

UNIVERSIDAD DE SONORA

DIVISIÓN DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES
DEPARTAMENTO DE FÍSICA
POSGRADO EN NANOTECNOLOGÍA

Síntesis de Nanopartículas de Plata Asistida por Luz Solar

TESIS

Que para obtener el grado de

DOCTOR EN NANOTECNOLOGÍA

Presenta:

Francisco Félix Domínguez

Director:

Dr. Mario Enrique Alvarez Ramos

Co-director:

Dr. Roberto Carlos Carrillo Torres

Hermosillo, Sonora

Noviembre de 2020

Universidad de Sonora

Repositorio Institucional UNISON



"El saber de mis hijos
hará mi grandeza"



Excepto si se señala otra cosa, la licencia del ítem se describe como openAccess

VOTOS APROBATORIOS

DR. MARIO ENRIQUE ÁLVAREZ RAMOS

Coordinador de posgrado en Nanotecnología

Por medio de la presente, nos permitimos informarle que los miembros del Jurado designado para revisar la Tesis de Doctorado titulada: “**SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE PLATA ASISTIDA POR LUZ SOLAR**”, presentada por:

FRANCISCO FÉLIX DOMÍNGUEZ

La han revisado y cada uno de los integrantes da su VOTO APROBATORIO ya que cumple con los requisitos para la obtención de Título de Doctor en Nanotecnología.

_____ Fecha	_____ Dr. Mario Enrique Alvarez Ramos
_____ Fecha	_____ Dr. Roberto Carlos Carrillo Torres
_____ Fecha	_____ Dr. Ricardo Antonio Rodríguez Mijangos
_____ Fecha	_____ Dr. Jesús Armando Lucero Acuña
_____ Fecha	_____ Dr. Roberto Guzmán Zamudio (Externo)

DEDICATORIA

A mi esposa Alejandra y mi hijo Leonardo, que son los amores que me motivan.

A mis padres Arnoldo y Otilia, que por la educación que me dieron en casa y sus esfuerzos porque lograra una educación profesional.

AGRADECIMIENTOS

Al Dr. Mario Enrique Alvarez por la confianza depositada en mí, así como como por su guía y conocimientos brindados.

Al Dr. Roberto C. Carrillo por todo el apoyo, conocimientos y tantas horas de trabajo compartidas.

ÍNDICE

VOTOS APROBATORIOS.....	2
DEDICATORIA	3
AGRADECIMIENTOS	4
ÍNDICE.....	5
LISTA DE TABLAS.....	7
LISTA DE FIGURAS.....	8
RESUMEN	9
ABSTRACT	10
CAPÍTULO I	11
INTRODUCCIÓN.....	11
NANOCIENCIA Y NANOTECNOLOGÍA	11
NANOPARTÍCULAS METÁLICAS	12
<i>Nanopartículas de Plata</i>	15
MÉTODOS DE SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE PLATA.	16
<i>Métodos Físicos</i>	17
<i>Métodos Químicos.</i>	20
<i>Métodos Biogénicos</i>	24
CAPÍTULO II.....	27
SÍNTESIS FOTOQUÍMICA DE NANOPARTÍCULAS DE PLATA.....	27
SÍNTESIS ASISTIDA POR LUZ SOLAR.....	35
SÍNTESIS FITOQUÍMICA ASISTIDA POR LUZ SOLAR.....	36
HIPOTESIS.....	38
OBJETIVOS	38
OBJETIVO GENERAL.....	38
OBJETIVOS PARTICULARES	38
CAPÍTULO III	40
SECCIÓN EXPERIMENTAL	40

SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE PLATA ASISITIDA POR LUZ SOLAR EN PRESENCIA DE CITRATO DE SODIO	40
<i>Materiales</i>	40
<i>Preparación de las Muestras</i>	40
<i>Caracterización.....</i>	40
SÍNTESIS FITOQUÍMICA DE NANOPARTÍCULAS DE PLATA ASISTIDA POR LUZ SOLAR UTILIZANDO EXTRACTO ACUOSO DE SEMILLAS DE <i>ALBIZZIA LEBBECK</i> (L) BENTH.	41
<i>Materiales</i>	41
<i>Preparación del Extracto.....</i>	41
<i>Análisis Fitoquímico Cualitativo</i>	42
<i>Síntesis de Nanopartículas de Plata.....</i>	42
<i>Métodos de Caracterización</i>	42
CAPÍTULO IV.....	44
RESULTADOS.....	44
SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE PLATA ASISITIDA POR LUZ SOLAR EN PRESENCIA DE CITRATO DE SODIO	44
<i>Espectroscopia de Absorción Óptica.....</i>	44
<i>Microscopia Electrónica de Transmisión por Barrido.....</i>	49
<i>Resonancia Magnética Nuclear</i>	51
<i>Mecanismo de Reacción.....</i>	53
<i>Conclusiones Parciales.....</i>	57
SÍNTESIS FITOQUÍMICA DE NANOPARTÍCULAS DE PLATA ASISTIDA POR LUZ SOLAR UTILIZANDO EXTRATO ACUOSO DE SEMILLAS DE <i>ALBIZZIA LEBBECK</i> (L) BENTH.	58
<i>Análisis del Extracto.....</i>	58
<i>Efecto de la Concentración de los Precursores</i>	60
<i>Estabilidad Coloidal</i>	64
<i>Análisis Cinético.....</i>	66
<i>Comparación con las Nanopartículas de Plata Obtenidas por Fotorreducción Directa Utilizando Citrato de Sodio</i>	67
<i>Conclusiones Parciales.....</i>	69
CAPÍTULO V	70
CONCLUSIONES GLOBALES	70
RECOMENDACIONES Y TRABAJO FUTURO	70
REFERENCIAS	71
ANEXOS	89
ANEXO I.....	89
PRUEBAS FITOQUÍMICAS CUALITATIVAS.....	89
ANEXO II	91
ARTÍCULOS PRODUCIDOS.....	91

LISTA DE TABLAS

TABLA 1. COMPOSICIÓN DE LAS MEZCLAS USADAS PARA LA SÍNTESIS DE AGNPs.	40
TABLA 2. CONSTANTES DE VELOCIDAD PROMEDIO PARA NUCLEACIÓN (k_1) Y CRECIMIENTO (k_2) OBTENIDAS DEL AJUSTE DE LA EVOLUCIÓN TEMPORAL DE LAS BANDAS DE ABSORCIÓN DE 400 NM Y 610 NM, UTILIZANDO EL MODELO FW.	48
TABLA 3. RESULTADOS DEL TAMIZAJE FITOQUÍMICO CUALITATIVO DEL EXTRACTO ALS.	58

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1. SECCIÓN EFICAZ DE EXTINCIÓN (Σ_{EXT}) PARA NANOPARTÍCULAS METÁLICAS DE 10 NM EN AIRE. [TOMADO DE GARCIA2011].....	13
FIGURA 2. MÉTODOS DE SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS.....	17
FIGURA 3. MECANISMOS PARA LA FOTOOXIDACIÓN DEL CITRATO [TRALL2013].....	29
FIGURA 4. ESPECTROS DE ABSORCIÓN ÓPTICA DE LAS AGNPS OBTENIDAS, CORRESPONDIENTES A LA (A) MUESTRA A, (B) MUESTRA B Y (C) MUESTRA C, VARIANDO EL TIEMPO DE EXPOSICIÓN A LA LUZ SOLAR. 45	45
FIGURA 5. EVOLUCIÓN TEMPORAL DE LA ABSORBANCIA A 400 NM (A) Y 610 NM (B) PARA CADA UNA DE LAS MUESTRAS, Y SU AJUSTE CON EL MODELO FW (LÍNEA SOLIDA)	47
FIGURA 6. MICROGRAFÍAS ELECTRÓNICAS DE AGNPS OBTENIDAS A DIFERENTES TIEMPOS DE EXPOSICIÓN A LA LUZ SOLAR. LA BARRA DE ESCALA REPRESENTA 50 NM PARA LAS MUESTRAS A Y B, Y 100 NM PARA LA MUESTRA C.	49
FIGURA 7. HISTOGRAMAS DE DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑO DE AGNPS OBTENIDAS A DIFERENTES TIEMPOS DE ILUMINACIÓN.....	50
FIGURA 8. ESPECTRO ^1H RMN DE LAS SOLUCIONES ESTUDIADAS: CITRATO DE SODIO (ANTES Y DESPUÉS DE SER EXPUESTAS A LA LUZ SOLAR) Y LA MEZCLA DE CITRATO DE SODIO Y NITRATO DE PLATA DESPUÉS DE 60 MIN DE ILUMINACIÓN.....	53
FIGURA 9. ESPECTROS DE FT-IR DE MUESTRAS LIOFILIZADAS DE EXTRACTO ALS Y NANOPARTÍCULAS DE PLATA.....	59
FIGURA 10. ESPECTROS DE ABSORCIÓN ÓPTICA DE LAS AGNPS SINTETIZADAS (A-E) Y EXPERIMENTOS CONTROL (F).....	61
FIGURA 11. IMÁGENES STEM Y DISTRIBUCIONES DE TAMAÑO DE AGNPS SINTETIZADAS CON EXTRACTO ALS AL 0.1% Y 1.0%, VARIANDO LA CONCENTRACIÓN DE PLATA.....	63
FIGURA 12. AGNPS DEPOSITADAS SOBRE SILICIO Y SU ESPECTRO EDS (A). MAPAS DE DISTRIBUCIÓN ELEMENTAL DE CÚMULOS DE AGNPS DEPOSITADOS EN SILICIO (B).	64
FIGURA 13. ANÁLISIS DE ESTABILIDAD COLOIDAL A DIFERENTES FUERZAS IÓNICAS (GRAFICAS SUPERIORES) Y DIFERENTES VALORES DE PH (GRÁFICAS INFERIORES) Y SUS CORRESPONDIENTES ESPECTROS DE ABSORCIÓN ÓPTICA.	65
FIGURA 14. CINÉTICA DE FORMACIÓN DE AGNPS USANDO UNA MEZCLA DE 1.0% DE EXTRACTO ALS Y 0.25 MM AgNO_3 DESDE 0 A 120 MIN EN DIFERENTES INTERVALOS DE TIEMPO (A). EVOLUCIÓN TEMPORAL DE LA ABSORBANCIA A 420 NM GRAFICADA CONTRA EL TIEMPO DE REACCIÓN, LA LÍNEA ROJA REPRESENTA EL AJUSTE DE LOS DATOS EXPERIMENTALES USANDO LA ECUACIÓN 2 (B).	66
FIGURA 15. ESPECTROS DE ABSORCIÓN ÓPTICA (IZQUIERDA) Y SUS CORRESPONDIENTES MICROGRAFÍAS STEM (DERECHA) DE LA SÍNTESIS COMPARATIVA USANDO EXTRACTO, CITRATO Y SU COMBINACIÓN. LA BARRA DE ESCALA CORRESPONDE A 50 NM.	68

RESUMEN

En este trabajo de tesis se presenta la síntesis de nanopartículas de plata por el método de fotorreducción en solución acuosa usando luz solar como detonante de la reacción. Dos aproximaciones a la técnica solar fueron llevadas a cabo usando, primeramente, citrato de sodio como agente reductor/estabilizante y, en segundo lugar, un extracto vegetal como fuente de biomoléculas haciendo las veces de reductor y estabilizante en la formación de las nanopartículas de plata por fotorreducción de AgNO_3 , en ambos casos. En una y otra aproximación se evalúan los efectos de diferentes proporciones de precursores y el tiempo de iluminación sobre las propiedades ópticas de las nanopartículas, así como en el tamaño y la morfología. Además, se proponen los posibles mecanismos de reacción para cada caso. Cabe señalar la importancia del trabajo realizado y la interpretación de los procesos que en este se mencionan, ganando así un mayor conocimiento y comprensión de estos que resulta en un mejor control sobre la formación y crecimiento de las nanopartículas de plata mediante la técnica fotoquímica.

En el capítulo I se abordan algunas generalidades sobre las nanopartículas de plata, así como una descripción breve de los métodos de síntesis más comunes utilizados para su obtención. Adicionalmente, en el capítulo II se presenta el material relacionado a la síntesis fotoquímica, además de que se abordan algunos antecedentes relacionados a la síntesis de nanopartículas de plata mediante el uso de esta técnica. Posteriormente, el capítulo III describe la metodología experimental utilizada en el proyecto. Los principales resultados obtenidos, así como su discusión, son presentados en el capítulo IV. Finalmente, las conclusiones generales del proyecto, así como las perspectivas a futuro de esta línea de investigación se presentan en el capítulo V.

ABSTRACT

This thesis work presents the synthesis of silver nanoparticles by the photoreduction method in aqueous solution using sunlight as a reaction trigger. Two approaches to the solar technique were carried out using, firstly, sodium citrate as a reducing/capping agent and, secondly, a plant extract as a source of biomolecules acting as a reducer and stabilizer in the formation of silver nanoparticles by photoreduction of AgNO_3 , in both cases. In both approaches, the effects of different proportions of precursors and the illumination time on the optical properties of the nanoparticles, as well as on the size and morphology, are evaluated. Moreover, the possible reaction mechanisms are proposed for each case. It should be noted the importance of the realized work and the interpretation of the mentioned processes, thus gaining a further knowledge and understanding that results in a better control over the formation and growth of silver nanoparticles through the photochemical technique.

Chapter I addresses some generalities about silver nanoparticles, as well as a brief description of the most common synthesis methods used to obtain them. Additionally, in chapter II the material related to photochemical synthesis is presented, in addition to some background related to the synthesis of silver nanoparticles through the use of this technique. Subsequently, chapter III describes the experimental methodology used in the project. The main results obtained, as well as their discussion, are presented in chapter IV. Finally, the general conclusions of the project, as well as the future perspectives of this line of research are presented in chapter V.

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN

NANOCIENCIA Y NANOTECNOLOGÍA

La nanociencia y la nanotecnología conforman un campo multidisciplinario que involucra diferentes ramas de la ciencia. Su área de estudio es muy diversa y básicamente se enfoca en la síntesis, caracterización y aplicación de materiales y dispositivos con al menos una dimensión menor a los 100 nm. Los materiales a nanoescala son difíciles de imaginar en perspectiva, puesto que 1 nm representa una mil millonésima (1×10^{-9}) parte de un metro. Debido a su pequeño tamaño y alta relación superficie-volumen, las propiedades físicas y químicas de materiales nanoestructurados son diferentes comparadas a los materiales volumétricos [Zhang y Noguez 2008]. Por esta razón, los nanomateriales son de especial interés en una gran variedad de aplicaciones tales como optoelectrónicas, fotónicas, catalíticas, médicas, entre otras [Ozbay 2006, Zhang y Noguez 2008, Pillai *et al.* 2007, Awazu *et al.* 2008, McFarland y Van Duyne 2003, Jiang *et al.* 2005, Hodes 2007].

El término nanotecnología, acuñado por el científico japonés Norio Taniguchi, fue utilizado por primera vez en 1974 en la charla “On the basic concept of nanotechnology” donde predijo que para finales de la década de 1980 las técnicas habrían evolucionado de tal manera que sería posible lograr precisiones dimensionales de hasta 100 nm [Taniguchi 1974, Whatmore 2006]. Sin embargo, como padre de la nanotecnología se reconoce al científico estadounidense Richard P. Feynman por haber concebido la posibilidad de desarrollar procesos para controlar el ordenamiento individual de los átomos y moléculas durante su charla “There is a plenty room at the bottom” [Feynman 1959].

Desde la antigüedad los materiales a escala manométrica han sido utilizados de manera empírica. Entre los vestigios del uso de nanomateriales más conocidos, sin duda alguna, está la famosa copa de Licurgo (Roma, 400 d. C.), la cual contiene nanopartículas de oro [Freestone *et al.* 2007]. Además, la presencia de partículas metálicas también se ha reportado en vidrios coloreados que datan de la edad de bronce hasta la edad media

[Colomban 2010]. También, otras civilizaciones antiguas como los mayas desarrollaron pinturas azules mediante el uso de nanopartículas metálicas (mNP) [García 2011].

NANOPARTÍCULAS METÁLICAS

Los metales nobles, como es bien sabido presentan una alta estabilidad química y no sufren oxidación o corrosión fácilmente. Asimismo, las nanopartículas de metales nobles exhiben propiedades físicas, químicas y biológicas, que son intrínsecas a su tamaño nanométrico, haciéndolas de especial interés científico [El-Sayed 2001]. Uno de los fenómenos más interesantes que presentan las nanopartículas de metales nobles es el fenómeno conocido como resonancia del plasmón de superficie localizado (RPSL), el cual es descrito como una oscilación colectiva de los electrones de la banda de conducción, restringidos en un pequeño volumen metálico, cuando estos interactúan con el campo eléctrico de la luz a frecuencias específicas [García 2011]. Para que este fenómeno ocurra es necesario que la partícula sea de un tamaño mucho menor que la longitud de onda de la luz incidente. Lo que hace que la RPSL sea única es la sección eficaz de extinción (σ_{ext}), la cual es la suma de la sección eficaz de absorción (σ_{abs}) y de dispersión (σ_{dis}), que resulta ser un tanto mayor que la sección geométrica de la partícula. Esto se debe a la interacción entre el campo eléctrico de la luz y el campo eléctrico generado por la oscilación de los electrones en la partícula metálica que por estar prácticamente libres generan un campo eléctrico no solo dentro, sino también, fuera de la partícula. Es importante hacer notar que la intensidad de la luz que se propaga a través de un medio depende exponencialmente de la sección eficaz de extinción de acuerdo con la siguiente expresión:

$$I_x = I_0 e^{-\sigma_{ext} C x} \quad (1)$$

donde I_x y I_0 son las intensidades de luz transmitida e incidente, C es la concentración, x es la longitud atravesada por la luz en el medio y σ_{ext} la sección eficaz de extinción. En la figura 1 se presentan las σ_{ext} de varios metales para un tamaño de partícula de 10 nm, donde se puede apreciar que el oro y la plata son de los más importantes en este sentido, puesto que el primero es el más estable y esta última la que mayor valor presenta (observar que su σ_{ext} está dividido 20 veces) [García 2011].

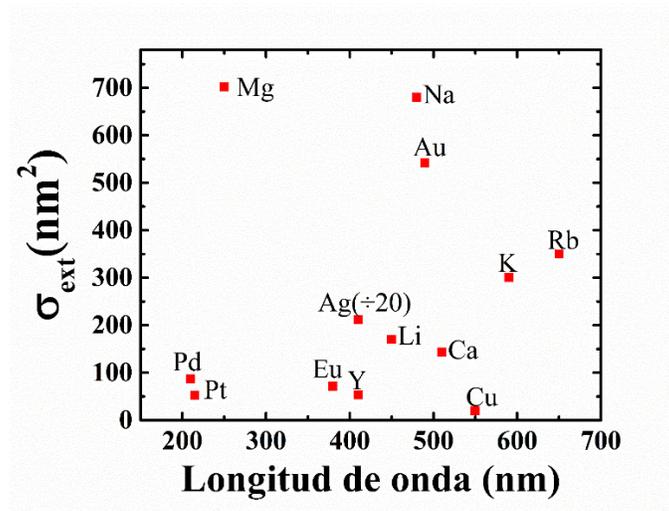


Figura 1. Sección eficaz de extinción (σ_{ext}) para nanopartículas metálicas de 10 nm en aire.
[Tomado de Garcia 2011]

La teoría que explica este comportamiento fue desarrollada por Guztav Mie, la cual es una solución a las ecuaciones de Maxwell que describen la dispersión y la absorción de la luz por partículas esféricas de algún tamaño [Mie 1908]. Asumiendo que el campo eléctrico generado por una partícula esférica sobre la que se incide un haz de luz no afecta al resto de estas, la teoría de Mie provee la solución exacta resultando en las siguientes secciones eficaces de extinción, dispersión y absorción:

$$\sigma_{ext} = \frac{2\pi}{|k|^2} \sum_{L=1}^{\infty} (2L + 1) [Re(a_L + b_L)] \quad (2)$$

$$\sigma_{disp} = \frac{2\pi}{|k|^2} \sum_{L=1}^{\infty} (2L + 1) (|a_L|^2 + |b_L|^2) \quad (3)$$

$$\sigma_{abs} = \sigma_{ext} - \sigma_{disp} \quad (4)$$

siendo k el vector de onda de la luz en el medio dieléctrico, R es el radio de partícula y L son los números enteros que representan el dipolo, cuadrupolos y multipolos más grandes de la dispersión. a_L y b_L son los parámetros siguientes, compuestos de las funciones de Riccati-Bessel ψ_L y χ_L :

$$a_L = \frac{m\psi_L(mx)\psi'_L(x) - \psi'_L(mx)\psi_L(x)}{m\psi_L(mx)X'_L(x) - \psi'_L(mx)X_L(x)} \quad (5)$$

$$b_L = \frac{\psi_L(mx)\psi'_L(x) - m\psi'_L(mx)\psi_L}{\psi_L(mx)X'_L(x) - m\psi'_L(mx)X_L(x)} \quad (6)$$

donde $x = |k| \cdot R$, $m = n/n_m$ siendo n y n_m los índices de refracción del metal y del medio.

Las propiedades ópticas de mNPs dependen, en gran medida, de su tamaño y forma, además de otros parámetros [González y Noguez 2007]. El tamaño de las mNPs tiene un gran efecto en la RPSL [García 2011] señala que, aunque, en realidad existen diferentes mecanismos induciendo la dependencia del tamaño, un rango de tamaños es el predominante. En ese sentido, como enfoque general se distinguen dos regímenes de tamaño correspondientes a partículas de tamaño mucho menor que la longitud de onda y grandes de tamaño más cercano a la longitud de onda.

En el régimen de mNPs más pequeñas, a medida que aumenta el tamaño de partícula la fracción de electrones en la capa cercana a la superficie disminuye y, por lo tanto, el amortiguamiento total (fuerza restauradora) se reduce. Por lo tanto, el amortiguamiento de la superficie resulta proporcional a la velocidad de los electrones de conducción (velocidad de Fermi) en el metal e inversamente proporcional al radio de las partículas. Al igual que la resonancia de un oscilador lineal reduce su intensidad y aumenta el ancho con la constante del amortiguamiento, mientras que el efecto sobre la frecuencia de resonancia es muy limitado (un ligero cambio hacia frecuencias más pequeñas, es decir, longitudes de onda más grandes). Las mNPs en el régimen de tamaño cercano a la longitud de onda de la luz ya no se describen mediante un dipolo y se requieren más términos multipolares [García 2011].

Noguez estudió la importancia del proceso de absorción y dispersión en función del tamaño de partícula para partículas esféricas utilizando la teoría de Mie [Noguez 2005]. Encontraron que para partículas con diámetros menores a 40 nm que la partícula,

principalmente, absorbe energía. Por otro lado, los efectos de dispersión son predominantes para partículas de 100 nm y mayores.

