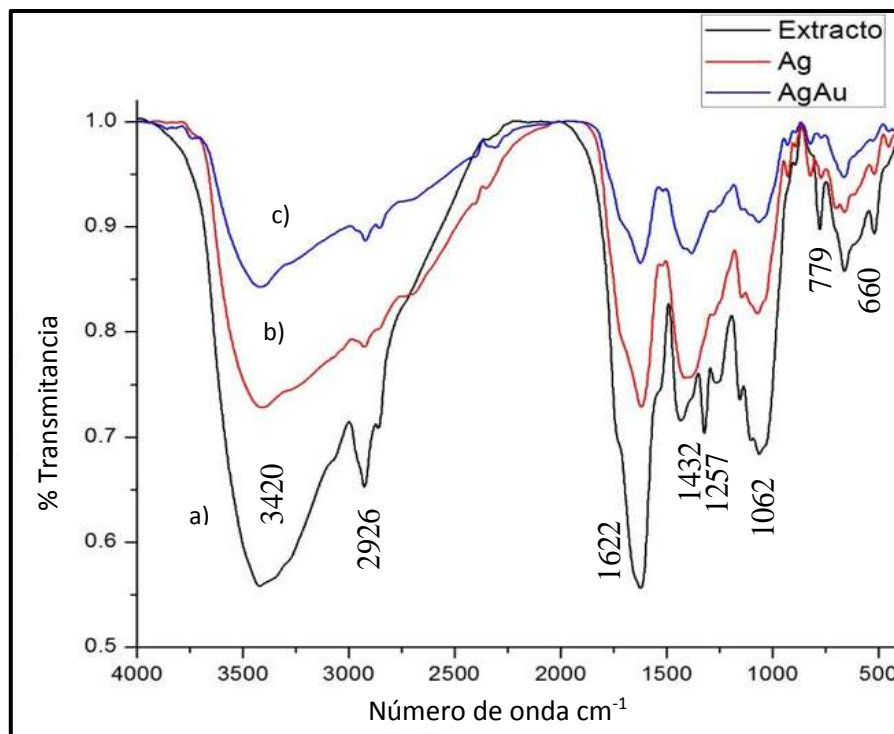


Figura 4.44. FT-IR a) extracto, b) después de la síntesis de AgNps y c) después de la síntesis de Ag-AuNps.

Una técnica más contundente a la hora de mostrar los resultados de la presencia de partículas núcleo-coraza, son los que se pueden derivar de las observaciones mediante microscopía electrónica de transmisión. La figura 4.45, muestra una imagen de altas ampliaciones registrada por campo claro, en donde se puede apreciar claramente nanopartículas de metal con un tamaño entre los 10 a 50 nm, en el histograma se puede observar los rangos de distribución y que el tamaño promedio de las partículas es de 32 nm, lo que aproximadamente coincide con los estudios observados por medio de MEB (fig 4.42).

Un importante hecho es el contraste que en general presentan tales nanopartículas, el cual es un indicativo de su policristalinidad resultado de una velocidad de agregación relativamente rápida de los átomos para su constitución. Este mismo comportamiento puede ser constatado con imágenes de las partículas a mayores ampliaciones tal y como se muestra de la figura 4.45, se puede

observar un sombreado de cada una de estas partículas indicando la presencia de defectos cristalinos y su naturaleza policristalina.

Una imagen de alta resolución presentada en la figura 4.45b puede constatar ese hecho. Como se aprecia, la partícula se compone de varias regiones cristalinas desorientadas al azar, lo que claramente indica su policristalinidad. Esta estructura de las nanopartículas sólo puede ser explicada a partir del modelo de crecimiento polinuclear en la superficie de la misma, en la imagen se muestra que muchas capas se presentan alrededor de la partícula, lo que permite señalar que efectivamente su configuración es núcleo coraza, sin embargo, la velocidad de agregación por su rápida reducción indican que deberá disminuirse esa velocidad de agregación de los átomos en la superficie por el control de las adiciones en el laboratorio. Se cumplen con los objetivos de la obtención de Nps bimetalicas oro plata con configuración núcleo coraza.

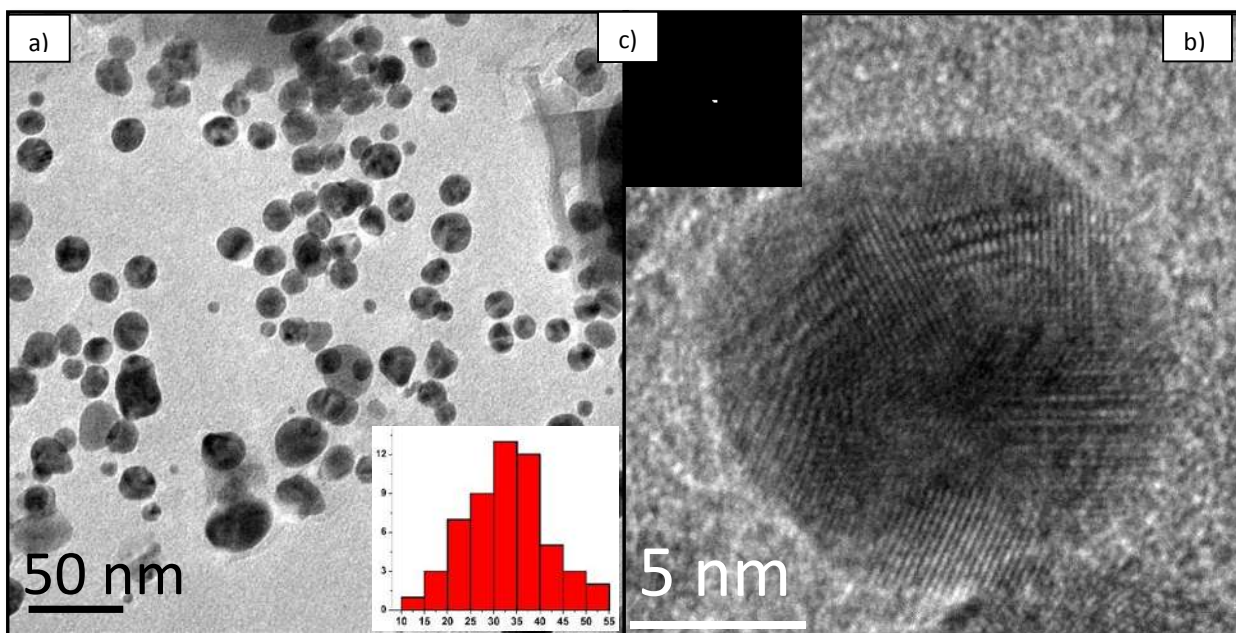


Figura 4.45. Micrografías de transmisión de las Nps bimetalicas a) Campo claro, histograma, b) Alta resolución y c) FFT.

4.5. Degradación de azul de metileno.

En este trabajo se monitoreo la reducción de azul de metileno por medio de las esferas porosas, después de la adición de las esferas de Ag a la solución de azul de metileno una coloración pálida se obtuvo, la cual gradualmente desapareció con el tiempo. Cabe señalar que, sin la adición de las estructuras de Ag al azul de metileno y el simple extracto del té de Chacoclo, el color de la solución permanece sin cambios. La figura 4.46 muestra las propiedades catalíticas de las esferas de Ag, en condiciones ambientales. Los picos característicos del azul de metileno se ubican en 664 nm y 615 nm. En las gráficas de Uv-vis, se puede observar que la concentración indicada mediante la absorbancia máxima de los picos se reduce a medida que la reacción redox procedió logrando una descomposición del 100% en 5 horas de reacción. Se aprecia de la misma gráfica que a las 3 h del proceso, los picos correspondientes al azul empiezan a desaparecer y un pico empieza a crecer alrededor de los 500 nm, perteneciente a la señal de las nanopartículas, conforme la esfera degrada al azul de metileno, las nanopartículas que conforman este agregado se van desprendiendo, es por ello que aparece esa señal.

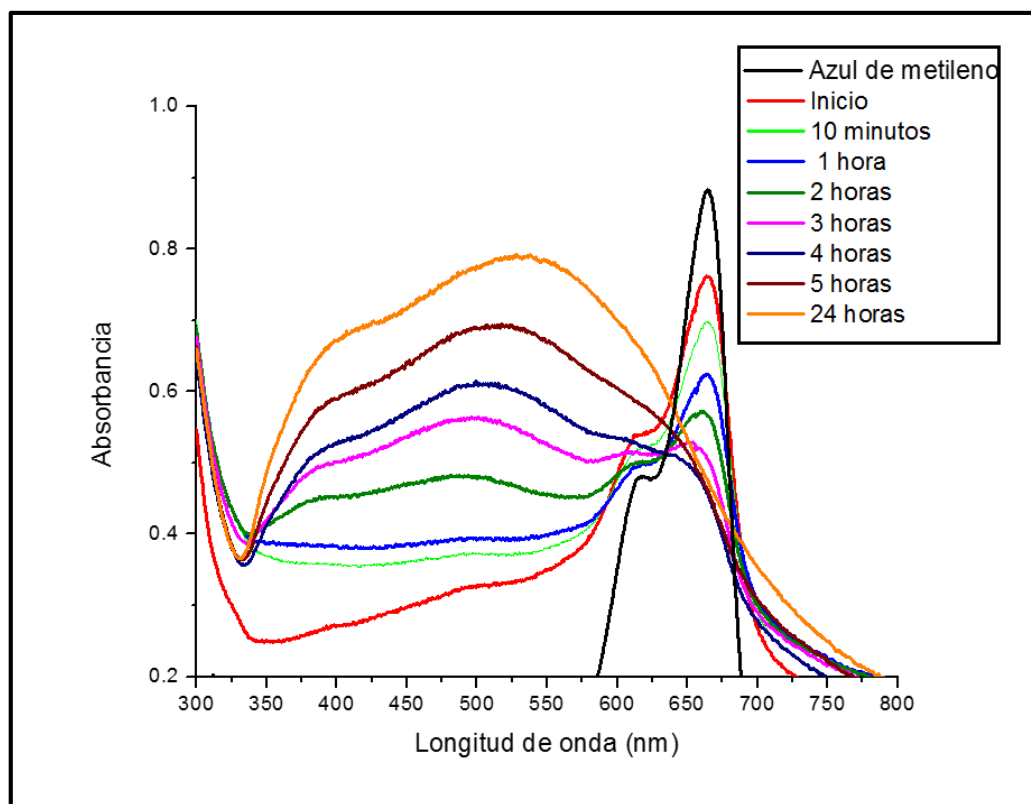


Figura 4.46. Uv-vis degradación del azul de metileno

Imágenes de barrido correspondientes a la microesfera antes de la degradación se muestran en la figura 4.47a, en donde se observa una esfera compuesta de estructuras alargadas como rodillos, que tienen dimensiones nanométricas, después que se lleva a cabo la reacción redox la esfera ya no está de manera compacta, sino que se segmenta como en hojuelas (fig. 4.47b), en el espectro del Uv-vis se mostraba una intensidad que se atribuyó a las nanopartículas por la longitud de onda donde se encontraba, al analizar la figura 4.47c se muestran pequeñas agrupaciones de nanopartículas, que se deben a la descomposición de la microesfera.

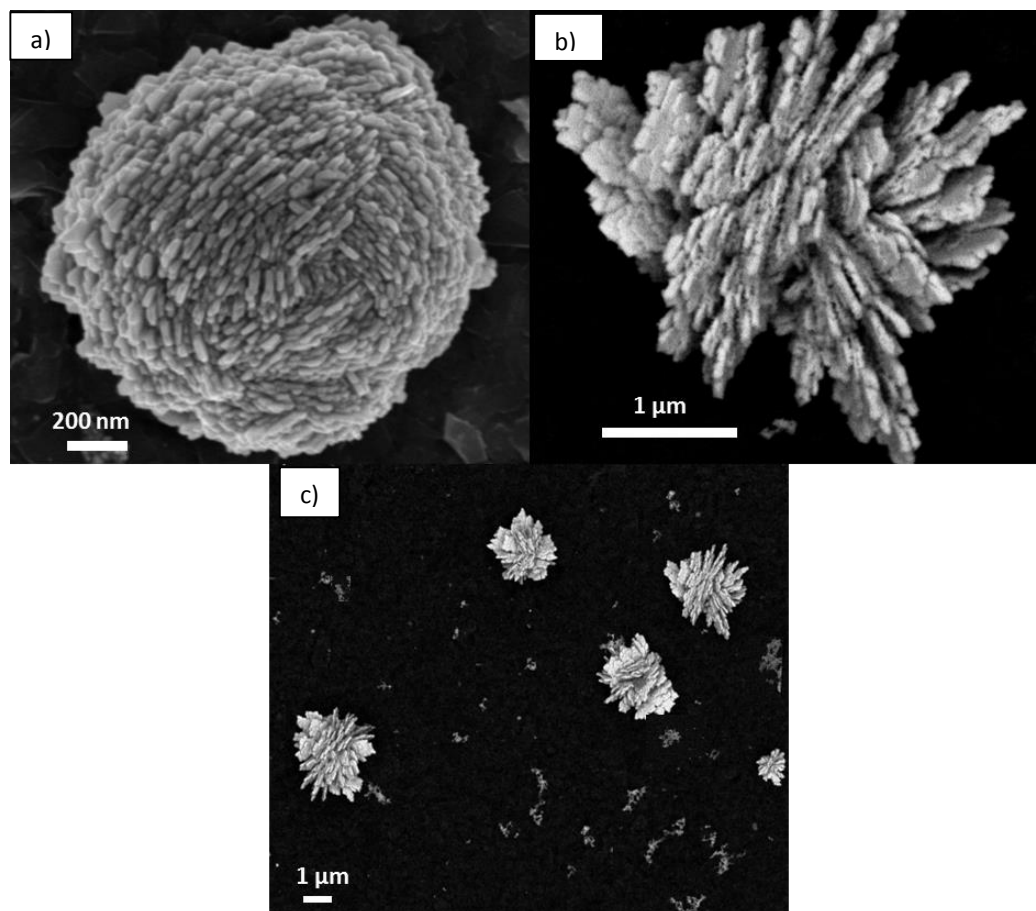


Figura 4.47. Micrografías de barrido de la microesfera a) antes de la degradación y b-c) después de la degradación.

4.6. Eliminación de cloruro de plata.

La figura 4.48a, muestra la gráfica de Uv-vis para una concentración de extracto sin lavar de 1.6% p/v, se aprecia un pico que se presenta entre el rango de longitudes de onda de 250 a 375 nm, característico de las sustancias orgánicas presentes en el extracto. En la figura 4.48b se encuentra el espectro completo del barrido que se hizo en Uv-vis, utilizando 1.6% p/v del extracto lavado, se

puede apreciar los picos característicos del plasmón pertenecientes a las Nps de plata, el cual se encuentra ubicado entre las longitudes de 350 a 500 nm, presentando el máximo del pico a 450 nm, y el pico de las sustancias orgánicas, que en comparación con el de la figura 4.48a, es más agudo pues va de 250- 330 nm, la disminución de esto puede deberse a que al realizar el lavado, la cantidad de sustancias orgánicas, son menores. Con estos resultados, se corroboró que los picos del orgánico tienen una interferencia en el principio de las mediciones de las nanopartículas de plata, puesto que el pico de orgánico comienza a decrecer en 350 nm y la banda de las Nps empieza a crecer en esas mismas longitudes, el inicio del pico se ve traslapado por la banda del orgánico.