En el caso de partículas esféricas pequeñas, la teoría de Mie muestra que la absorción de luz está dada por una sola banda RPSL asociada con el desplazamiento homogéneo de las cargas y que produce una distribución de carga dipolar en la superficie [**García 2011**]. Estas cargas oscilan colectivamente dando lugar a una resonancia adecuada, que está determinada únicamente por la forma de las nanopartículas. A medida que la partícula se vuelve menos simétrica, la distribución de carga inducida en la superficie puede resultar no solo en modos dipolares con diferentes frecuencias de resonancia. Por ejemplo, la nube electrónica inducida en NP cúbicas no se distribuye de manera homogénea en la superficie, de modo que se inducen distribuciones de carga multipolares adicionales [**González y Noguez 2007**].

Nanopartículas de Plata

Las nanopartículas de plata (AgNPs) presentan propiedades físicas, químicas y biológicas interesantes, desde el punto de vista de su aplicación práctica, las cuales son dependientes de su tamaño y forma, como se mencionó anteriormente. Además de su alta sección eficaz de extinción, las AgNPs destacan por su gran versatilidad en todos los sentidos, tanto en sus métodos de síntesis, morfologías, propiedades y aplicaciones, siendo aplicables en optoelectrónica, fotónica, catálisis, nanomedicina, ecotecnologías, entre otras [**Jeong et al. 2015, Wang y Asher 2001, Jiang 2005, Lee y Jun 2019, Walshe et al. 2019**].

Se pueden obtener AgNPs de formas tan diversas como esféricas, prismas triangulares y hexagonales, decaedros, pirámides, varillas, alambres entre otras [**Shenashen et al. 2014**]. La morfología de las AgNPs depende principalmente de los parámetros de síntesis, como lo son el método, la temperatura, el estabilizante, el flujo del material de crecimiento, la presencia de un sustrato, entre otros [**Singh et al. 2020, Lee et al. 2010, Borase et al. 2014**].

Las AgNPs han demostrado tener propiedades únicas y significativamente modificadas, comparadas con su contraparte volumétrica. Una de las propiedades dependientes del

tamaño es su actividad biocida, ya que a mayor superficie de contacto esta actividad se ve mejorada [Morones *et al.* 2005]. Esta propiedad ha sido aplicada en tratamiento de heridas, esterilización, saneamiento de alimentos, textiles antibacterianos y, más recientemente, liberación de fármacos [Franci *et al.* 2015]. El fenómeno RPSL presente en AgNPs también es estudiado con la finalidad de obtener materiales con propiedades mejoradas. Tal es el caso, de celdas solares donde las nanopartículas de plata son usadas como trampas de luz plasmónicas incrementando así la eficiencia de éstas [Pilai *et al.* 2007]. Otra propiedad dependiente del RPSL, es el aumento de temperatura cuando se encuentra en estado excitado y que puede ser aplicado en calentamiento, como en colectores térmicos solares o destrucción térmica de tumores [Stamplecoskie 2015, Asmussen and Vallo 2018, Behnam *et al.* 2018].

MÉTODOS DE SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE PLATA.

El primer estudio respecto a la síntesis de partículas metálicas fue llevado a cabo por Michel Faraday, en el siglo XIX, quien preparó y estudió las propiedades ópticas de coloides de oro y otros metales como la plata, que a la postre serían llamadas nanopartículas. El método implementado por Faraday fue la rápida reducción a temperatura ambiente de tetracloroaurato de sodio (NaAuCl_4) con una solución de fósforo en disulfuro de carbono, dando lugar a una solución de color rojo rubí característica de los coloides de oro [Edwards y Thomas 2007]. Por otro lado, el trabajo de Guztav Mie de 1908 representa el primer estudio teórico riguroso de las propiedades ópticas de las partículas metálicas esféricas, en el que resolviendo las ecuaciones de Maxwell desarrolló la teoría para la absorción y dispersión de luz de pequeñas partículas metálicas y que aún se aplica en nuestros días [Feldheim y Foss 2001].

Durante el transcurso del siglo XX distintos métodos de síntesis fueron desarrollados y/o modificados, los cuales pueden ser clasificados en tres categorías generales dependiendo de la ciencia que da origen a la técnica: métodos químicos, físicos y biogénicos. [Virkyute and Varma 2012, Annu *et al.* 2018]. Algunos de estos métodos se agrupan en el diagrama mostrado en la figura 2.

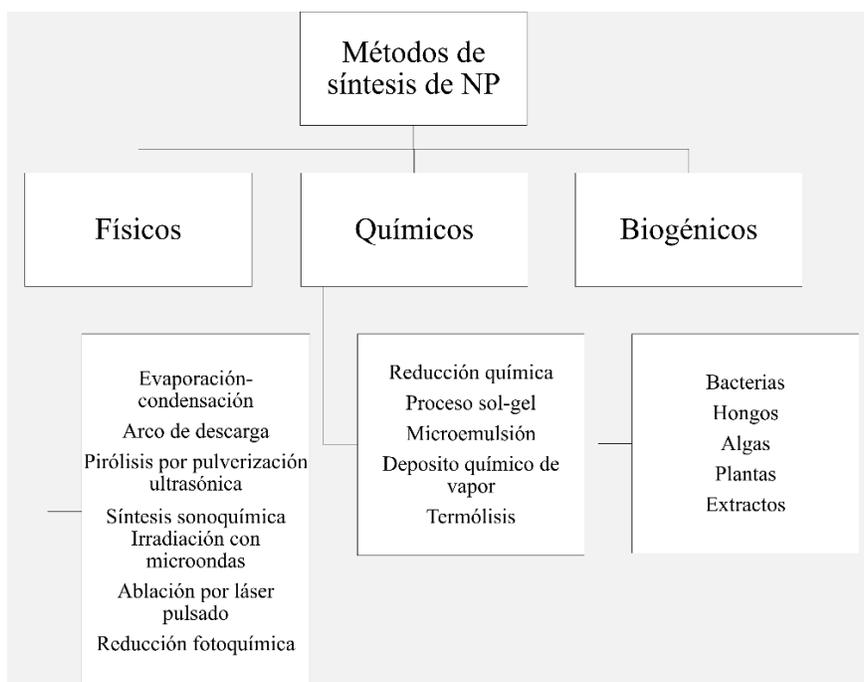


Figura 2. Métodos de síntesis de nanopartículas.

Métodos Físicos

Los principales métodos de síntesis de AgNPs por métodos físicos son, generalmente, procesos “top down”, es decir, consisten en la subdivisión de los materiales volumétricos hasta alcanzar la escala nanométrica [Pacioni *et al.* 2015]. Sin embargo, la mayoría de estos métodos son más complejos que esta descripción y, generalmente, requieren equipo sofisticado y condiciones especiales como altas temperaturas, vacío, atmósferas inertes, láseres de alta energía o ultrasonido. Entre los métodos físicos más comunes se encuentran la evaporación térmica, litografía, pirólisis por pulverización ultrasónica, ultrasonicación, radiólisis, irradiación con microondas, ablación láser, fotorreducción, entre otros [Iravani 2018].

Uno de los procesos físicos más recurridos para la síntesis de AgNPs es el método de evaporación-condensación [Abou El-Nour *et al.* 2010]. Esta técnica se puede llevar a cabo en hornos o mediante ablación láser, ya sea a presión atmosférica o en vacío, donde un recipiente centrado contiene el material para ser vaporizado y es arrastrado en un flujo de

gas portador. A medida que la mezcla de vapor y gas portador fluye, ésta se enfría y da lugar a la formación y crecimiento de nanopartículas [Singh *et al.* 2002]. La generación de AgNPs por este método es muy sencilla y se llega a tener un buen control sobre la formación de partículas mediante una tasa de evaporación controlada y el ajuste de la distancia entre el sustrato y el evaporador [Rao *et al.* 2000]. Sin embargo, a pesar de ello presenta algunas desventajas debido al espacio ocupado por los hornos requeridos, el gran consumo de energía, y el tiempo requerido para lograr la estabilidad térmica, así como el costo de equipos laser [Abou El-Nour *et al.* 2010].

El método de descarga de arco en solución es un método atractivo debido a la simplicidad del aparato, es económico y con un bajo nivel de impurezas y solo necesita de una fuente de poder de alta corriente directa, un amperímetro y un reactor incluyendo el cátodo y el ánodo [Zhang *et al.* 2016, Ashkarran *et al.* 2009]. Además, por ser un método rentable y efectivo en la producción de nanopartículas es altamente escalable.

En el método de pirólisis por pulverización ultrasónica un precursor metálico es atomizado mediante una boquilla ultrasónica, esta técnica es utilizada para la síntesis de nanomateriales como películas delgadas o en forma de nanopartículas. En esta técnica la temperatura de pirólisis es el parámetro más importante para el control del tamaño y forma de partícula; también, parámetros como la concentración del precursor metálico, el flujo de gas y la frecuencia del ultrasonido son importantes durante el proceso de síntesis. Este método por su rentabilidad, escalabilidad, la manera de sintetizar nanomateriales en forma de polvos o películas es una alternativa importante al depósito de vapor químico [Emil Kaya *et al.* 2020].

El método sonoquímico es un proceso que no requiere del uso de altas temperaturas, altas presiones, ni largos tiempos de reacción para la síntesis de nanopartículas metálicas en solución. Dentro de los efectos más notables durante la síntesis se tiene el aumento de la velocidad de reacción como consecuencia de la cavitación acústica (formación, crecimiento y colapso implosivo de burbujas) [Xu *et al.* 2013]. Dicho fenómeno crea “puntos calientes” en el microambiente por medio de una elevación de la temperatura de hasta 5000

K y una presión de hasta 1800 atm [Salkar *et al.* 1999]. Además, los efectos más notables de la cavitación acústica pueden ser categorizados como sonoquímica primaria (química de la fase gaseosa ocurriendo en burbujas colapsando), secundaria (química de la fase disuelta ocurriendo fuera de las burbujas) y efectos físicos causados por ondas de choque producto del colapso de las burbujas [Xu *et al.* 2013]. Este tipo de métodos tienen la ventaja de poder limitar el uso de reactivos, un costo de equipos no tan alto y un bajo consumo de energía.

Las técnicas de microondas se basan en el fenómeno de interacción de las moléculas polares (por ejemplo, H₂O) con en el rango de frecuencias de 300 MHz a 300 GHz, tratando de reorientarse con el campo eléctrico alternante y liberando energía en forma de calor [Tsuji *et al.* 2005]. La irradiación con microondas de soluciones etanólicas de nitrato de plata en presencia de PVP como estabilizante produce nanoestructuras estables, de tamaño pequeño y distribución uniforme [Pal *et al.* 2009]. Además, a diferencia del tratamiento general por calentamiento, la irradiación con microondas ofrece un calentamiento homogéneo en la solución y una nucleación uniforme, dando como resultado la formación de nanopartículas monodispersas y un tiempo de reacción disminuido [Pal *et al.* 2014].

La ablación por láser pulsado es un método novedoso que consiste en la pulverización de un objetivo metálico sumergido en un líquido, sobre el cual se hace incidir un láser pulsado de alta potencia. Esta síntesis ocurre en la interfase sólido/líquido y produce nanopartículas de alta pureza, resolviendo el problema de contaminación por residuos de agentes reductores. La distribución de tamaños de nanopartículas sintetizadas por este método tiende a ser ancha debido a coalescencia; no obstante, la adición de estabilizantes produce partículas pequeñas y con distribución de tamaños más estrechas [Sakamoto *et al.* 2009, Hahn 2008].

La síntesis fotoquímica es un proceso muy atractivo debido a sus características y ventajas como una alta resolución espacial, selectividad y control de la reacción, así como una gran versatilidad [Sakamoto y Majima 2010]. Este tipo de síntesis se lleva a cabo mediante

procesos de fotorreducción de iones metálicos en distintos medios como resultado de la irradiación con diversas longitudes de onda, ya sea proveniente de radiación ionizante [Ershov *et al.* 1993, Sheng 2007], láseres [Redmond *et al.* 2007, Wu *et al.* 2008, Abid *et al.* 2002, Narayan *et al.* 2003, Courrol *et al.* 2007, González-Rubio *et al.* 2015], lámparas [Yonesawa *et al.* 1987, Sato *et al.* 1997, Henglein 1998, Murakoshi *et al.* 2002, Sudeep y Kamat 2005, Pietrobon *et al.* 2008, Sato-Berru *et al.* 2009, Nguyen *et al.* 2020], LEDs [Courrol *et al.* 2007, Sato-Berru *et al.* 2018, Ivanova-Tolpintseva *et al.* 2019, Mota *et al.* 2020]. Esta es una técnica muy versátil que permite fabricar AgNPs en diversos medios incluyendo emulsión, películas poliméricas, micelas de tensioactivos, vidrios y soluciones acuosas, principalmente [Sakamoto *et al.* 2009, Irvani 2018]. Este tema será abordado más ampliamente en el capítulo II.

Métodos Químicos.

Los métodos químicos son de los más comúnmente utilizados en la síntesis de nanopartículas y son relativamente más sencillos que los métodos físicos. Estos métodos se basan en la formación de las nanopartículas átomo a átomo, a partir de la transformación de una especie química como precursor metálico a su forma metálica por medio de la acción de un agente reductor. Las síntesis químicas, por lo general, requieren del uso agentes reductores actuando sobre precursores metálicos, principalmente, en forma de sales metálicas. Entre las técnicas químicas más comunes se encuentra la reducción química en solución, microemulsión, depósito de vapor químico, termólisis, entre otros. La principal ventaja de los métodos químicos para la síntesis de nanopartículas metálicas es que permite la producción de NP con tamaño, dimensión, composición y estructura definida que podrían ser utilizadas en muchas áreas de investigación tales como nanomedicina, catálisis, almacenamiento de datos, sensores, etc.

La síntesis de AgNPs por reducción química en solución, tanto en disolventes orgánicos como acuosos, puede ser considerada la mejor de las metodologías debido a su rentabilidad, disponibilidad de reactivos químicos y una gran variabilidad de técnicas produciendo nanopartículas con un buen control de tamaño y formas [Raza *et al.* 2016]. De manera

general, estas metodologías están basadas en la reducción de iones metálicos (precursor metálico) en solución mediante la acción de agentes reductores, tales como acetona, taninos, hidroxilamina, ácido oxálico, monóxido de carbono, acetileno, alcoholes, aminas, borohidruros, ácido ascórbico, ácido cítrico, así como sus sales, entre otros, para formar átomos metálicos [Rao *et al.* 2000, Sasidharan *et al.* 2019]. Este último es uno de los más conocidos y fue implementado por Turkevich para oro [Turkevich *et al.* 1951]. Debido a que las partículas preparadas en solución tienden a aglomerarse se hace necesario el uso de agentes protectores que estabilicen y mantengan dispersas en suspensión a las partículas recién formadas [Henglein y Giersig 1999]. Estos estabilizantes pueden ser adsorbidos o enlazados a la superficie de las nanopartículas y comprenden a varios tipos de moléculas con grupos funcionales como tioles, aminas, carboxilos y alcoholes; así también como polímeros como polivinil alcohol (PVA), polivinilpirrolidona (PVP), polietilenglicol (PEG), ácido polimetacrílico (PMA) y polimetilmetacrilato (PMMA) [Iravani 2018]. Mediante este tipo de síntesis es posible, hasta cierto punto, controlar la morfología y tamaño, y en consecuencia sus propiedades controlando parámetros experimentales tales como, precursor utilizado, concentración, agentes reductores, estabilizante, pH y también temperatura [Feldheim y Foss 2001].

Otra de las técnicas mayormente conocidas es una variante del método de Turkevich para la obtención de nanopartículas de oro, desarrollado por Lee-Meisel usando nitrato de plata y citrato de sodio en solución acuosa y llevado a ebullición por una hora [Lee y Meisel 1982]. Desafortunadamente, esta técnica produce AgNPs polidispersas, con tamaños que van desde los 20 nm hasta los 200 nm y un amplio rango de formas en una sola reacción [Wan *et al.* 2013].

Una de las primeras técnicas descritas y también, de las más socorridas, es el método de Creighton que generalmente produce nanopartículas de alrededor de 10 nm [Creighton *et al.* 1979]. Este método consiste en uso de NaBH_4 como reductor de los iones Ag^+ en presencia de citrato de sodio como estabilizante. Sin embargo, presenta la particularidad de que su disolución debe ser preparada al momento y mantenida a bajas temperaturas (en baño con hielo) para evitar su descomposición antes de la reacción.

Un método interesante en el que se producen AgNPs con forma de nanoprismas poligonales está basado en la reducción por ebullición de una solución de AgNO_3 en dimetilformamida (DMF) con PVP como estabilizante [**Pastoriza-Santos y Liz-Marzan 2002**]. En este caso la dimetilformamida no solo se emplea como el medio dispersante, sino también como el agente reductor.

El uso de carbohidratos en la síntesis de AgNPs ha sido reportado por muchos grupos de investigadores [**Panigrahi et al. 2004, Vigneshwaran et al. 2006, Darroudi et al. 2016, Ashadi et al. 2017**]. Panigrahi *et al* reportaron la síntesis de nanopartículas esféricas en solución con tamaños aproximados de 1 nm, 3 nm, 10 nm y 20 nm, para mNP de oro, platino, plata y paladio, respectivamente, mediante su reducción por diferentes carbohidratos. También, encontraron que la fructosa había sido la más adecuada para la síntesis de nanopartículas esféricas más pequeñas y permanecían estables por meses [**Panigrahi et al. 2004**]. Sin duda, aunque esta técnica no sea considerada una metodología biogénica, sí se considera como una síntesis verde.

La síntesis de AgNPs también ha sido llevada a cabo exitosamente usando el método de sol-gel, mediante el recocido. Para generar AgNPs mediante sol-gel es necesario llevar a cabo una serie de pasos que van desde el mezclado, gelificación, envejecimiento, secado y sinterizado. Esta técnica involucra una reacción química compleja debido a la presencia de diversos intermediarios en el proceso. En un inicio, los geles preparados conteniendo AgNO_3 son “envejecidos” hasta una completa policondensación y luego de ser secados, son sometidos a tratamiento térmico (600°) por varias horas [**Ahlawat et al. 2014**].

También han sido desarrollados métodos de síntesis de AgNPs mediante el uso de micelas o micelas inversas. En comparación con la síntesis en solución, en este caso la reacción ocurre en el interior del núcleo de la micela. Estas estructuras son ensamblajes supramoleculares de moléculas anfifílicas (surfactantes) y pueden hacer las veces de nanoreactores toda vez que en su interior contengan los precursores mediante los que se lleve a cabo el proceso de reducción de iones Ag^+ para formar nanopartículas. Este método

permite la síntesis de AgNPs en un espacio confinado, a la vez que su tamaño es controlado mediante la disponibilidad de los precursores en el interior [**Pofali et al. 2018, Slepicka et al. 2019**].

El depósito de vapor químico es un método que permite la síntesis de capas nanométricas o nanopartículas de materiales inorgánicos en la superficie de sustratos tridimensionales. Para el proceso de depósito se realiza a altas temperaturas empleando vacío y ocurre en tres etapas consecutivas. En primer lugar, el precursor volátil es introducido por un gas portador hacia la cámara del reactor. Acto seguido, los vapores del precursor son adsorbidos en la superficie del sustrato formándose productos intermedios. Por último, estos productos se descomponen sobre el sustrato calentado, seguido de la nucleación y crecimiento de la capa de nanomaterial. Entre los principales factores que influyen los nanomateriales depositados por este el proceso se encuentran el precursor metálico, las propiedades químicas del gas portador, la temperatura del reactor y del sustrato, así como de presión. La principal ventaja de este método es la capacidad de producir capas metálicas de plata con espesores tan delgados como 60 nm en un solo proceso de depósito sobre grandes áreas de sustrato. Una gran desventaja de esta técnica es el encarecimiento de los productos obtenidos debido la necesidad de utilizar vacío y altas temperaturas [**Piszczek and Radtke 2018**].

Para la síntesis de AgNPs por el método de termólisis es necesaria la preparación de compuestos organometálicos de plata, generalmente a partir de ácidos grasos. Dichos compuestos pueden ser alquilcarboxilatos u otros tensioactivos similares. Esta técnica consiste en la descomposición térmica de compuesto alquílico que funge como reductor y estabilizante. Esta técnica tiene la ventaja de producir AgNPs monodispersas de un tamaño muy reducido, de entre 2 nm y 20 nm, de manera escalable [**Abe et al. 1998, Kashiwagi et al. 2006, García-Barrasa et al. 2011**].

Métodos Biogénicos

Las síntesis biogénicas son aquellas que hacen uso de las biomoléculas presentes, ya sea, en microorganismos (bacterias, hongos), algas, plantas, o extractos de éstos [Narayanan y Sakthivel 2010, Hulkoti y Taranath 2014, Sharma *et al.* 2015, Siddiqi *et al.* 2018]. Este tipo de técnicas aprovecha las propiedades de biomoléculas, como carbohidratos, vitaminas, proteínas, taninos, alcaloides, flavonoides, terpenoides, compuestos fenólicos, saponinas, ácidos orgánicos, entre otros [Nath y Banerjee 2013, Rajeshkumar y Bharath 2017], haciendo las veces de reductores o estabilizantes en los procesos de síntesis, razón por la que pueden ser clasificadas dentro de la química verde. Por definición, la química verde “es el uso de un conjunto de principios que reduzcan o eliminen el uso o la generación de sustancias peligrosas en el diseño, manufactura y aplicación de productos” [Anastas y Warner 2000] o es también conocida como “el diseño de productos y procesos químicos para reducir o eliminar el uso y generación de sustancias peligrosas” [Anastas y Eghbali 2010]. El desarrollo de una metodología verde que sea confiable para la síntesis de nanomateriales es un aspecto muy importante en nanotecnología. Razón por la que existe la necesidad de desarrollar procesos amigables con el medio ambiente que no usen sustancias tóxicas en sus protocolos de síntesis [Fayaz *et al.* 2010]. En ese sentido, la síntesis biogénica de nanopartículas es una rama importante y un campo emergente relativamente nuevo en la nanotecnología, la cual es fácil de implementar, ecológica, rentable y económicamente eficiente en comparación con los métodos químicos y físicos [Arshadi 2017].