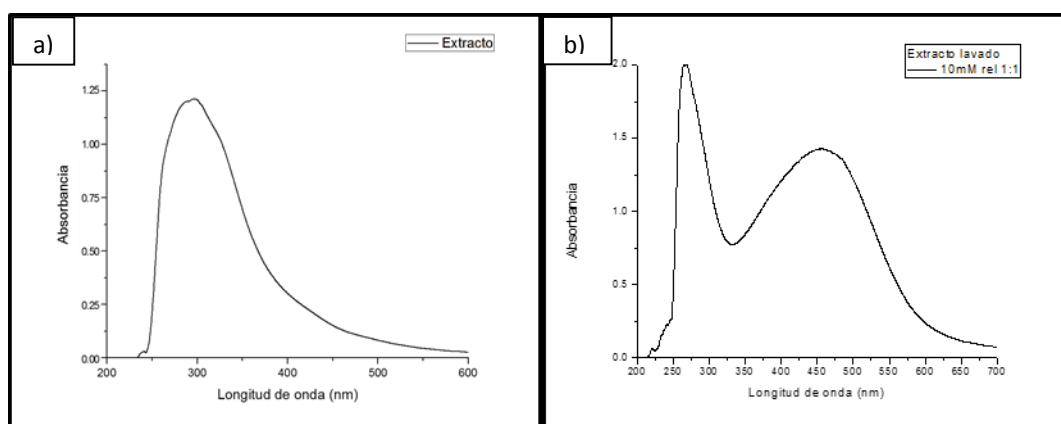


Figura 4.48. *Uv-vis a) extracto de la planta Hamelia Patens y b) Síntesis de AgNps.*

Como técnica complementaria, para observar el cambio en la síntesis de las Nps al realizar un lavado previo, se caracterizó por MEB usando el detector LBE y a 40,000x, la muestra analizada es con 12 mM, 2% p/v de extracto en relación volumétrica 1:1, la figura 4.49a la síntesis se realizó con el extracto lavado, se observa que las Nps están más dispersas y desaglomeradas, en comparación con la de la figura 4.49c, la cual fue realizada bajo las mismas condiciones, con la única diferencia que el extracto no fue lavado previamente, se puede notar que hay mayor aglomeración, esto debido a que contiene más cloro y forma AgCl, eso propicia la aglomeración de las Nps, además en el EDS (fig. 4.49b) la cantidad de cloro que aparece disminuyó considerablemente en la síntesis con el extracto lavado, comparándola con el EDS de la síntesis sin lavado previo (figura 4.49d).

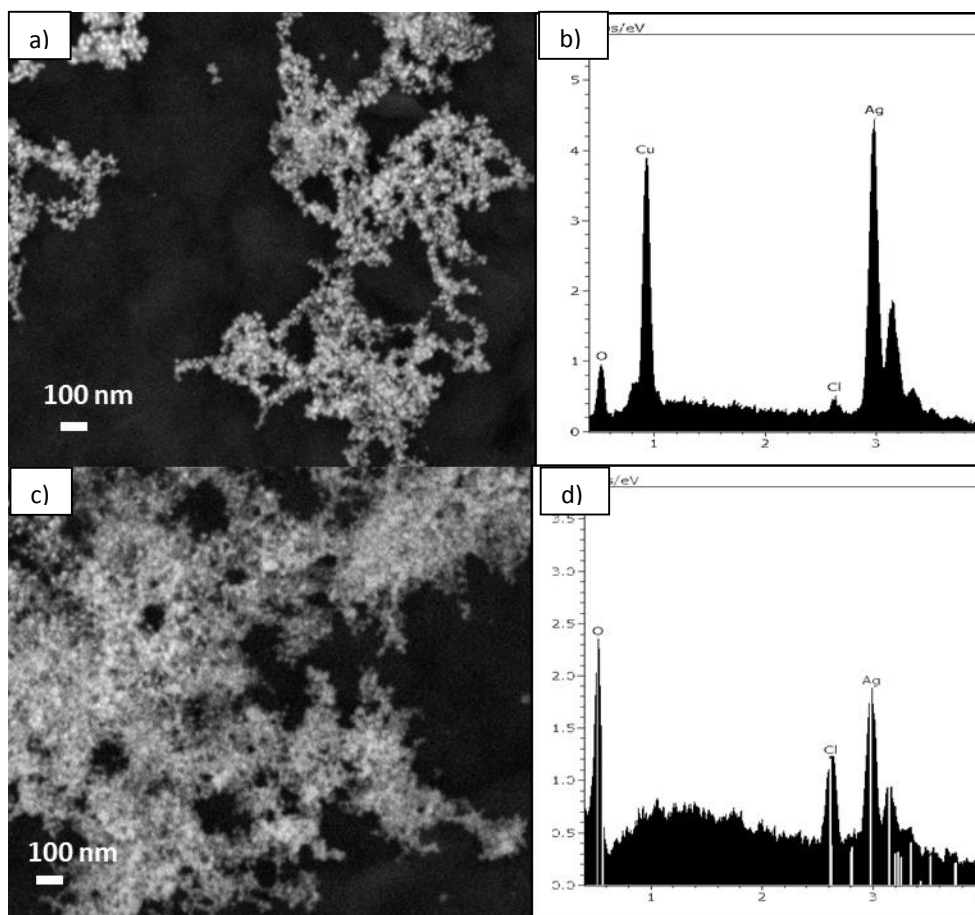


Figura 4.49. Micrografías de AgNps a) con el extracto lavado y b) EDS, c) con el extracto sin lavar y d) EDS.

El objetivo de hacer el lavado de la planta antes de la preparación de la infusión, solo con agua y sin temperatura, es eliminar el Cl que contiene la planta debido a agentes externos como el ambiente donde se encontraba naturalmente. Al realizar la caracterización por rayos X, obtenemos un difractograma para 2% p/v y 12 mM, en donde se observa la disminución del pico del AgCl (JCPDS #85-1355) y un aumento en la intensidad de los picos de Ag (JCPDS #87-0720), si comparamos con el difractograma de la figura 4.9b el cual fue realizado con las mismas condiciones de concentración del extracto y molaridad.

Se concluye que los lavados previos en la planta si tienen un efecto positivo en la síntesis, en el difractograma de la figura 4.50 se aprecia la aparición de otros picos los cuales provienen del AgNO₃ (JCPDS #84-0713), lo que se presume que ocurre es que al haber menor Cl al momento de la reacción, la cantidad de sal precursora que se utiliza no alcanza a reaccionar completamente para agotar toda la plata y queda presencia de esta sal, cuando el cloro estaba en mayor cantidad como

se ha venido comentando el rendimiento de la reacción para AgNps disminuía puesto que la plata es más afín con el cloro, ya que de todos los elementos el de mayor afinidad electrónica es el cloro ($-349 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), de este manera el primer compuesto en formarse es el sólido insoluble AgCl, al ser formado por un metal y un no metal, se convierte en una sal binaria, esta sal se sintetiza primero y posteriormente las AgNps. Ahora al disminuir la cantidad de cloro para formar la sal, el nitrato de plata queda ahí sin reaccionar, puesto que las Nps no lo agotan todo, ya que existe una sobresaturación del precursor, por eso los picos que se muestran en la figura 4.50.