En enfoques biogénicos se han usado diferentes tipos de microorganismos para la síntesis de nanopartículas metálicas. Se ha descubierto que los microbios pueden actuar como pequeñas nanofábricas, y la síntesis microbiana de nanopartículas ha fusionado la biotecnología, la microbiología y la nanotecnología en un nuevo campo, la nanobiotecnología [Fariq *et al.* 2017]. La síntesis mediada por hongos ha sido reportada por muchos autores en la producción de mNP [Mukherjee *et al.* 2001, Senapati *et al.* 2004, Li *et al.* 2012, El-Sonbaty 2013, Elegbede *et al.* 2018, Akther *et al.* 2019]. Este tipo de síntesis fue reportado por primera vez por Mukherjee *et al.*, quienes llevaron a cabo la exposición de soluciones acuosas de iones Ag^+ a una biomasa fúngica (*Verticillium sp.*) que, después de 72 horas, resultó en la reducción intracelular del ion metálico formando

AgNPs con un tamaño de 25 nm y la posterior viabilidad de las células fúngicas [Mukherjee *et al.* 2001] También, existen numerosos reportes publicados haciendo uso de extractos celulares de bacterias o su biomasa como una alternativa a la preparación de nanopartículas. A pesar de que los iones metálicos tienden a ser tóxicos para las bacterias, su bio-reducción es considerada un mecanismo de defensa logrado por estas para superar la toxicidad metálica [Mukherjee y Nethi 2019] Diferentes autores han demostrado la síntesis de AgNP por bacterias como *Pseudomona stutzeri* [Klaus *et al.* 1999], *Bacillus licheniformis* [Kalimuthu *et al.* 2008], *Bacillus* sp [Pugazhenthiran 2009], *Bacillus subtilis* [Reddy *et al.* 2010]; sin embargo, la metodología haciendo uso de la biomasa para a síntesis de nanopartículas *in vivo* resultaba ser lenta y por lo tanto poco viable para su aplicación industrial. Para superar esta desventaja, Saifuddin *et al.*, usaron el sobrenadante de un cultivo de *Bacillus subtilis* aunado a la irradiación con microondas en la síntesis de AgNPs resultando en el rango de tamaño de 5 a 60 nm [Saifuddin *et al.* 2009].

Entre los diferentes sistemas biológicos usados para la síntesis de AgNPs, varias formas de algas se han utilizado, ya que tienen gran capacidad de biorremediación de metales tóxicos [Sharma *et al.* 2015]. Las síntesis de este tipo se realizan en presencia de microalgas donde los metabolitos excretados por el cultivo de algas provocan la reducción de iones de plata. Singaravelu *et al.*, reportaron una nueva síntesis extracelular de nanopartículas de oro monodispersas utilizando alga marina, *Sargassum wightii* Greville y, que posteriormente sería reportada para AgNPs [Singaravelu 2007, Govindaraju *et al.* 2009].

El uso de extractos de plantas representa el grupo de técnicas biogénicas más variado debido a que la obtención de biomoléculas de origen vegetal puede ocurrir de diferentes partes de estas, como hojas, tallo, corteza, raíces, flores o frutos, así como por métodos de extracción involucrando distintos solventes [Srikar *et al.* 2016]. Gardea-Torresdey *et al.*, usaron por primera vez la biomasa de una planta (alfalfa, *Medicago sativa*) en la formación de nanopartículas de oro [Gardea-Torresdey *et al.* 1999] y, posteriormente de plata [Gardea-Torresdey *et al.* 2003].

En la última década, más de 100 diferentes plantas usadas en la síntesis de AgNPs han sido reportadas por diferentes autores [Rajeshkumar y Barath 2017]. Han sido utilizadas, importantes plantas medicinales como *Aloe vera* (sábila), *Boerhaavia diffusa*, *Tinospora cordifolia*, *Terminalia chebula*, *Catharanthus roseus*, *Ocimum tenuiflorum*, *Azadirachta indica*, *Cocos nucifera*, o especias comunes como *Piper nigrum*, *Cinnamomum zeylanicum*, por citar algunos ejemplos [Srikar *et al.* 2016]. El solvente preferido para extraer los agentes reductores de las plantas es el agua en la mayoría de los casos, pero, también se ha reportado el uso de solventes orgánicos como metanol [Shafaghat 2015], etanol [Logeswari *et al.* 2015], n-butanol [Lee *et al.* 2016], etanoato de etilo [Rajesh *et al.* 2012], éter etílico [De Barros *et al.* 2018], hexano [Lee *et al.* 2016] o cloroformo [Lee *et al.* 2016]. A pesar del uso de diferentes disolventes extractores, generalmente, las nanopartículas son elaboradas en medio acuoso [Srikar *et al.* 2016].

Los métodos de preparación de extractos comúnmente inician con el secado y pulverizado de las partes de interés de la planta, seguido del proceso de extracción en sí con el solvente adecuado, ya sea, mediante ebullición y filtrado [Lee *et al.* 2016] o por destilación en equipos como Soxhlet [Sanchez *et al.* 2016, De Barros *et al.* 2018].

Las nanopartículas producidas mediante el uso de extractos de plantas tienden a ser mayoritariamente de morfología esférica [Srikar *et al.* 2016, Rajeshkumar y Bharath 2017, Rafique *et al.* 2017]. Sin embargo, muchos investigadores han reportado la síntesis de nanopartículas triangulares [Shankar *et al.* 2004, Chandran *et al.* 2006, Philip y Unni 2011], hexagonales [Philip y Unni 2011, Thakore *et al.* 2014], cúbicas [Poiner *et al.* 2013], formas de flores [Sreekanth *et al.* 2012], entre otras.

CAPÍTULO II

SINTESIS FOTOQUÍMICA DE NANOPARTÍCULAS DE PLATA

La síntesis fotoquímica de AgNPs es un proceso que se lleva a cabo mediante la irradiación con luz sobre soluciones precursoras conteniendo iones Ag^+ en presencia de un agente reductor y/o estabilizante. La luz como herramienta de síntesis permite controlar la morfología y el tamaño de partícula, bajo las condiciones apropiadas de precursores, su concentración, temperatura y tiempo de reacción [**Zheng *et al.* 2007, Mota *et al.* 2020**]. Esta metodología es muy versátil, puesto que pueden ser utilizadas una gran diversidad de fuentes de luz existentes y la intensidad de esta puede ser controlada. Además, las reacciones pueden ser llevadas a cabo en distintos medios, tanto, en solución acuosa como alcohólica, en polímeros, vidrios, entre otros [**Sakamoto *et al.* 2009**].

Las técnicas fotoquímicas, son estrategias “bottom up” y constan de dos enfoques distintos. El primero consiste en la producción de átomos metálicos (M^0) a partir de la excitación directa de una sal metálica en solución y se le conoce como fotorreducción directa. El segundo, es aquel donde la formación de M^0 depende del uso de reactantes fotoactivos para la reducción del metal [**Sakamoto y Majima 2010**]. Otra variante de esta última es la transformación fotoinducida de nanopartículas semilla en presencia de una sal metálica, además de otros reactivos [**Jin *et al.* 2001**].

Entre las principales ventajas que presentan las síntesis fotosintéticas, resaltan una alta resolución espacial, selectividad de la reacción, controlabilidad de la reacción, así como

fotoconversión de la morfología de partícula [**Sakamoto et al. 2009**]. Además, la versatilidad de este tipo de síntesis permite la formación de partículas *in situ*, ya sea dentro de matrices transparentes o de manera superficial [**Qiu2004, Félix-Domínguez et l. 2017**]. Otra ventaja de esta técnica es que tienden a utilizar una menor cantidad de reactivos diferentes, evitando así una mayor producción de desechos durante la síntesis de nanopartículas, como lo es el caso tratado en este trabajo, donde se utiliza la fotorreducción directa de nitrato de plata en presencia de citrato de sodio.

En una síntesis típica por reducción química, la adición del agente reductor a una solución precursora produce la reducción del ion metálico a metal cerovalente [**El-Nour et al. 2010, Grzelczak y Liz-Marzan2014**]. Sin embargo, en el caso de un agente reductor débil, se requiere de un estímulo externo para inducir la reacción química, tal es el caso del citrato de sodio en el método Lee-Meisel, donde se requiere que la temperatura sea elevada hasta el punto de ebullición para producir las AgNPs. En la síntesis fotoquímica, la luz es el estímulo requerido para iniciar la reacción [**Grzelczak y Liz-Marzan2014**]. Además, debido a la naturaleza propia de la luz, su energía está estrechamente relacionada con la longitud de onda, lo cual, aunado a la posibilidad de controlar la intensidad de las fuentes de luz, permite controlar dos parámetros fundamentales para dirigir el curso de la reacción, a diferencia de otros métodos de reducción que utilizan agentes reductores fuertes.

Las reacciones fotoquímicas resultan de la generación de un estado molecular excitado, haciendo que ambas moléculas sean un mejor reductor y oxidante. La absorción de luz por una nanopartícula metálica plasmónica genera electrones y huecos calientes, arriba y abajo del nivel de Fermi, respectivamente. Un electrón metálico caliente puede ser transferido al orbital molecular desocupado de más baja energía (LUMO, por sus siglas en inglés) o un electrón de un orbital molecular ocupado de más alta energía (HOMO, por sus siglas en inglés) del adsorbato ser transferido a un hueco caliente bajo el nivel de Fermi del metal. Además, los grupos carboxílicos de la molécula de citrato son nucleofílicos modificando el nivel de Fermi de ambos metal y adsorbato haciendo más fácil su fotooxidación [**Maillard et al. 2003**]. Trall *et al.* reportaron dos mecanismos mediante los cuales puede ocurrir la fotooxidación del adsorbato [**Trall et al. 2013**]. El primero describe la transferencia de

carga directa molécula-metal, proceso donde un electrón de un orbital HOMO del adsorbato se transfiere directamente a un orbital LUMO del metal. En este caso, la tasa de fotooxidación se espera que siga el comportamiento de la intensidad de transferencia de carga, con un pico máximo a longitudes de onda más cortas que la RPSL. Por otro lado, la transferencia indirecta de hueco caliente es un proceso en el que la absorción de luz puede generar electrones y huecos no termalizados en la partícula. De manera transitoria, los portadores metálicos excitados en la partícula pueden localizarse en la molécula quimisorbida y después regresar al metal; sin embargo, si dicha localización transitoria lleva a una reacción química irreversible el portador excitado queda atrapado en la molécula. En ese sentido, los huecos generados por fotones de mayor energía en la plata deben ser más profundos que el nivel de Fermi y así, tener una mayor capacidad oxidante. Para el caso del citrato, este incremento del poder oxidante de la plata puede compensar la disminución en la absorbancia de la NP en longitudes de onda más cortas que el máximo de RPSL.

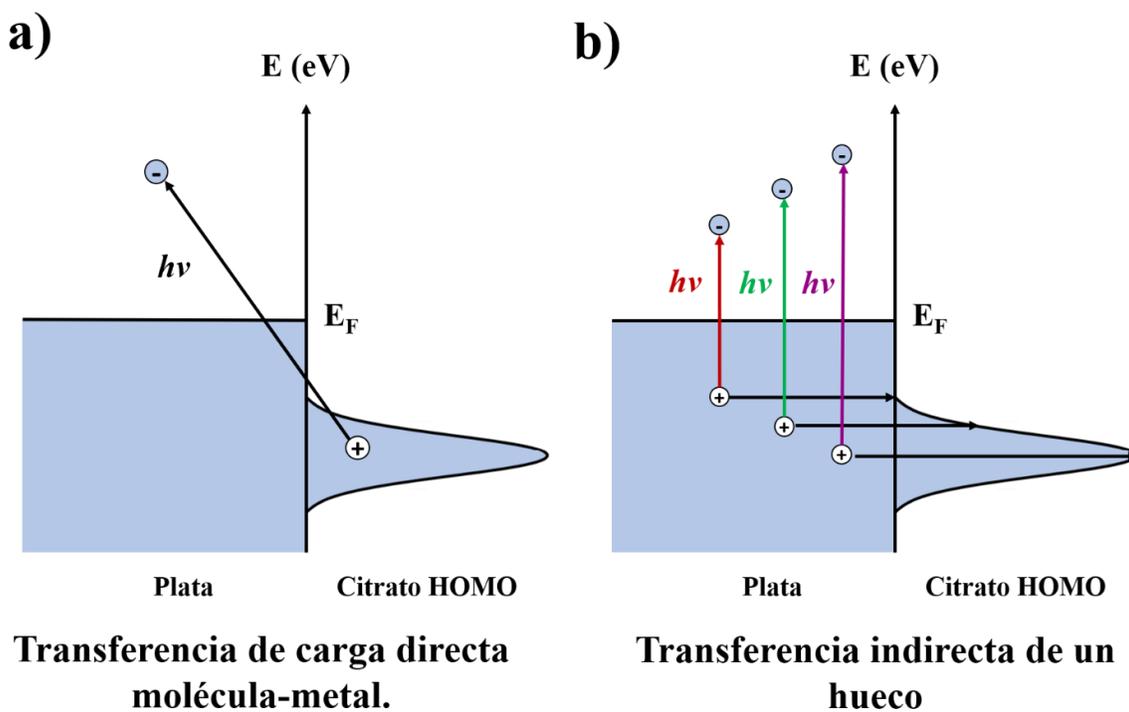


Figura 3. Mecanismos para la fotooxidación del citrato [Trall *et al.* 2013].

El uso de síntesis fotoquímicas inicia en el siglo XVIII con el descubrimiento del oscurecimiento de las sales de plata por efecto de la luz, por parte de Johann Heinrich Schulze, iniciando así el desarrollo de la fotografía [Pacioni *et al.* 2020]. Henglein *et al.*, iniciaron estudios sobre reducción Ag^+ en solución por el método pulso radiolítico [Henglein *et al.* 1968]. Hada *et al.*, reportaron, por primera vez, la fotorreducción directa de plata exponiendo a luz ultravioleta de 253 nm soluciones acuosas y alcohólicas de perclorato de plata (AgClO_4), con lo que demostraron la viabilidad de este método para producir partículas [Hada *et al.* 1976]. Otro de los trabajos pioneros sobre fotorreducción directa de sales de plata en solución, en este caso AgNO_3 , fue llevado a cabo por Ahern y Garrel [Ahern y Garrel 1987]. Ellos reportaron la formación *in situ* de AgNPs como sustrato SERS (espectroscopia Raman mejorada por superficies, por sus siglas en inglés), fenómeno que había sido descubierto recientemente por Fleischman y colaboradores [Fleischman *et al.* 1974]. En sus experimentos utilizaron luz laser ($\lambda = 514.5 \text{ nm}$) y citrato, biotina o piridina como adsorbatos.

Se han desarrollado procesos de síntesis de AgNPs por fotorreducción mediante la utilización de diferentes fuentes de iluminación, así como con diversas longitudes de onda que van desde el ultravioleta al visible y hasta con luz solar. Con el desarrollo de procedimientos fotoquímicos para la formación de AgNPs, algunos grupos de investigación incluso las prepararon en distintos medios. Menning *et al.*, reportaron la formación de AgNPs por la acción de luz UV en vidrios borosilicato preparados vía sol-gel [Menning *et al.* 1992]. Sato *et al.*, fabricaron liposomas del fosfolípido L- α -dimiristoilfosfatidilcolina cargados con AgNPs y AuNPs sintetizadas *in situ* por fotorreducción con luz UV [Sato *et al.* 1997]. Del mismo modo Abid *et al.*, produjeron AgNPs en el interior de liposomas por irradiación con láser pulsado [Abid *et al.* 2002]. Gaddy *et al.*, produjeron AgNPs mediante fotorreducción en matrices poliméricas de polivinil alcohol, *in situ*, durante el proceso de curado irradiando con luz UV de 350 nm [Gaddy *et al.* 2001].

Además del citrato y 2-propanol utilizados en los primeros reportes de síntesis fotoquímica de AgNPs, diferentes especies químicas han sido estudiadas como reductores. Huang *et al.*, prepararon AgNPs por fotorreducción de AgNO_3 con luz UV (254 nm) en presencia de

PVP [Huang *et al.* 1996]. Scaiano *et al.*, utilizaron luz UV junto con el fotoiniciador Irgacure (I-2959, (1-[4-(2-hidroxietoxi)fenil]-2-hidroxi-2-metil-1-propano-1-ona)) en la síntesis de AgNPs y AuNPs [McGilvray *et al.* 2006, Stamplecoskie y Scaiano 2010]. Otro ejemplo similar es el reportado por Cui y colaboradores, quienes prepararon diferentes nanoestructuras de Ag mediante fotorreducción con luz UV ($\lambda = 365$ nm) usando ácido hialurónico como reductor y estabilizante [Cui *et al.* 2008].

La variante más reciente de las síntesis fotoquímicas de AgNPs fue desarrollada en 2001 por Mirkin *et al.*, y se trata de la transformación fotoinducida de nanopartículas semilla en nanoprismas triangulares. El método consiste en la preparación de AgNPs de tamaño pequeño mediante el método de Creighton (usando NaBH_4 como reductor), las cuales se utilizan posteriormente en una solución de crecimiento conteniendo AgNO_3 , Citrato y BSPP (oxidante, Bis(p-sulfonatofenil)fenilfosfina). Finalmente, esta solución es irradiada con una lámpara fluorescente de 40 W durante más de 100 horas, obteniéndose NPs triangulares [Jin *et al.* 2001]. También, este grupo de investigación llevó a cabo la preparación de AgNPs por fotorreducción directa de AgNO_3 en presencia de citrato como reductor y BSPP como oxidante a pH 11, variando la longitud de onda de la luz, obteniendo como resultado nanopartículas en forma de cubos ($\lambda = \sim 450$ nm) y bipirámides triangulares ($\lambda = 500-700$ nm) [Zhang *et al.* 2009, Personick *et al.* 2013]. No obstante, Maillard *et al.*, pese a no ser los primeros en reportar la transformación inducida, obtuvieron AgNPs en forma de discos al irradiar con luz laser ($\lambda = 450$ nm) una solución de crecimiento, sin utilizar BSPP como oxidante [Maillard *et al.* 2003]. Un trabajo similar fue realizado por Zheng *et al.*, quienes estudiaron el efecto de la longitud de onda sobre la morfología final de la partícula durante la transformación fotoinducida de partículas semillas de Ag, también utilizando luz laser [Zheng *et al.* 2009]. En otro reporte, Mirkin *et al.*, realizaron una modificación a la técnica de transformación fotoinducida, dejando de lado la síntesis química de semillas con NaBH_4 como reductor químico. En cambio, sintetizaron las nanopartículas semilla por fotorreducción con luz UV ($\lambda = 250$ nm) para, finalmente, someterlas a transformación fotoinducida ($\lambda = 600-700$ nm) produciendo nanobarras pentagonales [Zhang *et al.* 2011]. Una variación a la técnica de transformación fotoinducida fue realizada por Zhao *et al.*, la que consistió en la irradiación de la totalidad del volumen

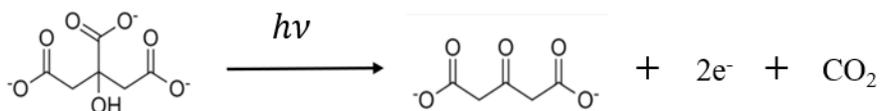
de AgNPs semilla preparadas, con una lámpara de sodio (589 nm) y sin el uso de solución de crecimiento [Jia *et al.* 2006].

Lámparas de distintas clases, así como diferentes LEDs han sido usados en la aproximación fotoquímica [Yonesawa *et al.* 1987, Sato *et al.* 1997, Henglein 1998, Murakoshi *et al.* 2002, Sudeep y Kamat 2005, Pietrobon y Kitaev 2008]. Lombardi *et al.*, mediante el uso de una lámpara de sodio sintetizaron formas planares hexagonales de AgNPs a partir del truncado de formas triangulares obtenidas por transformación fotoinducida de semillas [An *et al.* 2007]. También, el grupo de investigación de Lombardi produjo decaedros de plata irradiando con luz LED azul una solución de crecimiento conteniendo AgNPs semilla y una mezcla de PVP y citrato como estabilizantes [Zheng *et al.* 2009]. La selección de longitudes de onda emitidas por una lámpara fluorescente convencional (Sanalec 26 W) fue realizada mediante el uso de filtros vítreos coloreados (azul, cian, verde y naranja) por Sato-Berrú *et al.*, donde reportaron la fotorreducción directa de AgNO₃ usando solo citrato [Sato-Berrú *et al.* 2009]. Yang *et al.*, llevaron a cabo la síntesis en un solo paso de AgNPs decaedrales mediante la reducción fotoasistida con citrato como reductor empleando luz LED azul con una longitud de onda máxima de 460 nm [Yang *et al.* 2012].

El uso de luz solar como fuente de iluminación también ha sido reportado por algunos autores de manera más reciente. Aparentemente, la primera publicación haciendo uso de luz solar en síntesis fotoquímica de mNPs fue implementada para nanopartículas de oro en presencia de citrato como reductor [Luo 2007]. Badhuri *et al.*, también hicieron uso de luz solar en la fotorreducción de Ag⁺ en presencia de dodecilsulfato de sodio [Badhuri *et al.* 2013]. Tang *et al.*, reportaron la transformación fotoinducida irradiando directamente AgNPs semilla, tanto con el uso de un simulador solar (SUNTEST XLS) como con luz solar, produciendo principalmente AgNPs decaedrales [Tang *et al.* 2015]. En un estudio singular, Hou *et al.*, reportaron la reducción dirigida por luz solar de iones de plata por materia orgánica natural presente en medios acuáticos naturales [Hou *et al.* 2013].

Al momento son pocos los estudios enfocados en la fotorreducción directa de la plata en solución y aun menor la cantidad de aquellos donde la reducción se lleva a cabo en

presencia de citrato de sodio [Ahern y Garrel 1987, Tian *et al.* 2006, Redmond *et al.* 2007, Sato-Berrú *et al.* 2009, Yang *et al.* 2012, Panda *et al.* 2018]. El citrato de sodio ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$) es una sal del ácido cítrico que consta de tres grupos carboxilato y un grupo hidroxilo central. A partir de los experimentos de Turkevich, se sabe que puede cumplir el rol dual de agente reductor y estabilizante y como producto su oxidación se obtiene acetona-1,3-dicarboxilato [Turkevich *et al.* 1951], por lo que juega un rol preponderante en la reacción. El ion citrato en solución tiende a adsorberse en la superficie de la partícula de manera que los grupos carboxilato de los carbonos 1 y 2 de la molécula son los que entran en contacto con la superficie metálica quedando el tercer grupo carboxilato en sentido opuesto a la partícula para estabilizarla por repulsión electrostática.[Munro *et al.* 1995, Trall *et al.* 2013] Se sabe que el citrato puede experimentar tanto la oxidación térmica como la fotooxidación en presencia de plata.[Lee y Meisel 1982, Ahern y Garrel 1987] Durante la reacción la molécula de citrato se oxida en su carbono central para dar lugar a acetona-1,3-dicarboxilato, liberando una molécula de CO_2 y un par de electrones, de acuerdo a la siguiente reacción química:



En estudios mecanísticos sobre el proceso oxidación y el rol del citrato durante la síntesis de AgNPs varios grupos de investigación confirmaron, en primer lugar, que la oxidación del citrato produce acetona-1,3-dicarboxilato y que esta no ocurre en presencia de plata en condiciones de oscuridad y a temperatura ambiente [Munro *et al.* 1995, Xue *et al.* 2008].

Las fases iniciales de formación de AgNPs fueron dilucidadas por Henglein *et al.*, quienes investigaron la reducción de iones Ag^+ mediante radiólisis (electrones de un acelerador Van de Graaff con una energía de 3.8 MeV; pulsos de 0.1 ps) y reportaron un mecanismo inicial para la formación del núcleo de la partícula. Tal mecanismo inicia con la formación de un electrón (e_{aq}) producto de la hidrólisis del agua, el cual ocasiona la reducción inicial de los

iones de Ag^+ con la consecutiva aglomeración para formar cúmulos (Ag_2^+ , Ag_4^{2+} , etc.) e iniciar el posterior crecimiento de la partícula [**Janata et al. 1994**]. En este sentido, Kamat y Pillai estudiaron el efecto de la adición de citrato durante las fases más tempranas de fotorreducción. En sus experimentos se percataron que el citrato forma complejos con los dímeros monovalentes de la plata [Ag_2^+ ---citrato], los cuales son más estables que Ag_2^+ , razón por la que su conversión en Ag_4^{2+} se hace más lenta y, en consecuencia, también la fase de nucleación. De esta manera demostraron que el citrato tiene gran injerencia en la formación de AgNPs, debido a que una fase de nucleación más lenta lleva a producir una menor cantidad de semillas contribuyendo a un mayor crecimiento de estas [**Pillai y Kamat 2004**]. El mecanismo de reacción y formación de AgNPs se abordará más profundamente en el capítulo 4.

Como se mencionó anteriormente, uno de los parámetros que se pueden modificar durante una síntesis fotoquímica es la longitud de onda de excitación, varios grupos han estudiado el efecto de ésta en el tamaño y la forma de las nanoestructuras resultante. A continuación, se presenta una breve reseña de estos estudios. **Zheng et al.**, reportaron la entonabilidad de la banda RPSL mediante el crecimiento de nanopartículas semilla previamente producidas por reducción química con NaBH_4 , obteniendo distintas nanoestructuras dependientes de la longitud de onda de excitación laser.[**Zheng et al. 2007**] En el mismo sentido, Stamplecoskie y Scaiano, llevaron a cabo la síntesis de AgNPs estabilizadas con citrato usando luz LED de diferentes longitudes de onda con un ancho de banda estrecho para irradiar nanopartículas semilla (~ 3 nm), previamente preparadas mediante fotorreducción con Irgacure-2959. Las nanoestructuras producidas fueron esferoidales ($\lambda = 405$ nm), decaedrales ($\lambda = 455$ nm), nanoplatos hexagonales ($\lambda = 505$ nm), nanoplatos triangulares ($\lambda = 590$ y/o 627 nm), así como nanobarras ($\lambda = 720$ nm). Demostrando de esta manera la dependencia de la morfología final con la longitud de onda utilizada [**Stamplecoskie y Scaiano 2010**]. Mota et al., obtuvieron resultados similares al llevar a cabo la transformación fotoinducida de nanopartículas semilla, obtenidas con NaBH_4 , mediante el uso de luz LED blanca ($\lambda_{\text{max em}} = 435$ y 535 nm), azul ($\lambda = 455$ nm) y roja ($\lambda = 640$ nm) produciendo nanopartículas triangulares, decaedrales y nanobarras, respectivamente, usando solo citrato como reductor durante el proceso de fotorreducción [**Mota et al. 2020**].

Bhardwaj et al., obtuvieron resultados referentes a la energía del fotón o de su longitud de onda durante una síntesis biogénica de AgNPs asistida por luz solar en la que usaron películas poliméricas con distintas transmitancias en forma de filtro. Observaron que las soluciones expuestas al rojo, amarillo y verde presentaban una menor intensidad en la banda RPSL respecto al azul, revelando una reducción más lenta de los iones Ag^+ a mayor longitud de onda de excitación [**Bhardwaj et al. 2018**].

SÍNTESIS ASISTIDA POR LUZ SOLAR

Las nanopartículas de plata han sido sintetizadas históricamente por técnicas que son asociadas a ciertas desventajas, tales como el uso de sustancias tóxicas y producción de desechos. Además, existen otras como el alto costo de equipo y reactivos y, del no menos esencial requerimiento de energía. En consecuencia, el desarrollo de métodos más sostenibles y confiables para la síntesis de nanopartículas ha ganado importancia significativa en años recientes [**Srikar et al. 2016**]. Dentro de la comunidad científica en general, se han hecho considerables esfuerzos para cambiar el paradigma de los métodos sintéticos desarrollando técnicas alternativas que promuevan los principios de la química verde [**Anastas y Warner 1998**]. La nanotecnología puede tener un rol importante en el aspecto de la contaminación en tres diferentes direcciones, reducción de fuentes o prevención de contaminación, remediación o degradación de contaminantes y sensado de contaminantes. Esto puede lograrse mediante el desarrollo de nuevas metodologías amigables con el medio ambiente de baja o nula contaminación por producción de desechos, así como un menor consumo de energía o haciendo uso de energías renovables [**Mehndiratta et al. 2013**]. Es en estos puntos que radica la importancia de investigar nuevas alternativas a las metodologías comunes para la síntesis de mNP.

La síntesis de nanopartículas de plata asistida por luz solar es una variante de las técnicas fotoquímicas y como ya se ha establecido, este tipo de síntesis por sí solas son muy ventajosas y el hecho de utilizar la luz solar como una fuente de iluminación inagotable hace que la producción de AgNPs sea más económica y bondadosa con el medio ambiente.

Sin embargo, el clima juega un papel condicionante puesto que esta técnica depende mucho de éste.

La fotorreducción directa en solución asistida por luz solar utilizando citrato de sodio para producir AgNPs, sin recurrir al uso de nanopartículas semilla, su crecimiento, así como el posible mecanismo de reacción involucrado en los procesos han sido poco estudiados. Panda *et al.*, utilizaron tres fuentes de iluminación (lámpara de descarga UV, luz solar y lámpara Vis-IR) para investigar la dependencia de la forma y el tamaño de AgNPs con respecto a estas en la técnica de fotorreducción con citrato [Panda *et al.* 2018]. No obstante, la luz solar ha sido utilizada en presencia de otros agentes químicos para la síntesis de AgNPs por diversos grupos de investigación. Annadhasan *et al.*, presentaron un estudio en el que describían un método de síntesis de AgNPs usando complejos de aminoácidos con sales de ácido cítrico en medio acuoso por irradiación con luz solar [Annadhasan *et al.* 2012]. Shaban *et al.*, reportaron el uso de luz solar en la síntesis de AgNPs hexagonales y esféricas utilizando diferentes surfactantes catiónicos [Shaban *et al.* 2014, Shaban *et al.* 2015]. Tan *et al.*, investigaron el efecto del proceso de congelación en la formación de AgNPs mediante irradiación con luz solar en soluciones acuosas ricas en materia orgánica natural sobre la reducción de Ag⁺ demostrando que esta aumenta preferentemente sobre la oxidación de AgNPs [Tan *et al.* 2019].

A pesar de la gran cantidad de trabajos fotoquímicos, como ya se ha mencionado, el mecanismo de formación de AgNPs, así como el rol que desempeña la luz en esta técnica aún no están del todo claros. Por lo anterior, es necesario realizar estudios sistemáticos que arrojen más información sobre este tipo de reacciones, con el objetivo de proponer un mecanismo de reacción para la síntesis de AgNPs, como el presentado en este trabajo.

SÍNTESIS FITOQUÍMICA ASISTIDA POR LUZ SOLAR

En las últimas décadas se han publicado múltiples investigaciones utilizando extractos de una gran variedad de plantas [Mittal *et al.* 2013, Chung *et al.* 2016, Vijayaraghavan y Ashokkumar 2017]. La fuente de los extractos de plantas se sabe que tiene influencia en la síntesis de nanopartículas y que los extractos pueden actuar, ya sea, como agentes

reductores o estabilizantes [Kumar y Yadav 2009]. Una gran variedad de biomoléculas han sido reportadas como responsables en la reducción de Ag^+ a Ag^0 [Nath y Banerjee 2013, Rajeshkumar y Bharath 2017]. Sin embargo, el uso de extractos de plantas en la síntesis de nanopartículas metálicas generalmente involucra procesos de secado, pulverizado y extracción de las partes de interés de las plantas, con los tiempos de procesamiento que todo esto implica.

El uso de microorganismos para la síntesis de nanopartículas presenta una significativa desventaja con respecto al uso de extractos de plantas, la cual es el largo tiempo requerido para obtenerlas, que usualmente excede las 24 horas; además del riesgo a la salud y las complicaciones involucradas en el mantenimiento de cultivos microbianos [Otari *et al.* 2014]. Por esta y otras razones, como mayor escalabilidad, costos relativamente menores, el uso de extractos de plantas en nanotecnología ha incrementado en popularidad [Mittal *et al.* 2013]. Además, no se requiere de agregar sustancias químicas adicionales para producir nanopartículas de plata y de otros metales [Chung *et al.* 2016, Annu *et al.* 2018].

En estudios recientes, se ha reportado el uso de luz solar y extractos de algunas plantas y bacterias en la síntesis fotoquímica de AgNPs. Rastogi y Arunachalam reportaron una estrategia basada en irradiación solar para la síntesis verde de AgNPs usando extracto acuoso de ajo (*Allium sativum*) [Rastogi y Arunachalam 2011]. Wei *et al.*, reportaron la síntesis de AgNPs mediante la irradiación con luz solar de extracto libre de bacterias (*Bacillus amyloliquefaciens*) y AgNO_3 [Wei *et al.* 2012]. Del mismo modo, jugo de limón (*Citrus limon*) como fuente de sustancias reductoras fue usado por Prathna *et al.*, en la fotorreducción de AgNO_3 [Prathna *et al.* 2014]. Nguyen *et al.*, reportaron la síntesis de AgNPs esféricas dirigida por luz solar usando pectina extraída de cascara de toronja [Nguyen 2020].

Como puede notarse, la cantidad de trabajos de síntesis fitoquímica de nanopartículas metálicas asistida por luz solar es reducida, razón por la cual es necesario desarrollar esta línea de investigación dados los beneficios que presenta esta metodología. En la segunda parte de este trabajo se presenta una metodología basada en luz solar para la síntesis de

AgNPs utilizando extracto acuoso de *Albizia lebbek* (L.) Benth. Esta planta es una fabácea de la familia de las Mimosáceas nativa de Asia tropical y ha sido estudiada por sus propiedades medicinales y capacidades antioxidantes; las publicaciones al respecto han reportado la presencia de diferentes biomoléculas como compuestos fenólicos y flavonoides, en raíz, tallo y vainas, así como taninos en hojas y corteza, además de un alto contenido de proteínas, ácido ascórbico, carbohidratos y saponinas en semillas y vainas [Seydnejad *et al.* 2010, El-Hawary *et al.* 2011, Zia-Ul-Haq *et al.* 2013, Rahul *et al.* 2010]. Generalmente, los extractos preparados de esta planta han sido obtenidos, ya sea de las hojas, corteza o flores, y usados en la síntesis de nanopartículas de óxido de cobre, óxido de zinc y plata [Jayakumarai *et al.* 2015, Umar *et al.* 2019, Parvathy *et al.* 2014, Ghosh *et al.* 2015].

HIPOTESIS

Es posible obtener nanopartículas de plata por vía húmeda utilizando una metodología fotoquímica basada en luz solar, que permita controlar su morfología, tamaño y modulación de sus propiedades ópticas sin el uso de nanopartículas semilla previamente preparadas.

OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL

Desarrollar una metodología fotoquímica para la síntesis de nanopartículas de plata en solución acuosa, asistida por luz solar.

OBJETIVOS PARTICULARES

- Establecer una metodología para obtener nanopartículas de plata mediante una reacción fotoquímica.
- Estudiar el efecto de la concentración del precursor metálico (AgNO_3) y agente reductor (citrato y extracto vegetal) sobre la morfología y la distribución de tamaño de nanopartículas.

- Estudiar el efecto del tiempo de exposición a la luz solar sobre la morfología y la distribución de tamaño de nanopartículas.
- Caracterizar las propiedades ópticas de las nanopartículas para establecer una relación entre las concentraciones de los precursores y la posición de la banda de absorción asociada a la resonancia del plasmón de superficie localizado.
- Proponer un mecanismo de reacción para la obtención de las nanopartículas

CAPÍTULO III

SECCIÓN EXPERIMENTAL

SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE PLATA ASISTIDA POR LUZ SOLAR EN PRESENCIA DE CITRATO DE SODIO

Materiales

Nitrato de plata (AgNO_3 , $\geq 99\%$), citrato de sodio dihidratado ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\geq 99\%$) y dióxido de deuterio (D_2O , $\geq 99.9\%$) fueron comprados de la marca Sigma-Aldrich (St. Louis, MO, USA) y usados sin mayor purificación. Se utilizó agua ultrapura grado Mili-Q (Merck, Darmstadt, Germany) como solvente.

Preparación de las Muestras

Las nanopartículas de plata fueron sintetizadas por fotorreducción directa de una solución acuosa de precursores, utilizando diferentes concentraciones de nitrato de plata, manteniendo fija la concentración de citrato de sodio (ver tabla 1). En un experimento típico, se colocaron 1.5 ml de muestra en celdas espectroscópicas de poliestireno, las cuales fueron expuestas directamente a la luz solar (cerca del mediodía) a una temperatura ambiente de $\sim 32^\circ\text{C}$ (durante el mes de diciembre), variando el tiempo de exposición de 5 a 60 minutos.

Tabla 1. Composición de las mezclas usadas para la síntesis de AgNPs.

Muestra	Citrato de sodio (M)	Nitrato de plata (M)
A	3×10^{-3}	5×10^{-5}
B	3×10^{-3}	1×10^{-4}
C	3×10^{-3}	5×10^{-3}

Caracterización

Los espectros de absorción óptica fueron obtenidos en un espectrómetro UV-Vis-NIR, Ocean Optics modelo USB-2000+ (Ocean Optics Inc., FL, USA). Los espectros de

resonancia magnética nuclear de protón (^1H RMN) fueron obtenidos en un espectrómetro Bruker Avance 400 (Bruker Instruments Inc., USA) a una temperatura de 23 ± 0.1 °C utilizando una frecuencia de 400 MHz y D_2O como solvente. El análisis de microscopía electrónica se llevó a cabo en un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo equipado con un detector de microscopía electrónica de transmisión por barrido (STEM, por sus siglas en inglés) (Deben UK Ltd, Londres), operado a 30 kV. 10 μL de AgNPs fueron depositados-sobre rejillas de cobre recubiertas de carbón (Ted Pella, Inc., 400 mesh) para el análisis en STEM.

SÍNTESIS FITOQUÍMICA DE NANOPARTÍCULAS DE PLATA ASISTIDA POR LUZ SOLAR UTILIZANDO EXTRACTO ACUOSO DE SEMILLAS DE *Albizia lebbbeck* (L) Benth.

Materiales

Nitrato de plata (AgNO_3 , $\geq 99\%$), citrato de sodio dihidratado ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\geq 99\%$) y cloruro de sodio (NaCl , $\geq 99\%$) fueron comprados de la marca Sigma-Aldrich (St. Louis, MO, USA) y usados sin mayor purificación. Se utilizó agua ultrapura grado Mili-Q (Merck, Darmstadt, Germany) para la preparación de todas las soluciones.

Preparación del Extracto

Para la preparación del extracto (ALS, abreviatura de *A. Lebbbeck* seeds) se recolectaron vainas de *A. Lebbbeck* de una planta localizada en el interior de la unidad regional centro de la Universidad de Sonora, con coordenadas $29^\circ 04' 59.4''$ n, $110^\circ 57' 40.5''$ w, durante el mes de febrero. Posteriormente, las vainas fueron lavadas con agua corriente para remover polvo y suciedad, seguido de la extracción de semillas. 5 gramos de semillas se molieron en un mortero de porcelana en presencia de una pequeña cantidad de agua. Después, el material obtenido de la molienda fue filtrado utilizando papel Whatman no. 1. Finalmente, el extracto obtenido después del filtrado se ajustó a un volumen de 50 ml para alcanzar una concentración de 10% (m/v).

Análisis Fitoquímico Cualitativo

El extracto ALS fue sometido a un análisis fitoquímico cualitativo siguiendo los métodos reportados por Trease y Evans [Trease y Evans 2009] y Edeoga [Edeoga *et al.* 2005] para determinar la presencia o ausencia de diferentes sustancias químicas naturales tales como: carbohidratos reductores, almidón, proteínas, saponinas, taninos, flavonoides, esteroides, alcaloides y antraquinonas. Los resultados se reportaron como positivo o negativo, para presencia o ausencia del analito, respectivamente.

Síntesis de Nanopartículas de Plata

Las AgNPs se sintetizaron en viales de vidrio de 20 mL usando 5 concentraciones de AgNO₃ (0.1 mM, 0.25 mM, 0.50 mM, 0.75 mM y 1.00 mM) y tres concentraciones de extracto ALS (0.1%, 0.5% y 1.0%). Una vez preparadas las soluciones, éstas se expusieron a la luz solar durante 1 hora alrededor del mediodía (intensidad promedio de la luz solar: 788 lux), durante el mes de febrero de 2019, a una temperatura ambiente de $\sim 25 \pm 1$ °C. Todas las muestras fueron lavadas tres veces por centrifugación ($21130 \times g$, 30 min) y resuspendidas en agua desionizada. Adicionalmente se prepararon tres soluciones control: las primeras dos eran soluciones de un solo componente, ya sea nitrato de plata 1 mM o extracto al 1%, expuestas a luz solar durante 1 hora. Mientras que la tercera consistió en una mezcla de la concentración más alta de cada uno de los precursores sin ser expuesta a la luz.

Métodos de Caracterización

Los espectros de absorción óptica fueron obtenidos en un espectrómetro UV-Vis-NIR, Ocean Optics modelo USB-2000+ (Ocean Optics Inc., FL, USA). El análisis de espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier (FT-IR) se llevó a cabo usando un espectrómetro Spectrum Two FT-IR (PerkinElmer Inc. Massachusetts, MA, USA) en modo de reflectancia total atenuada (ATR, por sus siglas en inglés). Las muestras para FT-IR fueron liofilizadas en un equipo FreeZone 4.5 (Labconco Corporation, Kansas City, MO, USA). El análisis de microscopía electrónica se llevó a cabo en un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo equipado con un detector de microscopía electrónica de transmisión por barrido (STEM, por sus siglas en inglés) (Deben UK Ltd, Londres), operado a 30 kV. Para el análisis en STEM, un volumen de 10 μ L de AgNPs fue depositado

sobre rejillas de cobre recubiertas de carbón (Ted Pella, Inc., 400 mesh). El análisis composicional por espectroscopía de dispersión de energía de rayos X (EDS, por sus siglas en inglés) se realizó usando un espectrómetro Bruker XFlash 6|60 EDS sobre una muestra de AgNPs depositada sobre una pequeña pieza de oblea de silicio. La estabilidad coloidal a diferentes valores de pH y diferente fuerza iónica se evaluó por medio de mediciones de potencial- ζ en un equipo Malvern Zetasizer Nano ZS (Malvern,UK) equipado con un láser He-Ne ($\lambda=632.8$ nm).

CAPÍTULO IV

RESULTADOS

SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE PLATA ASISTIDA POR LUZ SOLAR EN PRESENCIA DE CITRATO DE SODIO

Espectroscopia de Absorción Óptica

La figura 4 muestra los espectros de absorción correspondientes a las muestras A, B y C, obtenidos a diferentes tiempos de exposición a la luz solar. Se puede observar que a bajas concentraciones de plata (figuras 4(a) y (b)) aparece una banda de absorción localizada alrededor de 400 nm después de 5 minutos de iluminación, que puede ser asociada a la banda de RPSL de nanopartículas esféricas [González y Noguez 2007]. Este resultado confirma la formación de nanopartículas inducida por luz solar. A medida que el tiempo de exposición a la luz se incrementó, el espectro presentó dos tipos de cambios. El primero consistió en un incremento en la intensidad de la banda localizada en 400 nm, manteniendo constante la posición del máximo. En segundo lugar, se observó la aparición de una segunda banda localizada alrededor de 550 nm, la cual se desplazó hacia longitudes de onda mayores (hasta alrededor de 610 nm) con el avance de la reacción. El primer cambio es consistente con el hecho de que la concentración de AgNPs se incrementa con el tiempo de iluminación y en consecuencia su absorbancia aumenta. Sin embargo, la aparición y crecimiento de una segunda banda de absorción a longitudes de onda mayores sugiere la generación de nuevas morfologías, generalmente estructuras planares [Jin *et al.* 2003, Hao y Schatz 2004]. Es importante enfatizar la presencia de la segunda banda de absorción durante los primeros minutos de reacción, lo que sugiere que el crecimiento de nuevas morfologías ocurre junto con la generación de partículas esferoidales. La figura 4(b) muestra la evolución temporal del espectro de absorción de la muestra B, que presenta un comportamiento similar al mostrado por la muestra A. La diferencia en intensidad entre ambas muestras se debe a una mayor concentración de plata en la muestra B.

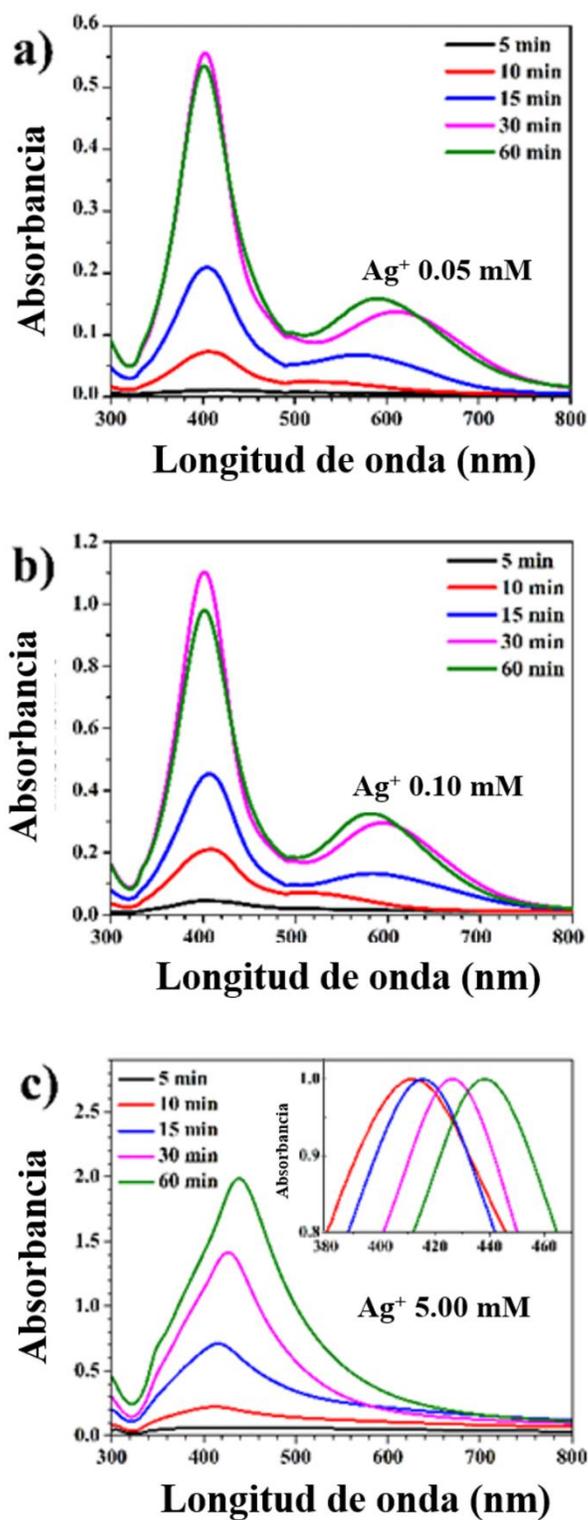


Figura 4. Espectros de absorción óptica de las AgNPs obtenidas, correspondientes a la (a) muestra A, (b) muestra B y (c) muestra C, variando el tiempo de exposición a la luz solar.