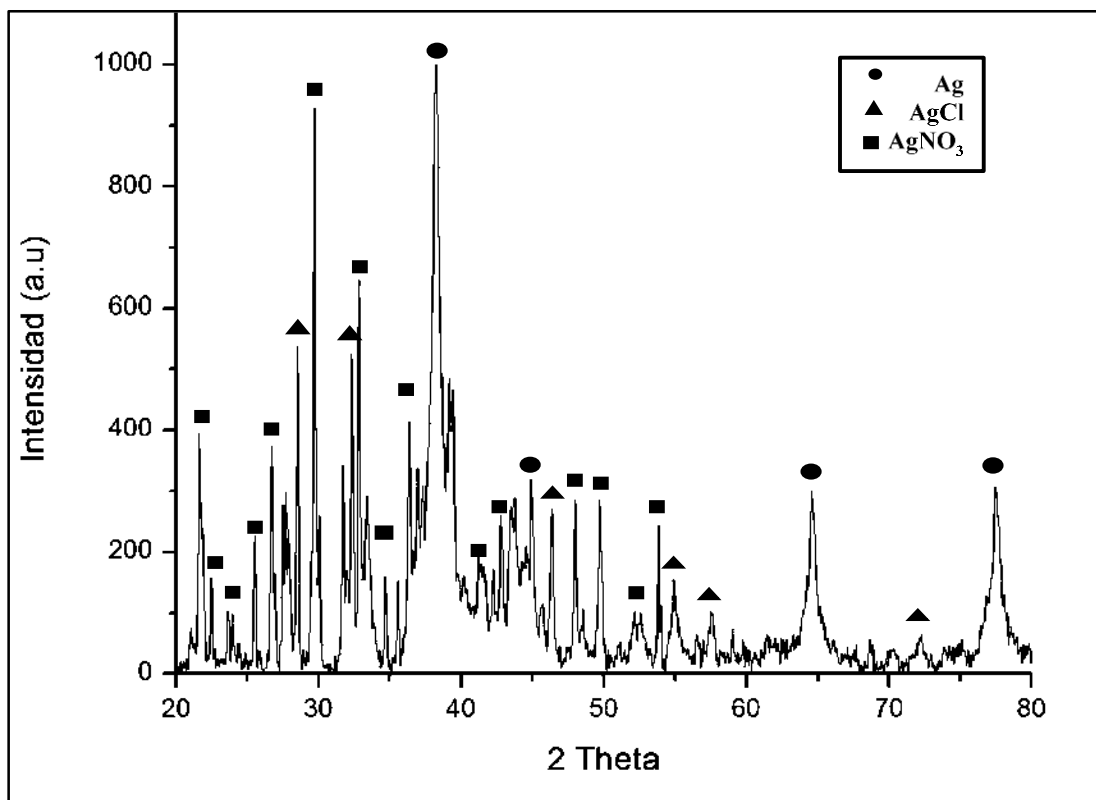


Figura 4.50. DRX del extracto lavado para una composición de 2% p/v y 12 mM de AgNO₃.

4.7. Discusión de los resultados

En este apartado, se concentran los resultados representativos de cada parte experimental realizada, la tabla 4.2 resume los resultados analizados para la síntesis de las nanopartículas de plata y los autoensambles de plata, descritos en el apartado anterior de la actual tesis. En la columna 1 se muestra la composición que es de partículas monometálicas de plata. Por ejemplo, se indica en la las concentraciones utilizadas en % peso/ volumen, la concentración de la sal precursora en milimolaridad y la relación volumétrica extracto-sal precursora utilizadas, en las columnas 2, 3 y 4, respectivamente, el tipo de morfología obtenida y el tamaño promedio, en la columna 5 y 6, respectivamente, y el tiempo máximo de reacción obtenido (columna 7).

Tabla 4.2. Tabla de experimentos de la síntesis de AgNps.

Condiciones / Composición	Concentración del extracto (% p/v)	Concentración del precursor (mM)	Relación volumétrica	Forma de las partículas	Tamaño promedio	Tiempo de reacción
Monometálicas de plata.	1.6	6	1:1	No se hizo el análisis		8 min
		9	1:1	No se hizo el análisis		5 min
		10	5:1	Nano arboles	3-5 micras	1-3 días
			10:1	Microesferas	1-3 micras	1-3 días
			12:1	Microesferas	1-3 micras	1-3 días
		12	1:1	Esféricas	21 nm	1 min.
	2	6	0.5:1	No se hizo el análisis		10 min.
			0.75:1	No se hizo el análisis		10 min.
			1:1	Semiesféricas	30 nm	5 min.
		9	0.5:1	No se hizo el análisis		15 min.
			0.75:1	Semiesféricas	32 nm	10 min.

			1:1	Semiesféricas	28 nm	5 min.
			2:1	No se hizo el análisis		7 min.
			3:1	No se hizo el análisis		5 min.
			4:1	No se hizo el análisis		5 min.
			5:1	No se hizo el análisis		2 min.
			10:1	No se hizo el análisis		2 min.
		10	5:1	Esféricas	28 nm	3 min.
			10:1	Esféricas (encadenamientos)	25 nm	2 min.
			12:1	Esféricas	25 nm	1 min.
		11	1:1	Semiesféricas (aglomerados)		
		12	0.5:1	Semiesféricas (aglomerados)	30 nm	5 min.
			0.75:1	Esféricas (encadenamientos)	25 nm	3 min.
			1:1	Esféricas	28 nm	1 min.
		14	1:1	Semiesféricas (aglomerados)	30 nm	1 min.
	2.4	6	1:1	No se hizo el análisis		15 min.
		9	1:1	No se hizo el análisis		15 min.
		12	1:1	Semiesféricas (aglomerados)	40 nm	10 min.

Las AgNps fueron las más estudiadas, principalmente debido a que se deseaba conocer sus características de bioreducción, como tiempo y concentraciones, ya que estas son utilizadas como semillas para lograr una nucleación heterogénea de los iones de oro sobre la superficie de las Nps de plata. Como se podrá notar diferentes morfologías y tamaños fueron conseguidos dependiendo principalmente de la concentración de la sal de plata utilizada y del tiempo de reacción mediante el extracto de las hojas de la planta chacoclo.

Cabe mencionar que diferentes morfologías desde nanopartículas esféricas, partículas en forma de microesferas de diversos tamaños y nano árboles de gran tamaño, son por primera vez reportadas mediante extractos con plantas, específicamente con la planta de chacoclo.

Estos resultados son similares en cuanto al tamaño de partícula con los obtenidos por los autores Moldovan y Col. [57] que obtuvieron tamaños promedio de 28 nm y rangos de distribución de 8 a 35 nm y Ravichandran y Col. [58], que biosintetizaron nanopartículas con un rango de tamaño de 20 a 43 nm y un tamaño promedio de 34 nm , y mejores que los obtenidos en la investigación de Poojary y Col. [59] en donde los tamaños de partícula se encuentra por arriba de estos valores con 50 nm de tamaño promedio y rangos de distribución muy amplios.

Como puede notarse cuando la cantidad de extracto aumenta y proporcionalmente se incrementa la cantidad de sal precursora en la reacción de bioreducción, se obtiene un crecimiento espontáneo de diversas formas de partículas de plata, asimismo esto sucede cuando el tiempo de reacción se incrementa.

Es importante mencionar que los extractos de las plantas en su mayoría juegan un importante doble papel, que consiste en reducir los iones metálicos a Nps y estabilizar la solución coloidal. Ha sido reportado (Srikrar y Col. [60]) que en muy pocas excepciones este doble papel no se cumple ya sea en una o las dos funciones.

De esta forma en el trabajo actual, el crecimiento incontrolado de las partículas de plata se debe precisamente a la insuficiente cantidad de agente estabilizante en la planta de chacoclo el cual frena el tamaño de las partículas biosintetizadas, esto es, aunque se tiene la cantidad adecuada del agente reductor no se cuenta con la cantidad adecuada de agente estabilizante, lo que permite seguir bioreduciendo a los iones de plata continuamente que a la postre bajo las presentes condiciones experimentales, únicamente se limita por la cantidad de la sal precursora presente en la reacción.

Esto significa que la planta presenta una desproporción considerable entre su capacidad de reducción y su capacidad de estabilización, es decir, por encima de la cantidad requerida de los agentes surfactantes necesaria para mantener a las Nps en una solución nanocoloidal estable, la cual por otro lado, es importante para el crecimiento incontrolado y anisotrópico de las partículas de plata, dando lugar a la diversidad de formas encontradas mediante la planta de chacoclo, que por primera vez es reportado en estudios realizados mediante síntesis verde.

Esa diversidad de formas son consecuencia entonces, de la velocidad de crecimiento en las partículas dependiente de la cantidad de extracto y sal precursora, que a medida que la primera se encuentra en cantidad suficiente y la segunda en exceso, la velocidad crece conllevando a una agregación del tipo polinuclear, que además se encuentra asistido por un crecimiento secundario que conllevan a una influencia anisotrópica.