La evolución temporal de la absorbancia correspondiente a la muestra C (mayor concentración de plata) se muestra en la figura 4(c), el espectro presenta una banda de absorción alrededor de 400 nm, la cual puede ser observada desde los primeros minutos de reacción. Conforme aumenta el tiempo de exposición a la luz, esta banda incrementa su intensidad y la posición del máximo se desplaza a longitudes de onda mayores, como se puede ver en el espectro normalizado de la muestra C (figura 4(c), recuadro). De acuerdo con la teoría de Mie, este resultado puede ser interpretado como un incremento en el tamaño y en la concentración de las AgNPs [Mie 1908]. Es importante resaltar la ausencia o mínima contribución de la banda de absorción localizada en la región roja del espectro electromagnético, comparado con las muestras A y B. Por lo tanto, el efecto del incremento de la concentración de nitrato de plata disminuye la generación de nuevas morfologías, al menos en el intervalo de tiempo estudiado.

La figura 5 muestra la evolución temporal de la absorbancia de las tres muestras en función del tiempo de iluminación, monitoreada a 400 nm (figura 5(a)) y 610 nm (figura 5 (b)). Los datos experimentales fueron ajustados al modelo cinético de dos pasos de Finke y Watzky (modelo FW) [Watzky y Finke 1997, Watzky y Finke 2018], de acuerdo con la ecuación (1):

$$Abs_t = Abs_{max} \left[1 - \frac{k_1 + k_2}{k_1 e^{(k_1 + k_2)t} + k_2} \right] \quad (7)$$

donde Abs_t y Abs_{max} son los valores de la absorbancia a tiempo t y la absorbancia máxima, respectivamente; mientras k_1 y k_2 son las constantes de velocidad promedio para los procesos de nucleación y crecimiento de las nanopartículas, respectivamente. En la tabla 2 se muestran los valores de k_1 y k_2 obtenidos del ajuste de los datos experimentales, así como los coeficientes de determinación (R^2) para cada conjunto de datos.

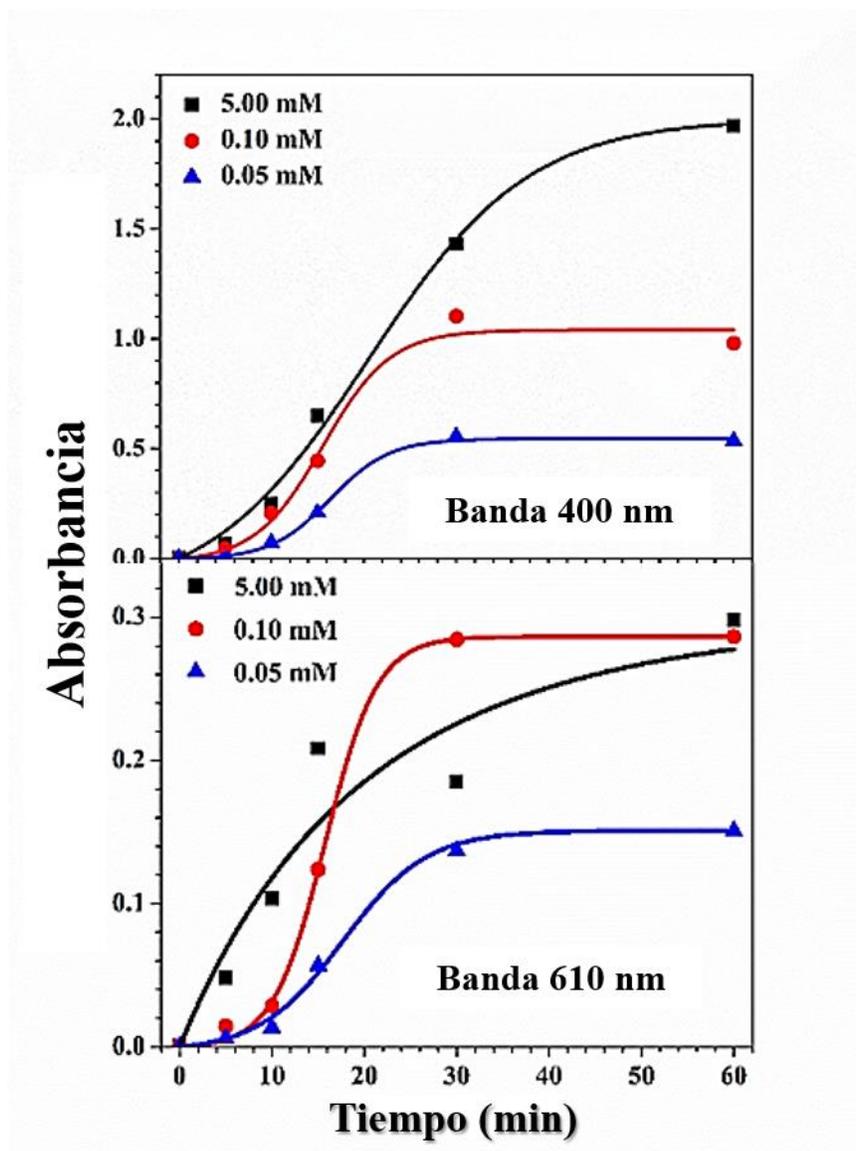


Figura 5. Evolución temporal de la absorbancia a 400 nm (a) y 610 nm (b) para cada una de las muestras, y su ajuste con el modelo FW (línea sólida)

En las curvas de ajuste de los datos experimentales es posible observar con claridad las tres fases del proceso de crecimiento de las nanopartículas: la parte inicial de la curva describe la fase de nucleación (fase de latencia), seguida de un crecimiento autocatalítico (fase exponencial) y, por último, la fase de equilibrio. Los valores de k_I obtenidos para la banda de 400 nm, presentados en la tabla 2, muestran una tendencia a aumentar de manera directa con la concentración de nitrato de plata. En otras palabras, a las muestras A y B les toma más tiempo superar la fase de nucleación con respecto a la muestra C. Lo mencionado

anteriormente es atribuible a una menor disponibilidad de iones de plata para formar plata metálica, dada la alta concentración relativa de citrato en la mezcla de reacción. De este resultado es posible inferir que el paso limitante para que progrese la reacción es la fase de nucleación, en el caso donde la concentración de plata es relativamente menor respecto a la de citrato de sodio. Lo opuesto ocurre con la constante de crecimiento k_2 , la cual es inversamente proporcional a la concentración de plata presente en la solución inicial, es decir, cuando su concentración aumenta, la tasa de crecimiento promedio disminuye. Esto puede explicarse tomando en cuenta que un número mayor de núcleos se genera a concentraciones mayores de plata.

Tabla 2. Constantes de velocidad promedio para nucleación (k_1) y crecimiento (k_2) obtenidas del ajuste de la evolución temporal de las bandas de absorción de 400 nm y 610 nm, utilizando el modelo FW.

Muestra	Banda 400 nm			Banda 610 nm		
	k_1 (min ⁻¹)	k_2 (min ⁻¹)	R ²	k_1 (min ⁻¹)	k_2 (min ⁻¹)	R ²
A	0.00193	0.30753	0.99789	0.00436	0.21671	0.99453
B	0.00379	0.26996	0.98643	0.00131	0.35392	0.99865
C	0.01246	0.13291	0.98092	0.05327	-0.01276	0.88890

El análisis cinético de la banda en 610 nm fue llevado a cabo usando el mismo modelo cinético y los resultados son mostrados en la tabla 2. Para las muestras A y B las constantes de nucleación k_1 y de crecimiento k_2 varían de manera inversa a lo observado para la banda de 400 nm. El modelo FW no presenta un buen ajuste para la muestra C mostrando una constante k_1 con un valor mayor, incluso que aquella observada en la banda de 400 y, además una constante k_2 negativa, sugiriendo que la formación de otro tipo de morfologías no es favorable bajo las condiciones de reacción descritas para esta muestra. De esta manera, el ensanchamiento de la banda de absorción observado puede deberse al crecimiento de las nanopartículas y no a la formación de partículas con diferentes geometrías. Tang *et al.*, [Tang *et al.* 2015] reportaron que la concentración de citrato es crítica para definir la morfología final de nanopartículas, específicamente para obtener

nanoprismas triangulares, siendo favorecidos a bajas concentraciones de este reactivo 5×10^{-4} M manteniendo constante la concentración de plata (10^{-4} M). Por lo tanto, diferentes morfologías son esperadas en las muestras A y B.

Microscopia Electrónica de Transmisión por Barrido

En las figuras 6 y 7 se muestran las micrografías y los histogramas de distribución de tamaño de las nanopartículas obtenidas, respectivamente, correspondientes a las muestras sintetizadas a 5, 15, 30 y 60 minutos de exposición a la luz solar.

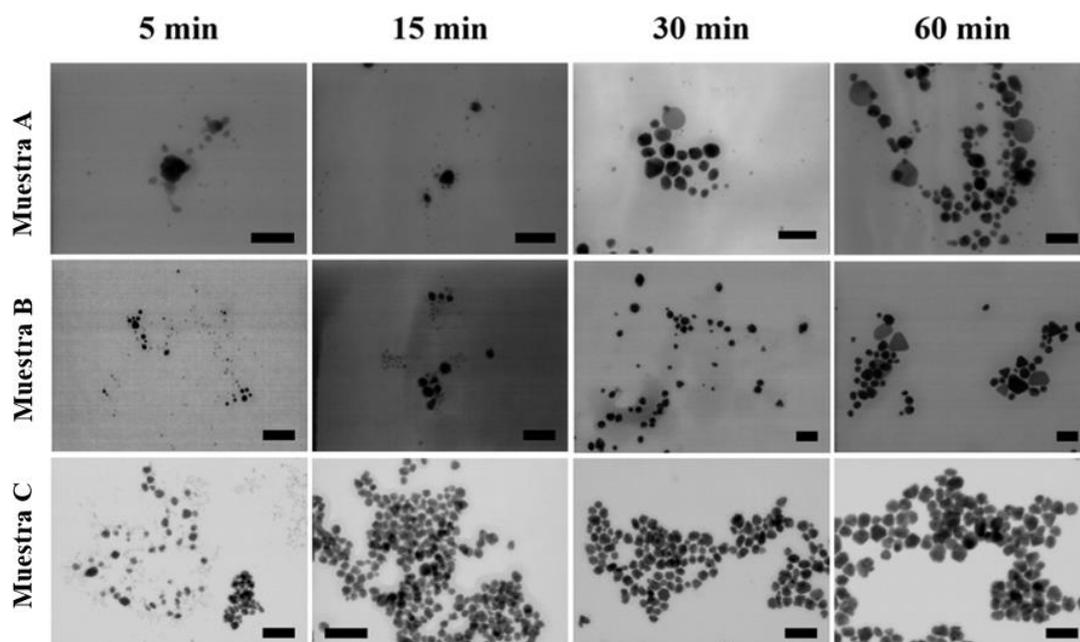


Figura 6. Micrografías electrónicas de AgNPs obtenidas a diferentes tiempos de exposición a la luz solar. La barra de escala representa 50 nm para las muestras A y B, y 100 nm para la muestra C.

En las micrografías de la figura 6 correspondientes a la muestra A es posible observar la presencia de nanopartículas esféricas (~ 5 nm) acompañadas por agregados de partículas más grandes durante los primeros 5 min de reacción. A medida que aumenta el tiempo de exposición a la luz solar, el tamaño de las partículas pequeñas también se incrementa. Después de 30 min de iluminación, un segundo grupo de partículas esferoidales de alrededor de 10 a 20 nm y partículas más grandes comienzan a aparecer (ver fig. 7). Finalmente, después de 60 min de reacción, principalmente se observan nanoestructuras

planares con forma irregular. Es importante mencionar que la población de nanopartículas pequeñas no desaparece, coexistiendo con las nanopartículas más grandes durante el intervalo de tiempo del estudio. La muestra B presenta un comportamiento similar, con la presencia de partículas esféricas pequeñas con tamaños alrededor de 5-10 nm durante los primeros 5 min de reacción. Después de 15 min una nueva población de AgNPs, con tamaños alrededor de 15 nm empiezan a aparecer, disminuyendo el número de nanopartículas más pequeñas (figura 7). A los 30 minutos de iluminación se observa la presencia de nanopartículas esféricas, con tamaños alrededor de los 17 nm, acompañadas de una población escasa de estructuras planares. Finalmente, después de 60 min, se distinguen claramente dos tipos de AgNPs: nanoprismas poligonales (triangulares y hexagonales) y pequeñas nanopartículas esféricas. Los resultados anteriormente descritos están representados en los histogramas de distribución de tamaños de la figura 7.

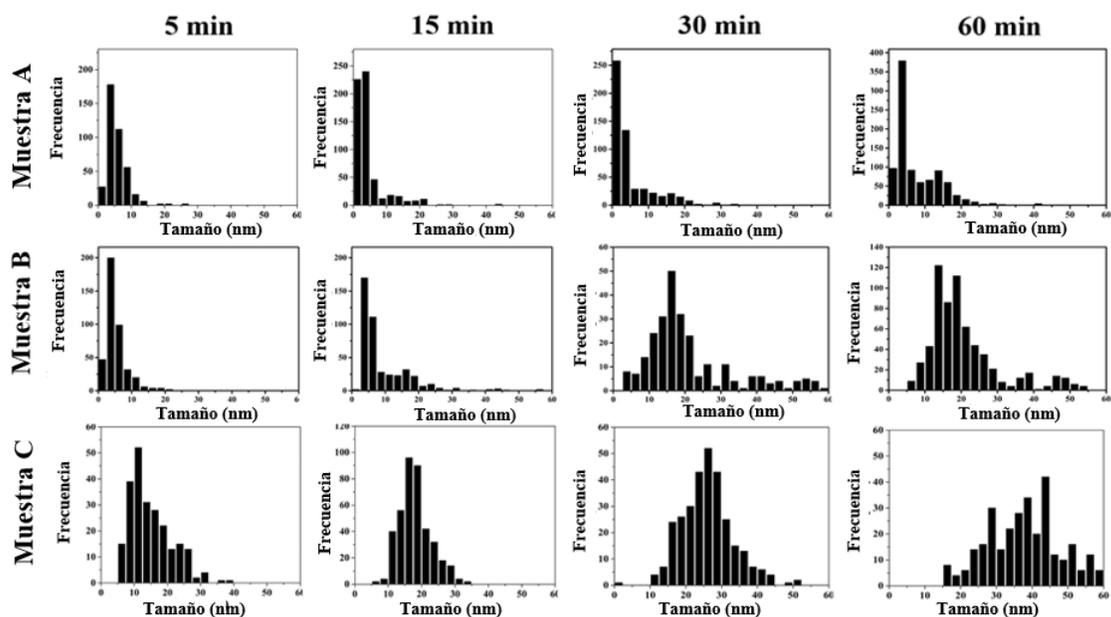


Figura 7. Histogramas de distribución de tamaño de AgNPs obtenidas a diferentes tiempos de iluminación.

Dada la dependencia de las propiedades ópticas sobre el tamaño y la forma de las nanoestructuras, tanto las micrografías como los histogramas de distribución de tamaño de las muestras A y B concuerdan con el comportamiento observado en los espectros de UV-

Vis. En estos se presumía de la posible formación de un segundo grupo de nanopartículas con relación a una segunda banda de absorción relacionada con morfologías planares, ahora bien, las micrografías correspondientes sostienen dicha suposición. Además, como lo sugiere el análisis cinético en el que se da seguimiento a la aparición de una segunda banda (610 nm) con una k_I mayor para la muestra A (Ag^+ 0.05 mM) respecto a la muestra B (Ag^+ 0.10 mM), esto concuerda con una aparición más temprana de las AgNPs con formas planares en la muestra A.

En las micrografías correspondientes a la muestra C (figura 6) se puede apreciar que la formación de nanopartículas ocurre dentro de los primeros 5 minutos de exposición a la luz solar, obteniéndose partículas con un tamaño aproximado de 12 nm. Posteriormente, éstas adquieren forma esferoidal acompañada de un incremento de tamaño. Después de 30 min de iluminación, el proceso de crecimiento continua, no obstante, las partículas comienzan a distorsionarse presentando una distribución de tamaño más ancha. Finalmente, después de 60 min las partículas alcanzan su tamaño final centrado alrededor de 37 nm, con un considerable incremento de en la polidispersidad (figura 7). Sin embargo, esta proporción de precursores presenta una formación de partícula más homogénea y mejor control sobre el tamaño y la morfología, respecto a las muestras A y B. Los resultados obtenidos demuestran la versatilidad del método para controlar tanto el tamaño como la morfología de las partículas variando el tiempo de exposición a la luz solar. Además, el crecimiento de las AgNPs y el aumento de la polidispersidad son consistentes con el desplazamiento al rojo y el ensanchamiento de la banda RPSL observada en los espectros de absorción. (figura 4(c)).

Resonancia Magnética Nuclear

La molécula de citrato de sodio consiste en 6 carbonos, un grupo hidroxilo enlazado al carbono central y tres grupos carboxilatos ligados a iones de sodio. Este compuesto ha sido usado durante décadas para sintetizar nanopartículas metálicas y juega múltiples roles durante la reacción redox [Turkevich *et al.* 1951, Lee y Meisel 1982, Henglein y Giersig 1999, Sun *et al.* 2003, Pillai y Kamat 2004, Patra *et al.* 2014, Bastús *et al.* 2014]. La reducción de iones de plata por el citrato de sodio es muy lenta a temperatura ambiente, debido a la estabilidad de los complejos plata-citrato; sin embargo, la reacción puede ser

iniciada por efecto de la luz [Ahern y Garrel 1987, Sato-Berrú *et al.* 2009, Patra *et al.* 2014].

Durante la reacción de síntesis de AgNPs, el carbono central de la molécula de citrato sufre una doble oxidación, a través de la cual el grupo hidroxilo y un grupo carboxilato son eliminados con la subsecuente producción de dos electrones libres y acetona-1,3-dicarboxilato como intermediario [Ahern y Garrel 1987, Maillard *et al.* 2003]. Munro *et al.*, demostraron, por medio de experimentos de RMN, que durante el proceso de síntesis de AgNPs, el ion de citrato se descompone en iones formato y acetoacetato después de algunos minutos de reacción [Munro *et al.* 1995]. De la misma manera, Mirkin *et al.*, demostraron que la molécula de citrato no se oxida en presencia de plata sin la exposición a la luz. Esto sugiere que ambos factores, luz y la presencia de iones metálicos, son necesarios para llevar a cabo la reacción [Xue *et al.* 2008]. Para confirmar lo anterior se prepararon tres muestras para su análisis por ^1H RMN, dos de las cuales fueron soluciones acuosas de citrato de sodio a una concentración 3.0 mM, sin y con exposición a la luz solar, mientras que la tercera contenía la mezcla de reacción para la muestra C, expuesta a la luz solar durante 60 minutos. Los espectros obtenidos se muestran en la figura 8.

El espectro obtenido de ambas muestras de citrato de sodio está caracterizado por dos dobletes localizados alrededor de 2.59 ppm, correspondientes a los protones de los grupos metileno. Sin embargo, cuando la mezcla de citrato de sodio y nitrato de plata fue expuesta a la luz, el espectro obtenido mostró una nueva señal localizada alrededor de 3.54 ppm, indicando la presencia de productos de oxidación del citrato [Munro *et al.* 1995, Xue *et al.* 2008]. Teniendo como base los estudios de Munro y Mirkin, así como los resultados obtenidos, es posible inferir que los iones plata y la luz tienen un efecto sinérgico en la reacción de fotooxidación de la molécula de citrato.

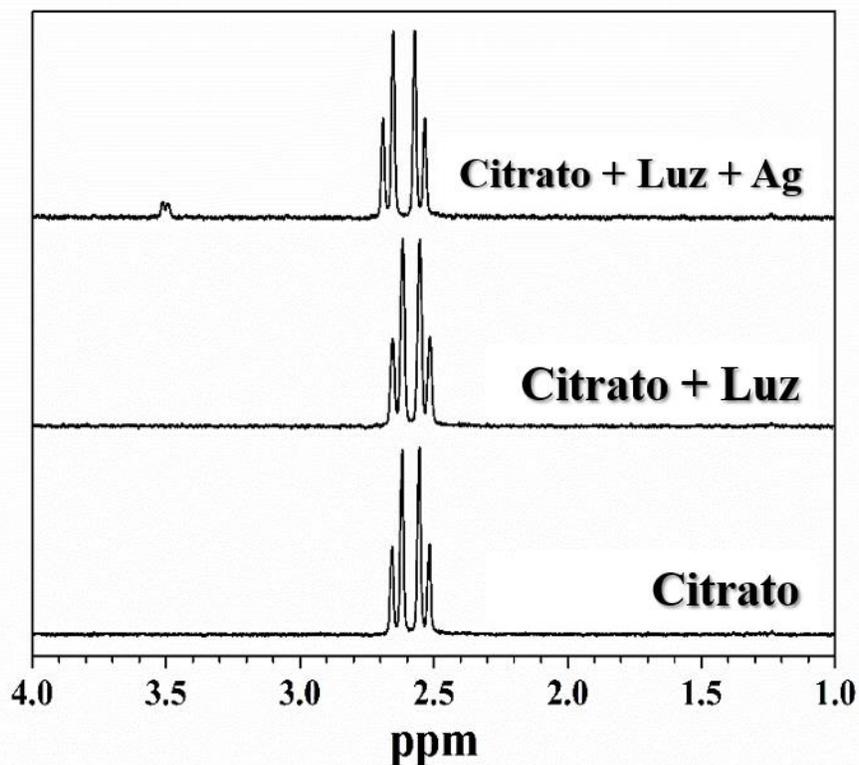


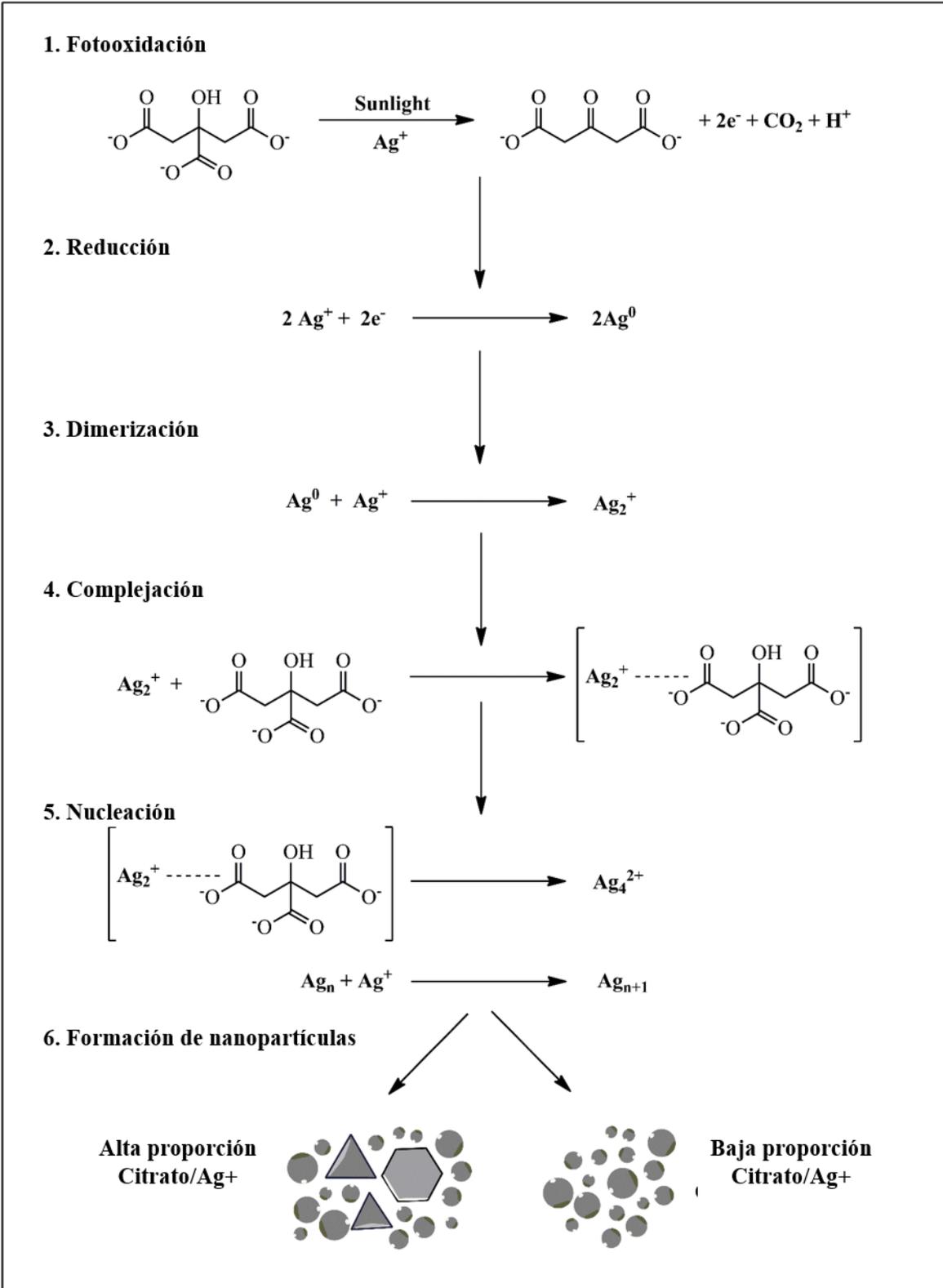
Figura 8. Espectro ^1H RMN de las soluciones estudiadas: citrato de sodio (antes y después de ser expuestas a la luz solar) y la mezcla de citrato de sodio y nitrato de plata después de 60 min de iluminación.

Mecanismo de Reacción

El proceso de síntesis de AgNPs mediado por luz solar ocurre a través de múltiples reacciones, en las que la molécula de citrato juega un papel fundamental (esquema 1). Como se mencionó previamente, basado en los resultados de RMN, la molécula de citrato actúa como un donador de electrones cuando sufre una doble oxidación en presencia de luz y iones de plata. Los electrones producidos inician la fase de reducción interactuando con los iones Ag^+ para producir Ag^0 . Posteriormente, los átomos de plata recién formados se unen a otro ion plata, formando dímeros monovalentes, Ag_2^+ , que a su vez formarán tetrameros divalentes, Ag_4^{2+} , los cuales actúan como monómeros en la etapa de nucleación de las AgNPs [Ershov *et al.* 1993, Janata *et al.* 1994]. Durante esta etapa, la molécula de citrato actúa como un agente acomplejante sobre los cationes diméricos. Esta etapa determina los procesos de nucleación y crecimiento de las partículas dependiendo de la

concentración relativa de los precursores. [Ershov *et al.* 1993, Janata *et al.* 1994] Cuando la concentración relativa de la plata es baja respecto al citrato, el proceso de nucleación es más lento, debido a que la mayoría de los dímeros Ag_2^+ se encuentran formando complejos citrato-dímero (citrato- Ag_2^+), disminuyendo la tasa de formación de tetrámeros, lo que lleva a una menor producción de núcleos y la formación de partículas grandes y polidispersas. En el caso opuesto, cuando la concentración de ambos reactivos es similar, el número de complejos citrato- Ag_2^+ es menor, dando lugar a un proceso de nucleación más rápido y un crecimiento homogéneo de nanopartículas con el tamaño y forma controlados. Recientemente, Bastús y colaboradores [Bastús *et al.* 2014] propusieron un mecanismo similar para la síntesis de AgNPs monodispersas utilizando ácido tánico como agente reductor.

Esquema 1. Mecanismo de reacción para la formación de AgNPs mediante la fotorreducción de iones Ag^+ usando citrato como reductor.



Conclusiones Parciales

El método de síntesis usando luz solar en la síntesis de nanopartículas de plata por fotorreducción directa con citrato como reductor/estabilizante resulta ser una metodología confiable, simple y económica con un buen control del tamaño y de la forma. Dado que se basa en una fuente de iluminación natural, tiene la principal desventaja de ser influenciada por el clima; a pesar de esto, ofrece una alternativa sustentable para la síntesis de AgNPs puesto que cumple con casi todos los principios de la química verde. La proporción de citrato/plata es un factor crítico sobre la cinética de reacción, determinando la morfología y el tamaño de las partículas obtenidas. La reacción puede ser descrita por el modelo de dos-pasos de Finke-Watzky, mostrando buen ajuste de los datos experimentales. Las constantes de reacción obtenidas de cada experimento, así como los resultados de microscopía electrónica, dan soporte al mecanismo de reacción propuesto, no obstante, más experimentos son necesarios para comprobarlo.

SÍNTESIS FITOQUÍMICA DE NANOPARTÍCULAS DE PLATA ASISTIDA POR LUZ SOLAR UTILIZANDO EXTRATO ACUOSO DE SEMILLAS DE *Albizzia lebbbeck* (L) Benth.

Análisis del Extracto

Los resultados del tamizaje fitoquímico del extracto ALS se muestran/enlistan en la tabla 3. Éste reveló la presencia de carbohidratos reductores y saponinas, mientras que los demás componentes evaluados no fueron detectados. Lo que puede estar relacionado con la diferente solubilidad de las biomoléculas, así como la distribución de estas en la planta, debido a que diferentes compuestos son encontrados en las hojas, tallo, corteza y semillas [El-Hawary *et al.* 2011]. La utilización de carbohidratos y de saponinas como agentes reductores en la síntesis de nanopartículas de plata ha sido reportada en trabajos recientes [Meshram *et al.* 2013, Geethalakshmi y Sarada 2012, Debnath y Das 2019]. Sin embargo, debido a la presencia de carbohidratos en la estructura química de las saponinas, no se descarta una posible sinergia entre estas dos sustancias como agentes reductores.

Tabla 3. Resultados del tamizaje fitoquímico cualitativo del extracto ALS.

Prueba	Metabolito	Resultado
Fehling	Carbohidratos reductores	+
Lugol	Almidón	-
Biuret	Proteínas	-
Espuma	Saponinas	+
FeCl₃	Taninos	-
NaOH	Flavonoides	-
Salkowski	Esteroides	-
Bouchardat	Alcaloides	-
Borntrager	Antraquinonas	-
+ = detectado; - = no detectado.		

Los espectros de FT-IR del extracto ALS liofilizado y de las AgNPs sintetizadas se presentan en la figura 9. Ambas muestras presentan señales similares, donde se puede observar una banda ancha que va de 3600 cm⁻¹ a 3000 cm⁻¹ relacionada con los grupos hidroxilo (–OH) de los glicósidos de saponinas, así también como de carbohidratos y ácidos carboxílicos que, sin embargo, es más estrecha para la muestra de AgNPs. También, en el espectro de ALS, la señal característica a enlaces C–H puede ser observada en 2926

cm^{-1} , 2853 cm^{-1} , 1452 cm^{-1} , 1383 cm^{-1} y 1348 cm^{-1} . Además, en la región comprendida entre 1300 cm^{-1} Y 900 cm^{-1} se pueden observar múltiples señales, las cuales pueden asignarse a enlaces c-o presentes en éteres y/o alcoholes, donde los primeros aparecen a menor número de onda. Como se puede observar, los espectros son muy similares y comparten los mismos grupos funcionales, indicando un posible recubrimiento de las nanopartículas con las biomoléculas del extracto. Sin embargo, es posible apreciar la disminución de la amplitud de la banda en la región de altas frecuencias, así como también la intensidad de las bandas localizadas en 1600 cm^{-1} y 1400 cm^{-1} en el espectro de AgNPs. Lo dicho anteriormente da una idea aproximada del posible mecanismo de reacción, dado que estas bandas son asignadas a grupos carboxílicos que pueden estar reaccionando y liberando electrones, lo que finalmente pueda dar lugar a la reducción de los iones de plata.

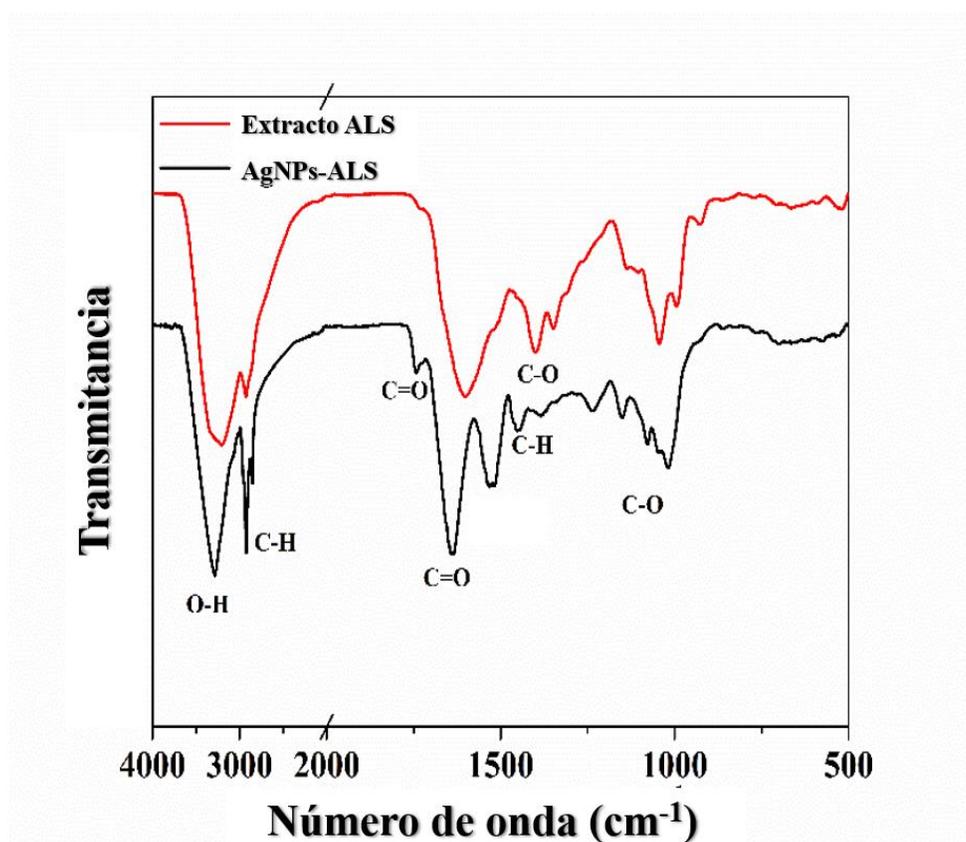


Figura 9. Espectros de FT-IR de muestras liofilizadas de extracto ALS y nanopartículas de plata.

Efecto de la Concentración de los Precursores

La figura 10(a-e) muestra los espectros de absorción óptica de las nanopartículas de plata obtenidas al variar la concentración de los precursores. Cada inciso de la figura corresponde a un conjunto de muestras, en las cuales se mantuvo constante la concentración de plata, mientras se variaba la concentración de extracto. Todos los espectros presentan la banda de absorción característica de AgNPs, centrada alrededor de 410 nm, asociada a la RPSL. Como se mencionó anteriormente, la forma y posición de esta banda dan una idea aproximada del tamaño y morfología de las nanopartículas obtenidas. Adicionalmente, es posible observar que conforme se incrementa la concentración de los precursores, la banda de absorción se desplaza a longitudes de onda mayores, lo cual sugiere un aumento de tamaño de las AgNPs.

Con la finalidad de demostrar el efecto de la luz solar sobre la síntesis, se llevó a cabo un conjunto de experimentos control, cuyos resultados son presentados en la figura 10(f). Se puede observar que tanto los espectros de los precursores como los de las mezclas de reacción a tiempo cero y sin exposición a la luz solar no presentan bandas en la región visible del espectro, resultado que contrasta al obtenido después de exponer la mezcla de reacción a la luz durante 1 hora. De estos resultados se puede inferir el papel fundamental que desempeña la luz para la síntesis de AgNPs. Sin embargo, el rol exacto de ésta en el mecanismo de reacción aún se encuentra en discusión [**Xue *et al.* 2008, Xiong *et al.* 2007, Sakamoto *et al.* 2009**] y es necesario realizar más estudios para tener un entendimiento mayor del fenómeno.

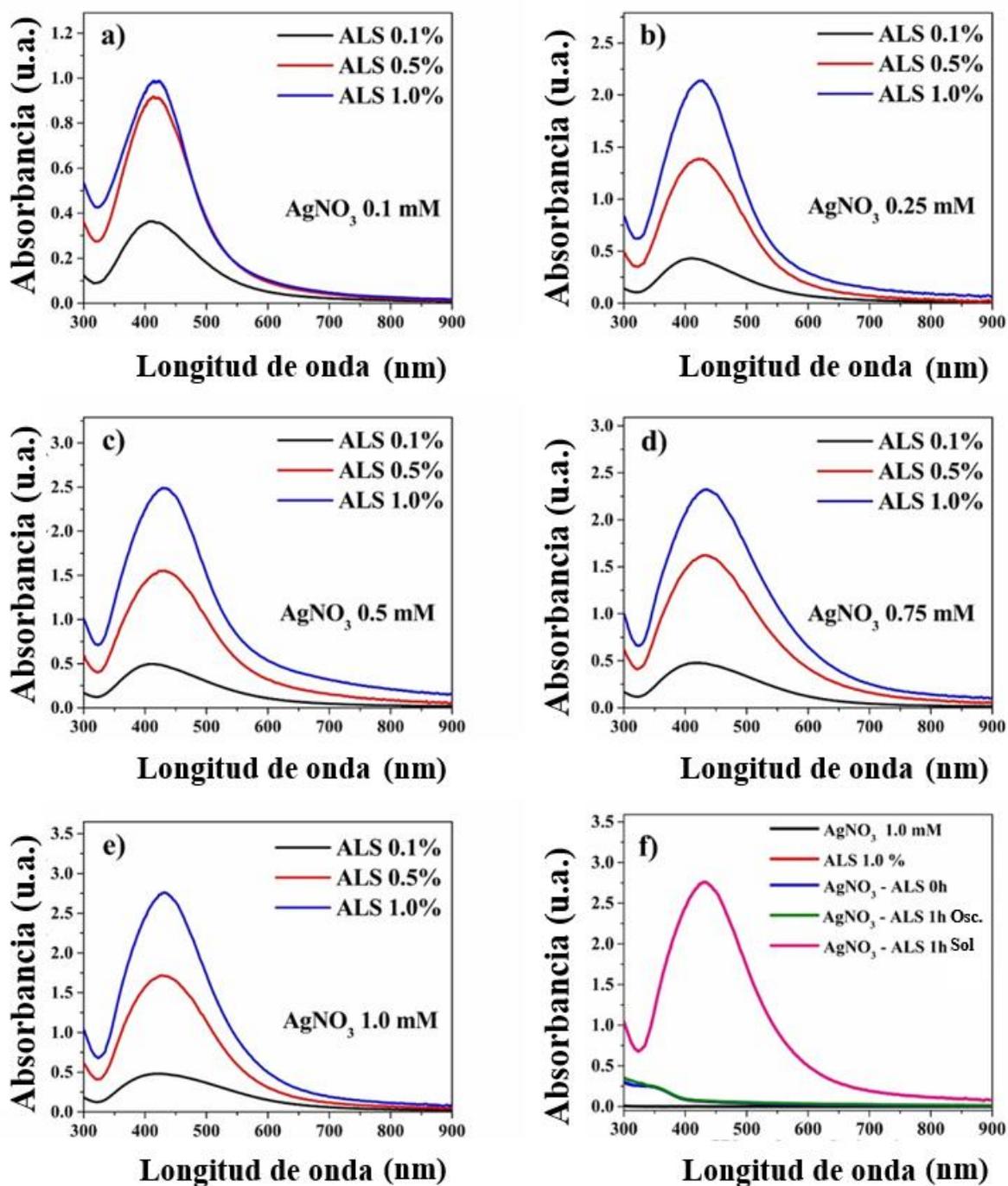


Figura 10. Espectros de absorción óptica de las AgNPs sintetizadas (a-e) y experimentos control (f).

Las micrografías STEM correspondientes a las muestras sintetizadas con la mayor y menor concentración de extracto de cada conjunto, están representadas en la figura 11. En estas

imágenes se pueden observar nanopartículas con un tamaño promedio de alrededor de 12 nm. Las imágenes pertenecientes a las series de AgNPs con una concentración de extracto ALS de 0.1% muestran un tamaño promedio similar, a pesar de las diferentes concentraciones de plata utilizadas. Basado en lo anterior, se puede decir que la presencia de extracto en solución es tan baja que la concentración de plata no tiene influencia sobre el tamaño de nanopartículas. Por otro lado, cuando la concentración del extracto se incrementa a 1.0%, es posible modular el tamaño de las nanopartículas. En este mismo sentido, los histogramas de distribución de tamaños (figura 11) muestran que la concentración de plata afecta tanto al tamaño como a la polidispersidad de las nanopartículas. En otras palabras, cuando se utiliza una concentración de extracto al 1% y una baja concentración de plata, las nanopartículas resultantes presentan un tamaño y una polidispersidad menor. Contrario a lo que ocurre cuando se incrementa la concentración de plata.

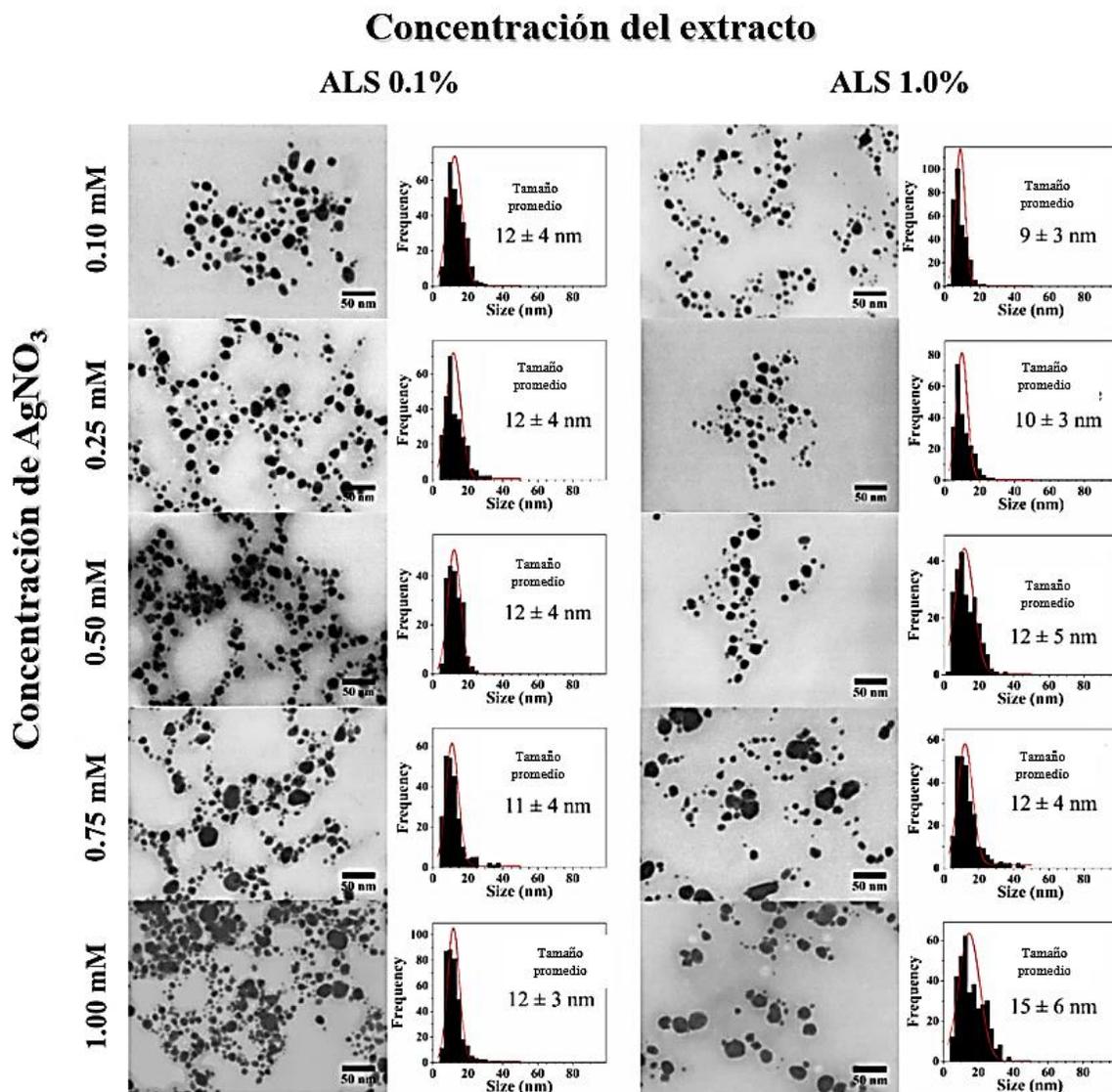


Figura 11. Imágenes STEM y distribuciones de tamaño de AgNPs sintetizadas con extracto ALS al 0.1% y 1.0%, variando la concentración de plata.

La composición elemental de las nanopartículas obtenidas fue confirmada mediante espectroscopia de dispersión de energía de rayos X. La figura 12(a) presenta un cúmulo de AgNPs y su correspondiente espectro EDS, que indica la presencia de plata, azufre, sodio, carbono, nitrógeno y oxígeno. Estos hallazgos en conjunto con el mapa de distribución elemental (figura 12(b)), confirman la naturaleza metálica de las nanopartículas y su recubrimiento orgánico, como puede observarse en el traslape de las distribuciones de los elementos plata y carbono.