Por ejemplo, las partículas en forma de esferas se van desarrollando de acuerdo a la figura 4.51a-b, las cuales originalmente están compuestas de partículas que se agregan, coalescen y crecen anisotrópicamente en forma continua, hasta que se presentan en forma de fibras alargadas. Éstas fibras presentan solo una dimensión fuera del rango nanométrico (longitud) por lo que deben considerarse como estructuras 1D ó unidimensionales. Consecuentemente su crecimiento sigue hasta lograr la forma de la figura 4.51 del inciso c (esférica). Es decir estas estructuras al ser alargadas obviamente demuestran un crecimiento anisotrópico, sin embargo, su agregación indica un crecimiento en la superficie dominado por una nucleación homogénea polinuclear en donde las partículas se agregan rápidamente a una gran velocidad de difusión como consecuencia de la alta concentración de sal precursora.

En algunos casos como los incisos 4.51d-e, una agregación múltiple o de las mismas esferas es observada. Como ya se mencionó este tipo de formas no ha sido reportada aún en la literatura mediante estudios realizados por biosíntesis a partir de extractos de plantas.

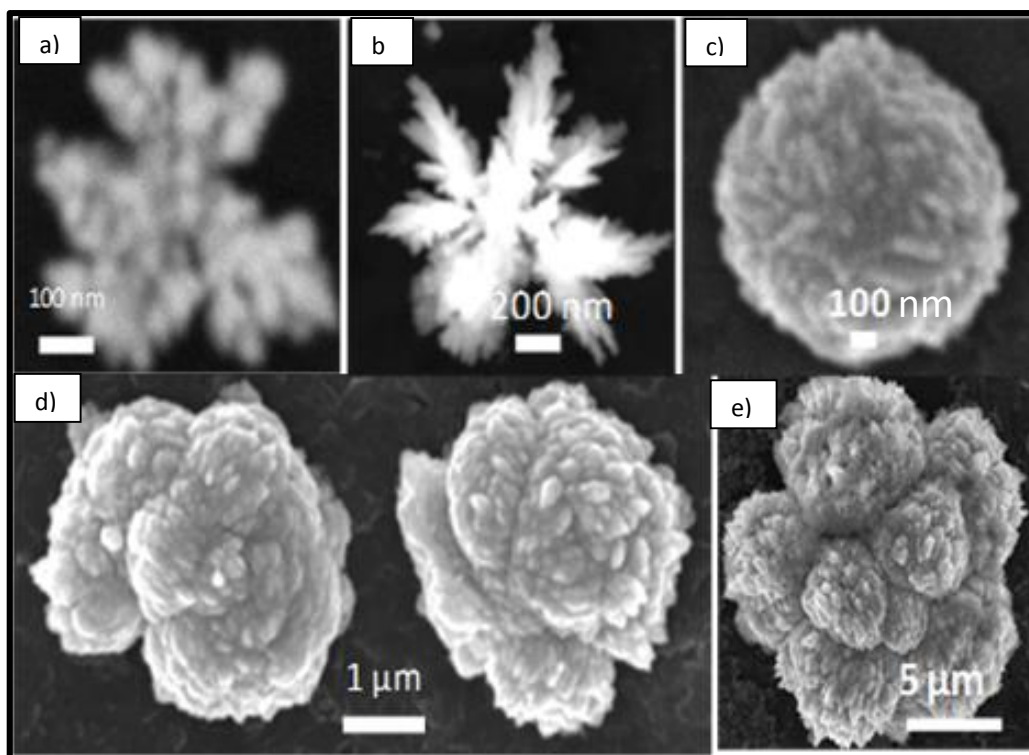


Figura 4.51 Micrografías de barrido a) inicio de la formación, b) crecimiento direccionado, c-d) consolidación esférica y e) agregación de más esferas.

La figura 4.52 muestra de igual forma una morfología esférica de partícula cuyo tamaño se encuentra por arriba de las 2 micras. Comparando esta partícula con la mostrada en la figura 4.51 inciso c, se puede constatar la similitud morfológica de ambas, aunque observando imágenes de mayor amplificación, se pueden identificar diferentes detalles que hacen diferir a las mismas. Por ejemplo, la primera esfera ilustrada en primer lugar presenta en su superficie varias estructuras en forma de rodillos, que se encuentran orientados al azar. Los nanorodillos sobre la superficie indican que esta esfera está conformada de nanoestructuras del tipo 1D en su superficie por lo que se considera como un autoensamble de nanopartículas. La presencia de estos nanorodillos es una consecuencia del crecimiento polinuclear impulsado en la superficie por la gran cantidad de sal precursora empleada.

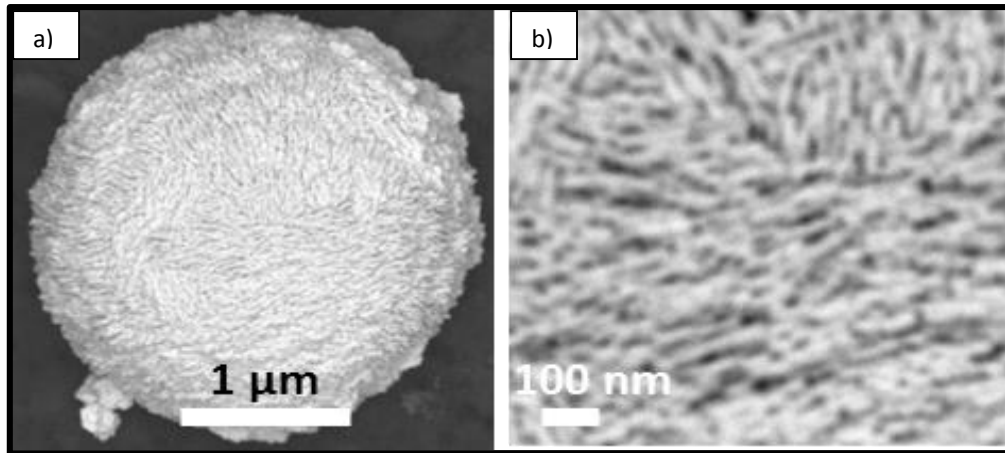


Figura 4.52. a) Microesfera y b) morfología

Como se aprecia, esta partícula es más de cuatro veces mayor que la partícula mostrada en la figura 4.52a, esta cuenta con una superficie porosa orientada al azar como se aprecia de la misma forma que los rodillos se orientan, esa superficie porosa cuenta con espacios intercapas menores a los cien nanómetros por lo que es considerada como un auto ensamble de nanoestructuras formada de unidades 2D. Dada la esfericidad de ambas esto habla de su alimentación superficial por unidades de crecimiento, que se da en forma homogénea, lo que indica que existió una buena cantidad de material a su alrededor para alimentar su crecimiento.

La figura 4.53, muestra un diagrama esquemático, de lo que puede estar sucediendo en el crecimiento de la nanoestructura. En primer lugar tenemos la partícula esférica que crecerá, esta se encuentra recubierta de estructuras similares a rodillos en su superficie que siguen alimentándose de iones reducidos y crecen anisotrópicamente refinando un poco su estructura y generando estos interespacios.

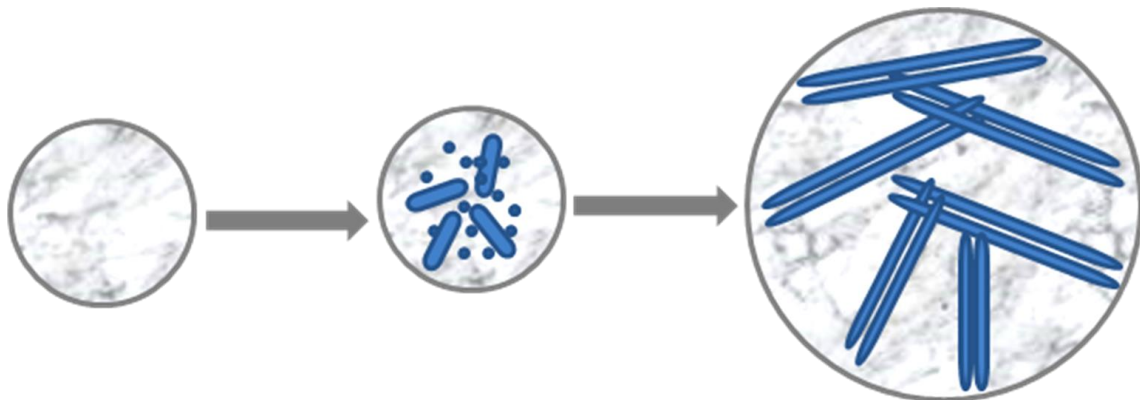


Figura 4.53. Agregación y orientación de los nanorodillos.