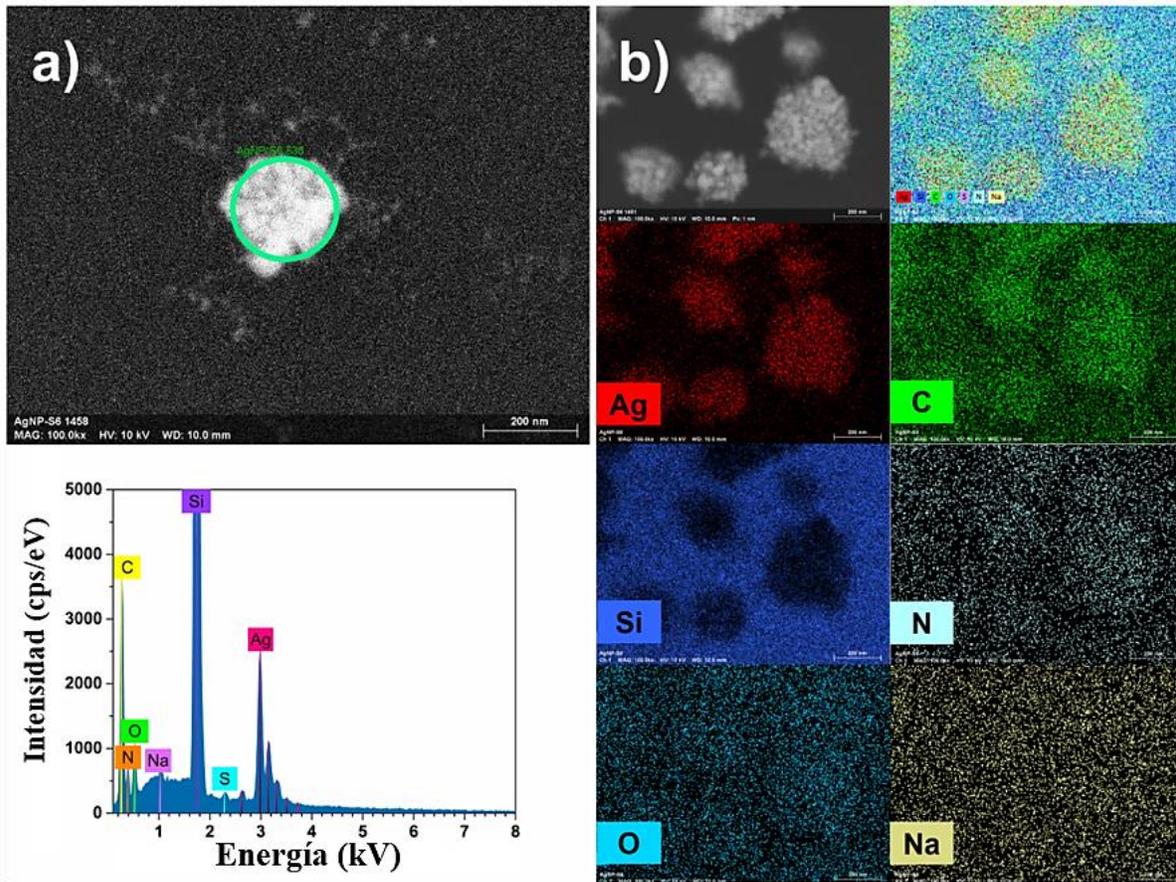


Figura 12. AgNPs depositadas sobre silicio y su espectro EDS (a). Mapas de distribución elemental de cúmulos de AgNPs depositados en silicio (b).

Estabilidad Coloidal

Las AgNPs obtenidas presentaron buena estabilidad coloidal a temperatura ambiente, con valores de potencial- ζ alrededor de -32 mV, este valor indica que las partículas se encuentran recubiertas con biomoléculas de carga negativa. Con el objetivo de determinar la naturaleza de las especies químicas adsorbidas en la superficie de la estructura metálica se analizó el efecto del pH y la fuerza iónica en el valor del potencial- ζ .

En la figura 13 se puede apreciar que en condiciones ácidas (valores de pH inferiores a 5) el valor del potencial- ζ se incrementa drásticamente y el sistema se desestabiliza y colapsa, como puede apreciarse en los cambios que ocurren en los espectros de absorción de la suspensión. este comportamiento puede explicarse considerando la protonación de grupos

funcionales ionizables, como carboxilatos. Sin embargo, la suspensión de partículas presentó buena estabilidad en el intervalo de pH entre 5 y 12, con valores de potencial- ζ cercanos -35 mV. A pH más alto, se observa nuevamente un incremento en el valor del potencial, el cual puede deberse al exceso de iones presentes en la solución, como se describe a continuación. Como prueba adicional, se varió la fuerza iónica de la suspensión de AgNPs en el intervalo de 0 a 0.86 m, utilizando cloruro de sodio (NaCl). En la figura 9 se muestra el comportamiento del potencial zeta en función de la fuerza iónica, éste varía desde valores cercanos a -30 mV hasta un valor cercano a -5 mV. Este incremento se debe a la compresión de la doble capa eléctrica causada por el aumento de iones en el medio [Tadros 2007], lo cual ocasiona una ligera desestabilización del sistema, como puede apreciarse en los espectros de absorción correspondientes.

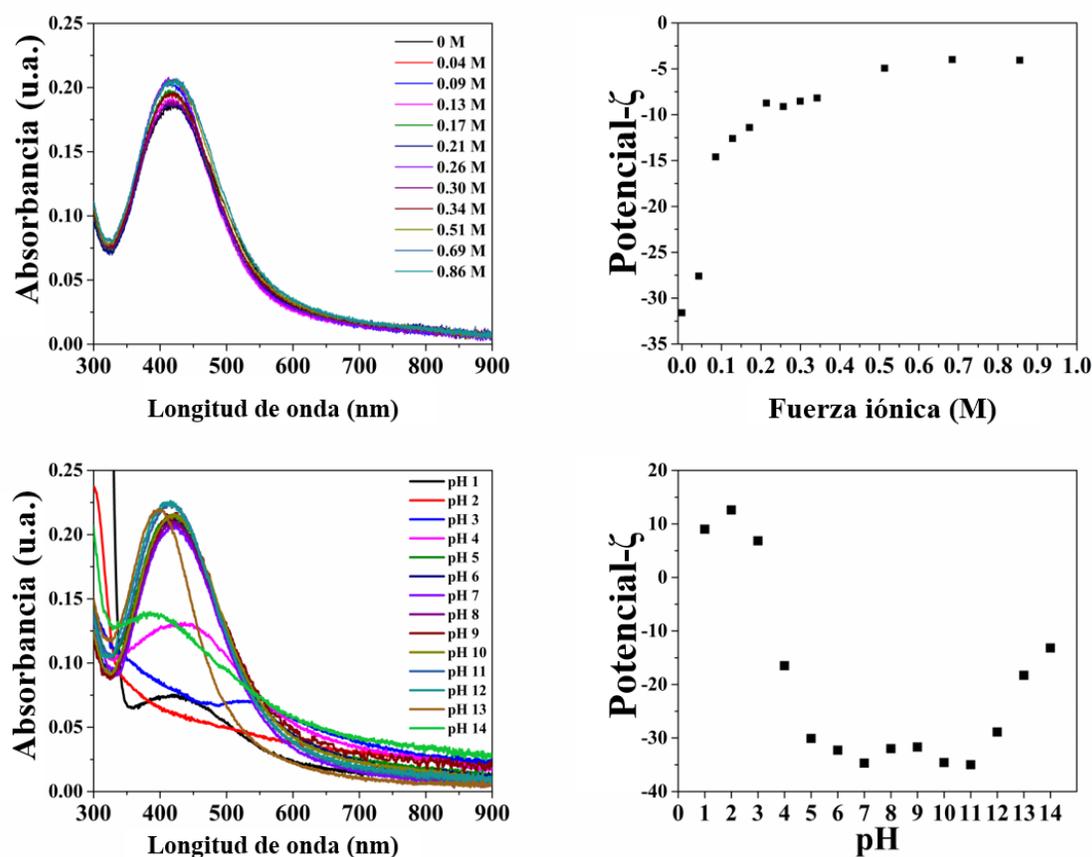


Figura 13. Análisis de estabilidad coloidal a diferentes fuerzas iónicas (graficas superiores) y diferentes valores de pH (gráficas inferiores) y sus correspondientes espectros de absorción óptica.

Análisis Cinético

El análisis cinético de la reacción se llevó a cabo utilizando una mezcla de 1.0% de extracto ALS y 0.25 mM de nitrato de plata, dado que la banda RPSL de la suspensión de AgNPs resultante de esta mezcla presentó la menor anchura a media altura (FWHM, por sus siglas en inglés) y una relación entre ambos semianchos a media altura (HWHM, por sus siglas en inglés) más cercana a la unidad. La evolución temporal del espectro de absorción de la muestra se presenta en la figura 14(a) y el cambio de la absorbancia a una longitud de onda de 420 nm se analizó mediante un modelo cinético de primer orden, representada en la siguiente ecuación:

$$A_t = A_\infty(1 - e^{-k \cdot t}) \quad (8)$$

donde A_t es la absorbancia a tiempo t , A_∞ es la absorbancia a tiempos largos y k es la constante de velocidad de primer orden. La figura 14(b) representa la absorbancia, monitoreada a 420 nm, graficada contra el tiempo de reacción. Del ajuste de los datos experimentales, se encontró una constante de velocidad con un valor de $k = 0.859 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$, cuyo valor es del mismo orden de magnitud al reportado en otros trabajos similares [Chevion *et al.* 2014].

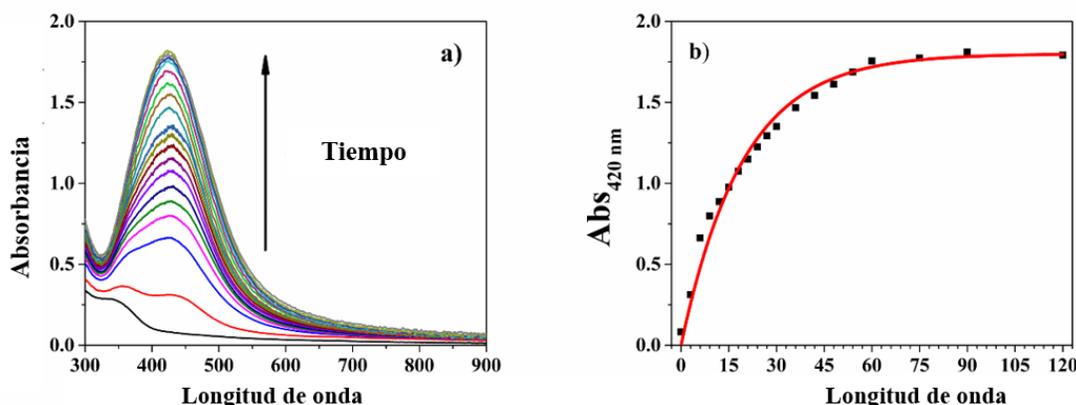


Figura 14. Cinética de formación de AgNPs usando una mezcla de 1.0% de extracto ALS y 0.25 mM AgNO_3 desde 0 a 120 min en diferentes intervalos de tiempo (a). Evolución temporal de la absorbancia a 420 nm graficada contra el tiempo de reacción, la línea roja representa el ajuste de los datos experimentales usando la ecuación 2 (b).

Comparación con las Nanopartículas de Plata Obtenidas por Fotorreducción Directa Utilizando Citrato de Sodio

La principal desventaja de usar la técnica solar para sintetizar AgNPs usando citrato como único agente reductor y estabilizante, es la variedad de formas de partícula que ocurren cuando la relación citrato/plata es alta [**Felix-Dominguez et al. 2019**]. A diferencia de la síntesis con citrato, cuando se utiliza el extracto ALS, la concentración de los precursores tiene un menor impacto en la morfología de las partículas, ya que en todos los casos estudiados se obtuvieron partículas esféricas. Para llevar a cabo esta comparación, se prepararon tres mezclas de reacción manteniendo la concentración de plata 0.1 mM: la primera usando extracto ALS (1.0%) como agente reductor, la segunda usando citrato (3.0 mM) y la tercera, combinando ambos reactivos. Estas muestras fueron expuestas a la luz solar durante 1 hora, bajo las condiciones ya mencionadas en la sección experimental. Las muestras mencionadas se prepararon por triplicado (ver figura 15).

Los espectros de absorción óptica de las AgNPs obtenidas muestran claras diferencias. Los espectros resultantes de AgNPs usando únicamente extracto presentaron una banda cercana a 410 nm, indicativo de nanopartículas esféricas. Por otro lado, el espectro de las nanopartículas sintetizadas con citrato presenta dos bandas de absorción alrededor de 410 nm y 600 nm, asociado a AgNPs con morfologías planares [**Tang et al. 2015, Felix-Dominguez et al. 2019**]. En el tercer experimento, donde ambos agentes reductores fueron usados, el espectro únicamente mostró una banda localizada en 410 nm, de mayor intensidad que en los otros dos experimentos. Se puede decir que el incremento en intensidad de esta banda es causado por la acción sinérgica del ion citrato y los componentes del extracto, que aceleran la reacción y producen una mayor población de nanopartículas esféricas muy pequeñas y, por lo tanto, una mayor absorbancia. También, la desaparición de la segunda banda es evidencia de un posible mecanismo inhibitorio de los componentes del extracto ALS sobre la formación de diferentes morfologías planares. Sin embargo, más experimentos son necesarios para probar el posible mecanismo inhibitorio.

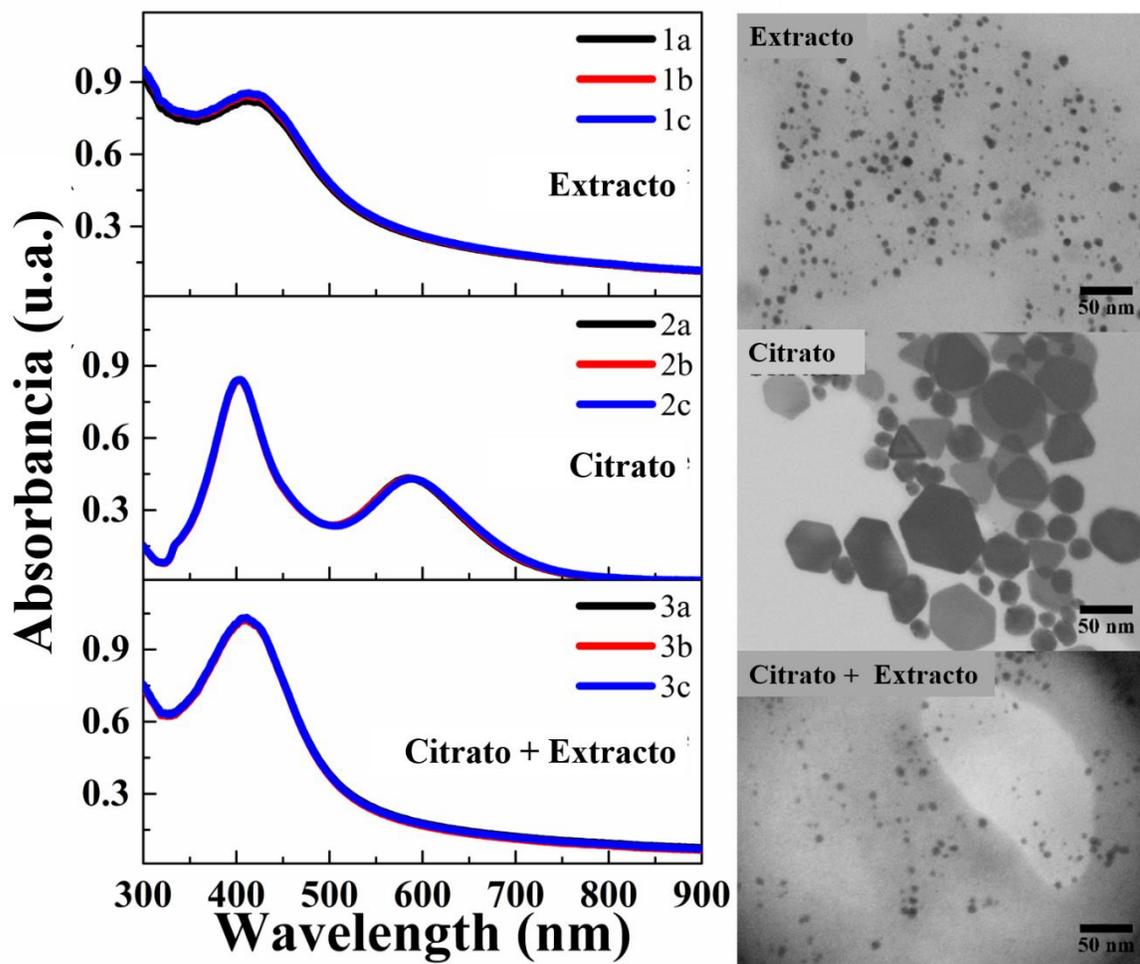


Figura 15. Espectros de absorción óptica (izquierda) y sus correspondientes micrografías STEM (derecha) de la síntesis comparativa usando extracto, citrato y su combinación. La barra de escala corresponde a 50 nm.

Con base en los resultados experimentales es posible proponer un posible mecanismo de reacción. Primero, los principales componentes detectados en el extracto son carbohidratos reductores y saponinas, los primeros juegan un rol de agente reductor y los segundos son surfactantes naturales. Ambos compuestos integran un sistema ideal para generar nanoestructuras y mantenerlas dispersas. Además, estos compuestos tienen grupos hidroxilo, carbonilo y carboxilo en su estructura química, los cuales pueden actuar como reductores produciendo los núcleos iniciales de plata. La presencia de grupos funcionales cargados negativamente facilita la atracción electrostática de los cationes de plata con las

biomoléculas. Subsecuentemente, estos iones de plata son reducidos mientras estos grupos químicos son oxidados [Husen y Iqbal 2019]. Entonces, los núcleos recubiertos con biomoléculas pueden crecer de manera controlada en un sistema estabilizado por repulsión electrostática, como se demostró mediante las mediciones de potencial- ζ y su respuesta a variaciones de pH y fuerza iónica.

Conclusiones Parciales

El extracto ALS es una buena fuente de constituyentes para producir nanopartículas de plata, principalmente carbohidratos reductores y saponinas, los cuales pueden ser asociados a la reducción y estabilización de nanopartículas. La técnica aquí reportada ha probado ser un método altamente eficiente para la síntesis de AgNPs con tamaño y morfología controlados. También, la simplicidad y rapidez del método contrasta con otras rutas biosintéticas para la síntesis de AgNPs. La comparación entre las técnicas de síntesis solar usando extracto ALS y citrato de sodio como formadores de AgNPs reafirma la confiabilidad y capacidad de estas metodologías para producir nanopartículas con tamaño pequeño y sin variabilidad en la morfología. Finalmente, los dos principales componentes del extracto, carbohidratos reductores y saponinas pueden explicar la síntesis y buen control sobre el tamaño de las nanopartículas obtenidas. Desarrollo de nuevo método ecológico y confiable para la síntesis de AgNPs utilizando extracto acuoso de ALS y luz solar.

CAPÍTULO V

CONCLUSIONES GLOBALES

En este trabajo de tesis se logró establecer una metodología fotoquímica basada en el uso de luz solar para la síntesis de nanopartículas de plata. Así como también, se logró el control del tamaño y la forma y, por lo tanto, de sus propiedades ópticas. Con estos resultados, se proponen mecanismos de reacción para las dos aproximaciones a la técnica fotoquímica. Ambas técnicas, ya sea utilizando citrato o extracto ALS cumplen con los principios de la química verde ofreciendo una metodología alternativa sustentable para la síntesis de AgNPs.

RECOMENDACIONES Y TRABAJO FUTURO

Llevar a cabo la síntesis de AgNPs utilizando distintas fuentes de iluminación para evaluar el efecto de la longitud de onda

REFERENCIAS

- Abe, Koji, Takeshi Hanada, Yuji Yoshida, Nobutaka Tanigaki, Hiroshi Takiguchi, Hiroshi Nagasawa, Masami Nakamoto, Tomohiko Yamaguchi, and Kiyoshi Yase. 1998. "Two-Dimensional Array of Silver Nanoparticles." *Thin Solid Films*. [https://doi.org/10.1016/s0040-6090\(98\)00702-0](https://doi.org/10.1016/s0040-6090(98)00702-0).
- Abid, J. P., A. W. Wark, P. F. Brevet, and H. H. Girault. 2002. "Preparation of Silver Nanoparticles in Solution from a Silver Salt by Laser Irradiation." *Chemical Communications*, no. 7 (April): 792–93.
- Abou El-Nour, Kholoud M. M., Ala'a Eftaiha, Abdulrhman Al-Warthan, and Reda A. A. Ammar. 2010. "Synthesis and Applications of Silver Nanoparticles." *Arabian Journal of Chemistry* 3 (3): 135–40.
- Ahern, Angela M., and Robin L. Garrell. 1987. "In Situ Photoreduced Silver Nitrate as a Substrate for Surface-Enhanced Raman Spectroscopy." *Analytical Chemistry*. <https://doi.org/10.1021/ac00150a020>.
- Ahlawat, Dharamvir Singh, Rekha Kumari, Rachna, and Indu Yadav. 2014. "Synthesis and Characterization of Sol–Gel Prepared Silver Nanoparticles." *International Journal of Nanoscience* 13 (01): 1450004.
- Ahmad, Absar, Satyajyoti Senapati, M. Islam Khan, Rajiv Kumar, R. Ramani, V. Srinivas, and Murali Sastry. 2003. "Intracellular Synthesis of Gold Nanoparticles by a Novel Alkalotolerant actinomycete, *Rhodococcus* species." *Nanotechnology*. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/14/7/323>.
- Akther, Tahira, Vabeiryureilai Mathipi, Nachimuthu Senthil Kumar, Mubarakali Davoodbasha, and Hemalatha Srinivasan. 2019. "Fungal-Mediated Synthesis of Pharmaceutically Active Silver Nanoparticles and Anticancer Property against A549 Cells through Apoptosis." *Environmental Science and Pollution Research*. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-04718-w>.
- Anastas, Paul, and Nicolas Eghbali. 2010. "Green Chemistry: Principles and Practice." *Chem. Soc. Rev.* <https://doi.org/10.1039/b918763b>.
- An, Jing, Bin Tang, Xiaohua Ning, Ji Zhou, Bing Zhao, Weiqing Xu, Charlie Corredor, and John R. Lombardi. 2007. "Photoinduced Shape Evolution: From Triangular to Hexagonal Silver Nanoplates." *The Journal of Physical Chemistry C*. <https://doi.org/10.1021/jp0745081>.
- Annadhasan, M., V. R. SankarBabu, R. Naresh, K. Umamaheswari, and N. Rajendiran. 2012. "A Sunlight-Induced Rapid Synthesis of Silver Nanoparticles Using Sodium Salt of N-Cholyl Amino Acids and Its Antimicrobial Applications." *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2012.03.009>.