Posteriormente, cuando el crecimiento se prolonga en función del tiempo hasta 3 días y se utiliza una mayor cantidad de sal precursora, el resultado obtenido son nano-árboles como lo muestran las figuras 4.54a.

Como se aprecia, este gran árbol se compone aparentemente de una sola pieza, como puede observarse de la imagen del inciso b en donde esta es una ampliación de la figura c, cuya partícula se compone de dendritas primarias y secundarias como de igual forma se aprecia en la figura 4.54 d, sin embargo, cuando el árbol se encuentra bien desarrollado se nota de las imágenes 4.54e y f que las partículas van agregándose y coalesciendo formando agregados más grandes, dando así la forma de árboles.

De la imagen se aprecia que las partículas que se agregan sobre la superficie cuentan con diversas formas, siendo las más fundamentales hexagonales con un tamaño que ligeramente rebasa el rango nanométrico aunque, una dimensión se encuentra dentro de los 100 nm, por lo que su clasificación es 2D, mientras nanopartículas esféricas menores a los 30 nm se agregan saturando los huecos que dejan las anteriores.

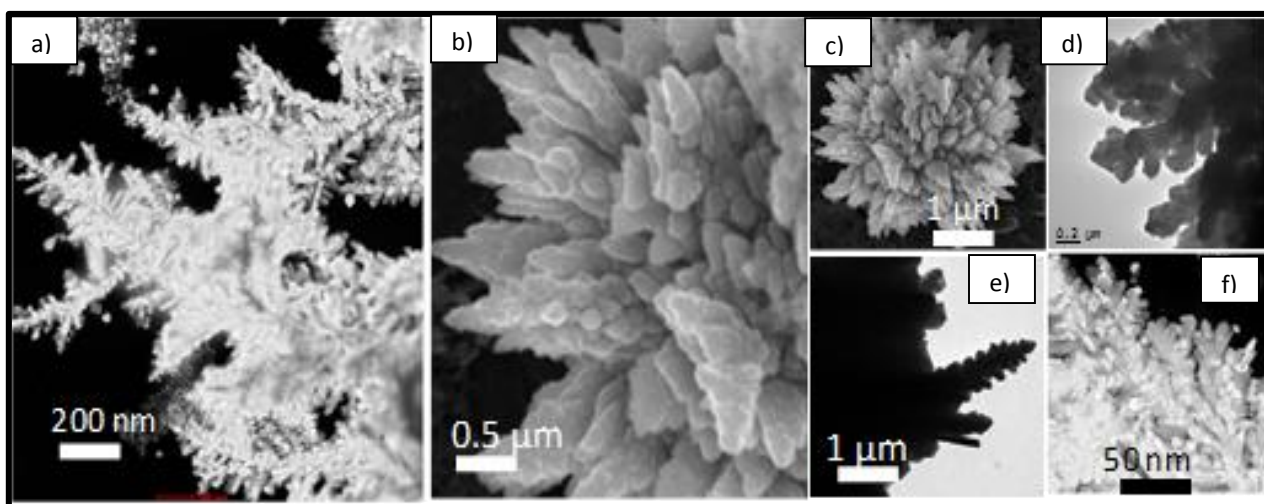


Figura 4.54. Nanoárboles a) técnica HAADF, b-c) MEB, d-e) campo claro TEM y f) HAADF.

Dado que estas nanoestructuras se conforman de una asociación de partículas a esto se le conoce como auto ensamble en nanociencia, el cual se presenta para construir el nanomaterial. Este auto ensamble se ve conformado entonces de nanoestructuras tipo 2D y 0D. Auto ensambles de plata y diversas morfologías de partículas de plata se han informado y estudiado extensamente durante las últimas décadas [61], aunque todo ha sido sin el uso de extracto de plantas.

Tabla 4.3. Resultados de la síntesis de AuNps.

Condiciones/ Composición	Variación del extracto (% p/v)	Variación del precursor (mM)	Relación volumétrica	Forma de las partículas	Tamaño promedio	Tiempo de reacción
Monometálicas de oro	2	5	0.5:1	Semiesféricas	20 nm	1 min.
		7	0.5:1	Esféricas	20 nm	30 segundos
		9	0.5:1	Esféricas	25 nm	30 segundos

En cuanto a las Nps de Au, se puede apreciar en la tabla 4.3, que la planta de chacoclo fue exitosamente utilizada para obtener Nps de esta composición en forma esférica y con un tamaño promedio de partícula de 20 nm, lo cual coincide con los objetivos del presente trabajo. Investigadores anteriores han obtenido mediante el extracto de plantas Nps de tamaño promedio similares como Aswathi y Col. [62] que obtienen un tamaño promedio de 20 nm y con tamaños de partícula más grandes como Song y Col. [63] que obtuvieron tamaños mayores a 50 nm. Cabe mencionar que el tamaño de Np promedio obtenido fue muy adecuado ya que en múltiples investigaciones se obtienen tamaños más grandes y en relativamente pocas tamaños inferiores a los aquí obtenidos.

Es también importante mencionar que ese tamaño de Nps fue substancialmente menor al que se obtuvo con respecto a las Nps de Ag, este comportamiento puede ser atribuido a que en general se ha mencionado que los tamaños de Nps promedio para Au siempre son menores en comparación a la Ag, cuando ambas son sintetizadas por síntesis eco-amigable dado que el oro es un elemento más noble y fácil de reducir. También se debe señalar que las Nps de Au, se bio-reducen en menor tiempo en comparación a las de plata empleado esta planta. Esto indica, que la velocidad de reducción, formación de núcleos y eficiencia de síntesis es claramente superior para el elemento Au que para la Ag, bajo las mismas condiciones experimentales impuestas. Estos resultados son

similares a los obtenidos en los trabajos de Huang y Col. [64] en donde se ha mencionado que el oro presenta un electro potencial menor para su bio-reducción en comparación al elemento plata.

Tabla 4.4. Resultados obtenidos para la síntesis de Nps bimetalicas Ag-Au.

Composición/ condiciones	Variación del extracto (% p/v)	Variación del precursor (mM)	Relación volumétrica	Forma de las partículas	Tamaño promedio	Tiempo de reacción
Bimetalicas plata-oro	1.6	12 AgNO ₃ 5 HAuCl ₄	1:1:0.5 (Extracto- sal de plata- sal de oro)	Esféricas	30 nm	3 min.
	2	12 AgNO ₃ 5 HAuCl ₄	1:1:0.5 (Extracto- sal de plata- sal de oro)	Esféricas (aglomeradas)	32 nm	5 min.

Finalmente, en la tabla 4.4 se presentan los datos derivados de la mezcla de las sales metálicas oro y plata. Se aprecia que se formaron Nps bimetalicas de un tamaño de 30 nm, como se observa para la misma composición se forman partículas monometálicas de Ag de 25 nm, lo que indica que existe una cubierta de átomos de oro sobre las de plata que puede ser equivalente a unos 5 nm de espesor, de igual forma las partículas cambian de carácter estructural ya que en las de plata se formaban encadenamientos, mientras que ahora se presentan Nps sin encadenar esto puede deberse al crecimiento de las mismas en donde el área superficial a recubrir es menor a medida que crecen las partículas debido a las adiciones de Au.

CAPÍTULO V. CONCLUSIONES

Mediante los estudios realizados de caracterización mediante Uv-vis, MEB, MET y DRX fue exitosamente comprobada la bioreducción de iones de plata y oro para obtener nanopartículas de metal de Ag, Au y Ag núcleo-Au coraza, mediante el extracto de Chacoclo.

Los estudios demostraron que la planta de Chacoclo presenta las sustancias orgánicas adecuadas para efectuar la bioreducción a una velocidad razonablemente rápida, concluyendo así que los principales compuestos orgánicos encargados de la reducción de las sales metálicas son los polifenoles presentes en la planta. Sin embargo, fue comprobado igualmente que esta planta presenta baja concentración de agentes estabilizantes permitiendo el crecimiento de las Nps a concentraciones elevadas de la sal metálica empleada.

Los estudios indicaron que controlando la relación sal – extracto se lograron obtener nanopartículas de plata y oro menores a 50 nm.

Los mejores resultados obtenidos para las Nps de Ag son cuando es utilizada una relación de sal – extracto de Chacoclo de 12 mM y 1.6% p/v de planta, mientras que las mejores condiciones para la obtención de Nps de oro fueron cuando se utiliza una concentración de 7 mM de sal y 2% p/v de planta.

En el caso de las nanopartículas bimetálicas, las condiciones estudiadas para su obtención fueron cuando se utiliza 12 mM de sal de plata y 5 mM de sal de oro, con una concentración del extracto de la planta a 1.6% p/v.

Al mismo tiempo y dada la carencia de agentes estabilizantes suficientes para la estabilización de las Nps, se observó que controlando la relación sal precursora-agente reductor (extracto) y el tiempo de reacción pueden obtenerse esferas con cavidades nanométricas.

Para el caso de la obtención de nanoestructuras de plata se observó que la variación de la sal precursora – extracto de la planta cambia la morfología de crecimiento de las Nps conllevando a la obtención de diversas formas de nanoestructuras las cuales se constituyen como un ensamble de nanoestructuras obtenido mediante métodos eco-amigables, de lo cual existe poco o nada en la literatura al respecto.

Se estudió el efecto de la temperatura, el cual no ayudó a la reducción de las nanopartículas, como el extracto de la planta chacoclo no tiene suficientes agentes estabilizantes, se crea un crecimiento no controlado y las partículas salen del rango nanométrico.

Se realizaron estudios de degradación de azul de metileno en esferas porosas con tamaños de 2 micras, en las cuales hubo descomposición completa del azul de metileno en un promedio de 3 a 4 horas, con ello se demuestra la eficiencia para la degradación de estas nanoestructuras.

CAPÍTULO VI. REFERENCIAS.

- [1] MITTAL A, CHISTI, YYBANERJEE U. Synthesis of metallic nanoparticles using plant extracts. *Biotechnology Advances*. 31 2,346-356,2013.
- [2] SHENY D S, MATHEW J and PHILIP D. Phytosynthesis of Au, Ag and Au–Ag bimetallic nanoparticles using aqueous extract and dried leaf of *Anacardium occidentale*. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 79 1,254-262,2011.
- [3] D. L. FELDHEIM C A F, EDS. *Metal Nanoparticles. Synthesis, Characterization and Applications*. Marcel Dekker Inc.,2003.
- [4] G. C. *Semiconductors and semimetals*. Academic Press. 71,2032,2011.
- [5] BRÉCHIGNAC CATHERINE L M. *Nanomaterials and Nanochemistry 2009*.
- [6] ZANELLA R. Metodologías para la síntesis de nanopartículas: Controlando forma y tamaño. *Revista Interdisciplinaria en Nanociencia y Nanotecnología*. 5,2012.
- [7] IRAVANI S. Green synthesis of metal nanoparticles using plants. *Green chemistry*. 13,2638-2650,2011.
- [8] ALI ME, HASHIM U, MUSTAFA S, CHE MAN Y B and ISLAM K N. Gold Nanoparticle Sensor for the Visual Detection of Pork Adulteration in Meatball Formulation. *Journal of Nanomaterials*. 2012,7,2012.
- [9] CAVALCANTE L S, SCZANCOSKI J C, VARELA J A, LONGO E, ANDR, #XE9, S J and ROUTH S K. Photoluminescence Properties of Nanocrystals. *Journal of Nanomaterials*. 2012,2,2012.
- [10] RIBEIRO A V. Propuestas para introducción de Nanociencia y Nanotecnología en escuelas pre universitarias. *Revista digital universitaria UNAM*. 14 3,2013.
- [11] QUINTILI M. Nanociencia y Nanotecnología... un mundo pequeño. *Cuadernos del Centro de Estudios en Diseño y Comunicación*. Ensayos.125-155,2012.
- [12] B.S. MURTY P S, BALDEV RAJ. *Textbook of Nanoscience and Nanotechnology*. 2013.
- [13] WANG W, LIAO S, ZHU Y, LIU M, ZHAO Q and FU Y. Recent Applications of Nanomaterials in Prosthodontics. *Journal of Nanomaterials*. 2015,11,2015.
- [14] KIM E S, AHN E H, DVIR T and KIM D H. Emerging nanotechnology approaches in tissue engineering and regenerative medicine. *Int J Nanomedicine*. 9 Suppl 1,1-5,2014.
- [15] SCHMID G. Clusters and colloids. *Active Metals*.339,2004.
- [16] TAYLOR R, COULOMBE S, OTANICAR T, PHELAN P, GUNAWAN A, LV W, ROSENGARTEN G, PRASHER R and TYAGI H. Small particles, big impacts: A review of the diverse applications of nanofluids. *Journal of Applied Physics*. 113 1, 11-30,2013.
- [17] KISS L B, SÖDERLUND J, NIKLASSON G A and GRANQVIST C G. New approach to the origin of lognormal size distributions of nanoparticles. *Nanotechnology*. 10 1,25,1999.
- [18] AGENCY U S E P. Classification of Nanomaterials, The Four Main Types of Intentionally Produced Nanomaterials [en línea]. Disponible en:
<<http://www.azonano.com/article.aspx?ArticleID=1872>> [20 de mayo 2007].
- [19] GUISEBIERS G, MEJIA-ROSALES S and LEONARD DEEPAK F. Nanomaterial Properties: Size and Shape Dependencies. *Journal of Nanomaterials*. 2012,1-2,2012.
- [20] A. M. SMITH S N. Semiconductor nanocrystals: Structure, properties and band gap engineering. *Accounts of chemical research*. 43,190-200,2010.

- [21] KELLY K L, CORONADO E, ZHAO L L and SCHATZ G C. The optical properties of metal nanoparticles: the influence of size, shape, and dielectric environment. *The Journal of Physical Chemistry B*. 107 3,668-677,2003.
- [22] RIPOLL A B. Generación de nanopartículas de estructura compleja por medios electrohidrodinámicos. 2006.
- [23] MOHANPURIA P, RANA N and YADAV S. Biosynthesis of nanoparticles: technological concepts and future applications. *Journal of Nanoparticle Research*. 10 3,507-517,2008.
- [24] GARDEA-TORRESDEY JL G E, PERALTA- VIDEA JR, PARSONS JG, TROIANI H. Alfalfa sprouts: a natural source for the synthesis of silver nanoparticles. *Langmuir*. 19,1357-1361,2003.
- [25] ARMENDARIZ V H I, PERALTA- VIDEA JR, JOSE-YACAMAN M, TROIANI H, SANTIAGO P, GARDEA- TORRESDEY JL. Size controlled gold nanoparticle formation by *Avena sativa* biomass: use of plants in nanobiotechnology *The journal of Nanoparticle Research*. 6,377-382,2004.
- [26] THANH N T K, MACLEAN N and MAHIDDINE S. Mechanisms of Nucleation and Growth of Nanoparticles in Solution. *Chem Rev*. 114 15,7610-7630,2014.
- [27] GIULIETTI M, SECKLER M M, DERENZO S, RÉ M I and CEKINSKI E. INDUSTRIAL CRYSTALLIZATION AND PRECIPITATION FROM SOLUTIONS: STATE OF THE TECHNIQUE. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*. 18,423-440,2001.
- [28] CAO G. Nanostructures and Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications. 2004.
- [29] SMITH W F and HASHEMI J. Fundamentos de la ciencia e ingeniería de materiales. 2006.
- [30] FREIXEDAS F G, BAUZÁ A C and SÖHNEL O. Cristalización en disolución: conceptos básicos. 2000.
- [31] GOSWAMI A, ARAVINDAN S and RAO P V. Fabrication of substrate supported bimetallic nanoparticles and their optical characterization through reflection spectra. *Superlattices and Microstructures*. 91,252-258,2016.
- [32] HARUTA M and DATÉ M. Advances in the catalysis of Au nanoparticles. *Applied Catalysis A: General*. 222 1-2,427-437,2001.
- [33] ZHANG Y, HUANG R, ZHU X, WANG L and WU C. Synthesis, properties, and optical applications of noble metal nanoparticle-biomolecule conjugates. *Chinese Science Bulletin*. 57 2,238-246,2012.
- [34] LEFF D V, OHARA P C, HEATH J R and GELBART W M. Thermodynamic Control of Gold Nanocrystal Size: Experiment and Theory. *The Journal of Physical Chemistry*. 99 18,7036-7041,1995.
- [35] KALLEL F, CHAARI F, BOUAZIZ F, BETTAIEB F, GHORBEL R and CHAABOUNI S E. Sorption and desorption characteristics for the removal of a toxic dye, methylene blue from aqueous solution by a low cost agricultural by-product. *Journal of Molecular Liquids*. 219,279-288,2016.
- [36] CORTAZAR-MARTÍNEZ A, GONZÁLEZ-RAMÍREZ C, CORONEL-OLIVARES C, ESCALANTE-LOZADA J, CASTRO-ROSAS J and VILLAGÓMEZ-IBARRA J. Biotecnología aplicada a la degradación de colorantes de la industria textil. *Universidad y ciencia*. 28,187-199,2012.
- [37] GRABOWSKA E, MARCHELEK M, KLIMCZUK T, TRYKOWSKI G and ZALESKA-MEDYNSKA A. Noble metal modified TiO₂ microspheres: Surface properties and photocatalytic activity under UV-vis and visible light. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 423,191-206,2016.

- [38] REDDY D A, CHOI J, LEE S and KIM T K. Controlled synthesis of heterostructured Ag@AgI/ZnS microspheres with enhanced photocatalytic activity and selective separation of methylene blue from mixture dyes. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 66,200-209,2016.
- [39] BAGHIZADEH A, RANJBAR S, GUPTA V K, ASIF M, POURSEYEDI S, KARIMI M J and MOHAMMADINEJAD R. Green synthesis of silver nanoparticles using seed extract of *Calendula officinalis* in liquid phase. *Journal of Molecular Liquids*. 207,159-163,2015.
- [40] EDISON T N J I, LEE Y R and SETHURAMAN M G. 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.
- [41] VERMA D K, HASAN S H and BANIK R M. Photo-catalyzed and phyto-mediated rapid green synthesis of silver nanoparticles using herbal extract of *Salvinia molesta* and its antimicrobial efficacy. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*. 155,51-59,2016.
- [42] TALIB A, KHAN M S, GEDDA G R and HUI-FEN W. Stabilization of gold nanoparticles using natural plant gel: A greener step towards biological applications. *Journal of Molecular Liquids*. 220,463-467,2016.
- [43] NAKKALA J R, MATA R and SADRAS S R. The antioxidant and catalytic activities of green synthesized gold nanoparticles from *Piper longum* fruit extract. *Process Safety and Environmental Protection*. 100,288-294,2016.
- [44] JI Y, YANG S, GUO S, SONG X, DING B and YANG Z. Bimetallic Ag/Au nanoparticles: A low temperature ripening strategy in aqueous solution. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 372 1–3,204-209,2010.
- [45] RAJU D, MENDAPARA R. and MEHTA U. Protein mediated synthesis of Au–Ag bimetallic nanoparticles. *Materials Letters*. 124 0,271-274,2014.
- [46] YU H and HE Y. Seed-assisted synthesis of dendritic Au–Ag bimetallic nanoparticles with chemiluminescence activity and their application in glucose detection. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 209,877-882,2015.
- [47] QUINTILI M. Nanociencia y Nanotecnología... un mundo pequeño. *Cuadernos del Centro de Estudios en Diseño y Comunicación. Ensayos*. 42,125-155,2012.
- [48] LÓPEZ C. G A, ACOSTA M., BARRIOS J. Cuantificación de flavonoides y esteroides en plantas medicinales de uso tradicional de Tabasco. *Gaceta de la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco*.2008.
- [49] REYES-CHILPA R, RIVERA J, OROPEZA M, MENDOZA P, AMEKRAZ B, JANKOWSKI C and CAMPOS M. Methanol extracts of *Hamelia patens* containing oxindole alkaloids relax KCl-induced contraction in rat myometrium. *Biol Pharm Bull*. 27 10,1617-20,2004.
- [50] HUBENTHAL F. 1.13 - Noble Metal Nanoparticles: Synthesis and Optical Properties A2 - Andrews, David L. *Comprehensive Nanoscience and Technology*.375-435,2011.
- [51] RAJESHKUMAR S, MALARKODI C, VANAJA M and ANNADURAI G. Anticancer and enhanced antimicrobial activity of biosynthesized silver nanoparticles against clinical pathogens. *Journal of Molecular Structure*. 1116,165-173,2016.
- [52] MOHAMMADI S, POURSEYEDI S and AMINI A. Green synthesis of silver nanoparticles with a long lasting stability using colloidal solution of cowpea seeds (*Vigna sp. L.*). *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 4 2,2023-2032,2016.

- [53] PADALIA H, MOTERIYA P and CHANDA S. Green synthesis of silver nanoparticles from marigold flower and its synergistic antimicrobial potential. *Arabian Journal of Chemistry*. 8 5,732-741,2015.
- [54] SADEGHI B, ROSTAMI A and MOMENI S S. 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.
- [55] ROSTAMI-VARTOONI A, NASROLLAHZADEH M and ALIZADEH M. Green synthesis of seashell supported silver nanoparticles using *Bunium persicum* seeds extract: Application of the particles for catalytic reduction of organic dyes. *Journal of Colloid and Interface Science*. 470,268-275,2016.
- [56] BATISTA R J, MAZZONI M S and CHACHAM H. First-principles investigation of electrochemical properties of gold nanoparticles. *Nanotechnology*. 21 6,065705,2010.
- [57] MOLDOVAN B, DAVID L, ACHIM M, CLICHICI S and FILIP G A. A green approach to phytomediated synthesis of silver nanoparticles using *Sambucus nigra* L. fruits extract and their antioxidant activity. *Journal of Molecular Liquids*. 221,271-278,2016.
- [58] RAVICHANDRAN V, VASANTHI S, SHALINI S, ALI SHAH S A and HARISH R. 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.
- [59] POOJARY M M, PASSAMONTI P and ADHIKARI A V. Green Synthesis of Silver and Gold Nanoparticles Using Root Bark Extract of *Mammea suriga*: Characterization, Process Optimization, and Their Antibacterial Activity. *BioNanoScience*. 6 2,110-120,2016.
- [60] SRIKAR S K, GIRI D D, PAL D B, MISHRA P K and UPADHYAY S N. Green Synthesis of Silver Nanoparticles: A Review. *Green and Sustainable Chemistry*. 6 01,34,2016.
- [61] YANG A, ZHANG J, LIANG S, YANG S and DING B. Monodisperse silver microspheres: A facile BSA template method. *Science China Technological Sciences*. 56 9,2250-2258,2013.
- [62] ASWATHY AROMAL S and PHILIP D. Green synthesis of gold nanoparticles using *Trigonella foenum-graecum* and its size-dependent catalytic activity. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 97,1-5,2012.
- [63] SONG J Y and KIM B S. Biological synthesis of bimetallic Au/Ag nanoparticles using Persimmon (*Diopyros kaki*) leaf extract. *Korean Journal of Chemical Engineering*. 25 4,808-811,2008.
- [64] HUANG J, LI Q, SUN D, LU Y, SU Y, YANG X, WANG H, WANG Y, SHAO W and HE N. Biosynthesis of silver and gold nanoparticles by novel sundried *Cinnamomum camphora* leaf. *Nanotechnology*. 18 10,105104,2007.