- Annu, Akbar Ali, and Shakeel Ahmed. 2018. "Green Synthesis of Metal, Metal Oxide Nanoparticles, and Their Various Applications." In *Handbook of Ecomaterials*, edited by Leticia Myriam Torres Martínez, Oxana Vasilievna Kharissova, and Boris Ildusovich Kharisov, 13:1–45. Cham: Springer International Publishing.
- Arshadi, Elham. 2017. "Green Synthesis and Characterization of Silver Nanoparticles Using Fructose." *Asian Journal of Green Chemistry* 3 (1. pp. 1-84): 41–50.
- Ashkarran, Ali Akbar, Azam Irajizad, Seyed Mohammad Mahdavi, and Mohammad Mahdi Ahadian. 2009. "ZnO Nanoparticles Prepared by Electrical Arc Discharge Method in Water." *Materials Chemistry and Physics* 118 (1): 6–8.
- Asmussen, Silvana V., and Claudia I. Vallo. 2018. "Absorber Materials Based on Polymer Nanocomposites Containing Silver Nanoparticles for Solar Thermal Collectors." *Solar Energy* 174 (November): 640–47.
- Awazu, Koichi, Makoto Fujimaki, Carsten Rockstuhl, Junji Tominaga, Hirotaka Murakami, Yoshimichi Ohki, Naoya Yoshida, and Toshiya Watanabe. 2008. "A Plasmonic Photocatalyst Consisting of Silver Nanoparticles Embedded in Titanium Dioxide." *Journal of the American Chemical Society*. <https://doi.org/10.1021/ja076503n>.
- Barros, Caio Henrique Nasi de, Guilherme Crispim Faria Cruz, Willian Mayrink, and Ljubica Tasic. 2018. "Bio-Based Synthesis of Silver Nanoparticles from Orange Waste: Effects of Distinct Biomolecule Coatings on Size, Morphology, and Antimicrobial Activity." *Nanotechnology, Science and Applications* 11 (March): 1–14.
- Bastús, Neus G., Florind Merkoçi, Jordi Piella, and Victor Puntès. 2014. "Synthesis of Highly Monodisperse Citrate-Stabilized Silver Nanoparticles of up to 200 Nm: Kinetic Control and Catalytic Properties." *Chemistry of Materials*. <https://doi.org/10.1021/cm500316k>.
- Behnam, Mohammad Ali, Farzin Emami, Zahra Sobhani, Omid Koochi-Hosseini, Amir Reza Dehghanian, Seyed Mojtaba Zebarjad, Mohammad Hadi Moghim, and Ahmad Oryan. 2018. "Novel Combination of Silver Nanoparticles and Carbon Nanotubes for Plasmonic Photo Thermal Therapy in Melanoma Cancer Model." *Advanced Pharmaceutical Bulletin* 8 (1): 49–55.
- Bhaduri, Gaurav A., Ross Little, Ramdas B. Khomane, Suhas U. Lokhande, Bhaskar D. Kulkarni, Budhika G. Mendis, and Lidija Šiller. 2013. "Green Synthesis of Silver Nanoparticles Using Sunlight." *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2013.02.015>.
- Bhardwaj, Abhishek Kumar, Abhishek Shukla, Shweta Maurya, Subhash Chandra Singh, Kailash N. Uttam, Shanthi Sundaram, Mohan P. Singh, and Ram Gopal. 2018. "Direct Sunlight Enabled Photo-Biochemical Synthesis of Silver Nanoparticles and Their Bactericidal Efficacy: Photon Energy as Key for Size and Distribution

- Control.” *Journal of Photochemistry and Photobiology. B, Biology* 188 (November): 42–49.
- Borase, Hemant P., Bipinchandra K. Salunke, Rahul B. Salunkhe, Chandrashekhar D. Patil, John E. Hallsworth, Beom S. Kim, and Satish V. Patil. 2014. “Plant Extract: A Promising Biomatrix for Ecofriendly, Controlled Synthesis of Silver Nanoparticles.” *Applied Biochemistry and Biotechnology* 173 (1): 1–29.
- Chandran, S. P., M. Chaudhary, R. Pasricha, A. Ahmad, and M. Sastry. 2006. “Synthesis of Gold Nanotriangles and Silver Nanoparticles Using Aloe Vera Plant Extract.” *Biotechnology Progress*. <https://doi.org/10.1021/bp0501423>.
- Cheviron, Perrine, Fabrice Gouanvé, and Eliane Espuche. 2014. “Green Synthesis of Colloid Silver Nanoparticles and Resulting Biodegradable Starch/silver Nanocomposites.” *Carbohydrate Polymers*. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.02.059>.
- Chung, Ill-Min, Inmyoung Park, Kim Seung-Hyun, Muthu Thiruvengadam, and Govindasamy Rajakumar. 2016. “Plant-Mediated Synthesis of Silver Nanoparticles: Their Characteristic Properties and Therapeutic Applications.” *Nanoscale Research Letters* 11 (1): 40.
- Colomban, Philippe. 2010. “ChemInform Abstract: The Use of Metal Nanoparticles to Produce Yellow, Red and Iridescent Colour, from Bronze Age to Present Times in Lustre Pottery and Glass: Solid State Chemistry, Spectroscopy and Nanostructure.” *ChemInform* 41 (27): no – no.
- Courrol, Lilia Coronato, Flávia Rodrigues de Oliveira Silva, and Laércio Gomes. 2007. “A Simple Method to Synthesize Silver Nanoparticles by Photo-Reduction.” *Colloids and Surfaces. A, Physicochemical and Engineering Aspects* 305 (1-3): 54–57.
- Creighton, J. Alan, Christopher G. Blatchford, and M. Grant Albrecht. 1979. “Plasma Resonance Enhancement of Raman Scattering by Pyridine Adsorbed on Silver or Gold Sol Particles of Size Comparable to the Excitation Wavelength.” *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2* 75: 790.
- Cui, Xiaoqiang, Chang Ming Li, Haifeng Bao, Xinting Zheng, Jianfeng Zang, Chui Ping Ooi, and Jun Guo. 2008. “Hyaluronan-Assisted Photoreduction Synthesis of Silver Nanostructures: From Nanoparticle to Nanoplate.” *The Journal of Physical Chemistry C*. <https://doi.org/10.1021/jp8014029>.
- Darroudi, Majid, Mansor Bin Ahmad, Abdul Halim Abdullah, and Nor Azowa Ibrahim. 2011. “Green Synthesis and Characterization of Gelatin-Based and Sugar-Reduced Silver Nanoparticles.” *International Journal of Nanomedicine* 6 (March): 569–74.
- Debnath, Babli, and Ratan Das. 2019. “Controlled Synthesis of Saponin-Capped Silver Nanotriangles and Their Optical Properties.” *Plasmonics*. <https://doi.org/10.1007/s11468-019-00923-y>.

- Edeoga, H. O., Department of 1Biological and 2Chemical Sciences Michael Okpara University of Agriculture, Umudike P. M. B, Umuahia, Abia State, Nigeria., D. E. Okwu, and B. O. Mbaebie. 2005. "Phytochemical Constituents of Some Nigerian Medicinal Plants." *African Journal of Biotechnology*. <https://doi.org/10.5897/ajb2005.000-3127>.
- Edwards, Peter P., and John Meurig Thomas. 2007. "Gold in a Metallic Divided State--from Faraday to Present-Day Nanoscience." *Angewandte Chemie* 46 (29): 5480–86.
- Elegbede, Joseph Adetunji, Agbaje Lateef, Musibau Adewuyi Azeez, Tesleem Babatunde Asafa, Taofeek Akangbe Yekeen, Iyabo Christianah Oladipo, Elijah Adegoke Adebayo, Lorika Selomi Beukes, and Evariste Bosco Gueguim-Kana. 2018. "Fungal Xylanases-Mediated Synthesis of Silver Nanoparticles for Catalytic and Biomedical Applications." *IET Nanobiotechnology / IET* 12 (6): 857–63.
- El-Hawary, S., K. El-Fouly, N. M. Sokkar, and Z. Talaat. 2011. "A Phytochemical Profile of Albizia Lebbeck (L.) Benth. Cultivated in Egypt." *Asian Journal of Biochemistry*. <https://doi.org/10.3923/ajb.2011.122.141>.
- El-Sayed, M. A. 2001. "Some Interesting Properties of Metals Confined in Time and Nanometer Space of Different Shapes." *Accounts of Chemical Research* 34 (4): 257–64.
- El-Sonbaty, S. M. 2013. "Fungus-Mediated Synthesis of Silver Nanoparticles and Evaluation of Antitumor Activity." *Cancer Nanotechnology* 4 (4-5): 73–79.
- Emil Kaya, Elif, Ozan Kaya, Gözde Alkan, Sebahattin Gürmen, Srečko Stopic, and Bernd Friedrich. 2019. "New Proposal for Size and Size-Distribution Evaluation of Nanoparticles Synthesized via Ultrasonic Spray Pyrolysis Using Search Algorithm Based on Image-Processing Technique." *Materials* 13 (1). <https://doi.org/10.3390/ma13010038>.
- Ershov, B. G., E. Janata, and A. Henglein. 1993. "Growth of Silver Particles in Aqueous Solution: Long-Lived 'Magic' Clusters and Ionic Strength Effects." *The Journal of Physical Chemistry*. <https://doi.org/10.1021/j100104a013>.
- Fariq, Anila, Tabeer Khan, and Azra Yasmin. 2017. "Microbial Synthesis of Nanoparticles and Their Potential Applications in Biomedicine." *Journal of Applied Biomedicine* 15 (4): 241–48.
- Fayaz, Amanulla Mohammed, Kulandaivelu Balaji, Morukattu Girilal, Ruchi Yadav, Pudupalayam Thangavelu Kalaichelvan, and Ramasamy Venketesan. 2010. "Biogenic Synthesis of Silver Nanoparticles and Their Synergistic Effect with Antibiotics: A Study against Gram-Positive and Gram-Negative Bacteria." *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology, and Medicine* 6 (1): 103–9.
- Fedlheim, Daniel L., and Colby A. Foss. 2001. *Metal Nanoparticles: Synthesis, Characterization, and Applications*. Taylor & Francis.

- Félix-Domínguez, F., J. A. González-Olmos, R. A. Iñiguez-Palomares, J. Alvarado-Rivera, R. C. Carrillo-Torres, and E. Alvarez. 2017. "Photo-Induced Solution Deposition of Silver Nanoparticles on a Tb³⁺ Doped SiO₂-GeO₂-Na₂O Glass." *Microscopy and Microanalysis*. <https://doi.org/10.1017/s143192761701042x>.
- Feynman, Richard. n.d. "There's Plenty of Room at the Bottom." *Feynman and Computation*. <https://doi.org/10.1201/9780429500459-7>.
- Fleischmann, M., P. J. Hendra, and A. J. McQuillan. 1974. "Raman Spectra of Pyridine Adsorbed at a Silver Electrode." *Chemical Physics Letters*. [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(74\)85388-1](https://doi.org/10.1016/0009-2614(74)85388-1).
- Franci, Gianluigi, Annarita Falanga, Stefania Galdiero, Luciana Palomba, Mahendra Rai, Giancarlo Morelli, and Massimiliano Galdiero. 2015. "Silver Nanoparticles as Potential Antibacterial Agents." *Molecules* 20 (5): 8856–74.
- Freestone, Ian, Nigel Meeks, Margaret Sax, and Catherine Higgitt. 2007. "The Lycurgus Cup — A Roman Nanotechnology." *Gold Bulletin*. <https://doi.org/10.1007/bf03215599>.
- Gaddy, G. A., J. L. McLain, E. S. Steigerwalt, R. Broughton, B. L. Slaten, and G. Mills. 2001. "Journal of Cluster Science." <https://doi.org/10.1023/a:1012827413518>.
- García-Barrasa, Jorge, José López-de-Luzuriaga, and Miguel Monge. 2011. "Silver Nanoparticles: Synthesis through Chemical Methods in Solution and Biomedical Applications." *Open Chemistry* 9 (1): 7–19.
- Garcia, M. A. 2011. "Surface Plasmons in Metallic Nanoparticles: Fundamentals and Applications." *Journal of Physics D: Applied Physics* 44 (28): 283001.
- Gardea-Torresdey, J. L., K. J. Tiemann, G. Gamez, K. Dokken, S. Tehuacanero, and M. José-Yacamán. 1999. "Journal of Nanoparticle Research." <https://doi.org/10.1023/a:1010008915465>.
- Gardea-Torresdey, Jorge L., Eduardo Gomez, Jose R. Peralta-Videa, Jason G. Parsons, Horacio Troiani, and Miguel Jose-Yacamán. 2003. "Alfalfa Sprouts: A Natural Source for the Synthesis of Silver Nanoparticles." *Langmuir: The ACS Journal of Surfaces and Colloids* 19 (4): 1357–61.
- Geethalakshmi, Rajarathinam, and Sarada. 2012. "Gold and Silver Nanoparticles from *Trianthema Decandra*: Synthesis, Characterization, and Antimicrobial Properties." *International Journal of Nanomedicine*. <https://doi.org/10.2147/ijn.s36516>.
- González, A. L., and Cecilia Noguez. 2007. "Optical Properties of Silver Nanoparticles." *Physica Status Solidi C* 4 (11): 4118–26.
- González-Rubio, Guillermo, Jesús González-Izquierdo, Luis Bañares, Gloria Tardajos, Antonio Rivera, Thomas Altantzis, Sara Bals, Ovidio Peña-Rodríguez, Andrés Guerrero-Martínez, and Luis M. Liz-Marzán. 2015. "Femtosecond Laser-Controlled

- Tip-to-Tip Assembly and Welding of Gold Nanorods.” *Nano Letters* 15 (12): 8282–88.
- Govindaraju, K., V. Kiruthiga, V. Ganesh Kumar, and G. Singaravelu. 2009. “Extracellular Synthesis of Silver Nanoparticles by a Marine Alga, *Sargassum Wightii* Grevilli and Their Antibacterial Effects.” *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 9 (9): 5497–5501.
- Grzelczak, Marek, and Luis M. Liz-Marzán. 2014. “The Relevance of Light in the Formation of Colloidal Metal Nanoparticles.” *Chemical Society Reviews* 43 (7): 2089–97.
- Hada, Hiroshi, Yoshiro Yonezawa, Akio Yoshida, and Atsuhiko Kurakake. 1976. “Photoreduction of Silver Ion in Aqueous and Alcoholic Solutions.” *The Journal of Physical Chemistry*. <https://doi.org/10.1021/j100566a003>.
- Hahn, Anne. 2008. “Influences on Nanoparticle Production during Pulsed Laser Ablation.” *Journal of Laser Micro/Nanoengineering*. <https://doi.org/10.2961/jlmn.2008.02.0003>.
- Hao, Encai, and George C. Schatz. 2004. “Electromagnetic Fields around Silver Nanoparticles and Dimers.” *The Journal of Chemical Physics*. <https://doi.org/10.1063/1.1629280>.
- Henglein, Arnim. 1998. “Colloidal Silver Nanoparticles: Photochemical Preparation and Interaction with O₂, CCl₄, and Some Metal Ions.” *Chemistry of Materials*. <https://doi.org/10.1021/cm970613j>.
- Henglein, Arnim, and Michael Giersig. 1999. “Formation of Colloidal Silver Nanoparticles: Capping Action of Citrate.” *The Journal of Physical Chemistry B*. <https://doi.org/10.1021/jp9925334>.
- Hodes, G. 2007. “When Small Is Different: Some Recent Advances in Concepts and Applications of Nanoscale Phenomena.” *Advanced Materials* 19 (5): 639–55.
- Hou, Wen-Che, Brittany Stuart, Roberta Howes, and Richard G. Zepp. 2013. “Sunlight-Driven Reduction of Silver Ions by Natural Organic Matter: Formation and Transformation of Silver Nanoparticles.” *Environmental Science & Technology* 47 (14): 7713–21.
- Huang, H. H., X. P. Ni, G. L. Loy, C. H. Chew, K. L. Tan, F. C. Loh, J. F. Deng, and G. Q. Xu. 1996. “Photochemical Formation of Silver Nanoparticles in Poly(N-Vinylpyrrolidone).” *Langmuir*. <https://doi.org/10.1021/la950435d>.
- Hulkoti, Nasreen I., and T. C. Taranath. 2014. “Biosynthesis of Nanoparticles Using Microbes- a Review.” *Colloids and Surfaces. B, Biointerfaces* 121 (September): 474–83.
- Husen, Azamal, and Muhammad Iqbal, eds. 2019. *Nanomaterials and Plant Potential*. Cham: Springer International Publishing.

- Iravani, Siavash. 2017. "Methods for Preparation of Metal Nanoparticles." *Metal Nanoparticles*. <https://doi.org/10.1002/9783527807093.ch2>.
- Ivanova-Tolpintseva, Alina, Olena Tynkevych, Andrei Diaconu, Aurelian Rotaru, and Yuriy Khalavka. 2019. "Synthesis and Light-Induced Aggregation of Benzoate-Stabilized Silver Nanoparticles." *Applied Nanoscience* 9 (5): 709–14.
- Janata, E., A. Henglein, and B. G. Ershov. 1994. "First Clusters of Ag Ion Reduction in Aqueous Solution." *The Journal of Physical Chemistry*. <https://doi.org/10.1021/j100093a033>.
- Jayakumarai, G., C. Gokulpriya, R. Sudhapriya, G. Sharmila, and C. Muthukumar. 2015. "Phytofabrication and Characterization of Monodisperse Copper Oxide Nanoparticles Using Albizia Lebbeck Leaf Extract." *Applied Nanoscience*. <https://doi.org/10.1007/s13204-015-0402-1>.
- Jeong, Su-Hun, Hyosung Choi, Jin Young Kim, and Tae-Woo Lee. 2015. "Silver-Based Nanoparticles for Surface Plasmon Resonance in Organic Optoelectronics." *Particle & Particle Systems Characterization* 32 (2): 164–75.
- Jia, Huiying, Weiqing Xu, Jing An, Dongmei Li, and Bing Zhao. 2006. "A Simple Method to Synthesize Triangular Silver Nanoparticles by Light Irradiation." *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2005.09.004>.
- Jiang, Zhong-Jie, Chun-Yan Liu, and Lu-Wei Sun. 2005. "Catalytic Properties of Silver Nanoparticles Supported on Silica Spheres." *The Journal of Physical Chemistry B*. <https://doi.org/10.1021/jp046032g>.
- Jin, R. 2001. "Photoinduced Conversion of Silver Nanospheres to Nanoprisms." *Science*. <https://doi.org/10.1126/science.1066541>.
- Jin, Rongchao, Y. Charles Cao, Encai Hao, Gabriella S. Métraux, George C. Schatz, and Chad A. Mirkin. 2003. "Controlling Anisotropic Nanoparticle Growth through Plasmon Excitation." *Nature*. <https://doi.org/10.1038/nature02020>.
- Kalimuthu, Kalishwaralal, Ramkumarpandian Suresh Babu, Deepak Venkataraman, Mohd Bilal, and Sangiliyandi Gurunathan. 2008. "Biosynthesis of Silver Nanocrystals by *Bacillus Licheniformis*." *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2008.02.018>.
- Kashiwagi, Yukiyasu, Mari Yamamoto, and Masami Nakamoto. 2006. "Facile Size-Regulated Synthesis of Silver Nanoparticles by Controlled Thermolysis of Silver Alkylcarboxylates in the Presence of Alkylamines with Different Chain Lengths." *Journal of Colloid and Interface Science* 300 (1): 169–75.

- Klaus, T., R. Joerger, E. Olsson, and C-G Granqvist. 1999. "Silver-Based Crystalline Nanoparticles, Microbially Fabricated." *Proceedings of the National Academy of Sciences*. <https://doi.org/10.1073/pnas.96.24.13611>.
- Kumar, Vineet, and Sudesh Kumar Yadav. 2009. "Plant-Mediated Synthesis of Silver and Gold Nanoparticles and Their Applications." *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*. <https://doi.org/10.1002/jctb.2023>.
- Lee, George P., Lindsey J. Bignell, Tony C. Romeo, Joselito M. Razal, Roderick L. Shepherd, Jun Chen, Andrew I. Minett, Peter C. Innis, and Gordon G. Wallace. 2010. "The Citrate-Mediated Shape Evolution of Transforming Photomorphic Silver Nanoparticles." *Chemical Communications* 46 (41): 7807–9.
- Lee, P. C., and D. Meisel. 1982. "Adsorption and Surface-Enhanced Raman of Dyes on Silver and Gold Sols." *The Journal of Physical Chemistry*. <https://doi.org/10.1021/j100214a025>.
- Lee, Sang Hun, and Bong-Hyun Jun. 2019. "Silver Nanoparticles: Synthesis and Application for Nanomedicine." *International Journal of Molecular Sciences* 20 (4). <https://doi.org/10.3390/ijms20040865>.
- Lee, Shi Yn, Sneha Krishnamurthy, Chul-Woong Cho, and Yeoung-Sang Yun. 2016. "Biosynthesis of Gold Nanoparticles Using *Ocimum Sanctum* Extracts by Solvents with Different Polarity." <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.6b00161>.
- Li, Guangquan, Dan He, Yongqing Qian, Buyuan Guan, Song Gao, Yan Cui, Koji Yokoyama, and Li Wang. 2012. "Fungus-Mediated Green Synthesis of Silver Nanoparticles Using *Aspergillus Terreus*." *International Journal of Molecular Sciences* 13 (1): 466–76.
- Logeswari, Peter, Sivagnanam Silambarasan, and Jayanthi Abraham. 2015. "Synthesis of Silver Nanoparticles Using Plants Extract and Analysis of Their Antimicrobial Property." *Journal of Saudi Chemical Society* 19 (3): 311–17.
- Luo, Yonglan. 2007. "Sunlight-Driving Formation and Characterization of Size-Controlled Gold Nanoparticles." *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. <https://doi.org/10.1166/jnn.2007.156>.
- Maillard, Mathieu, Pinray Huang, and Louis Brus. 2003. "Silver Nanodisk Growth by Surface Plasmon Enhanced Photoreduction of Adsorbed [Ag⁺]." *Nano Letters*. <https://doi.org/10.1021/nl034666d>.
- McFarland, Adam D., and Richard P. Van Duyne. 2003. "Single Silver Nanoparticles as Real-Time Optical Sensors with Zeptomole Sensitivity." *Nano Letters* 3 (8): 1057–62.

- McGilvray, Katherine L., Matthew R. Decan, Dashan Wang, and Juan C. Scaiano. 2006. "Facile Photochemical Synthesis of Unprotected Aqueous Gold Nanoparticles." *Journal of the American Chemical Society* 128 (50): 15980–81.
- Mehndiratta, Poorva, Arushi Jain, Sudha Srivastava, and Nidhi Gupta. 2013. "Environmental Pollution and Nanotechnology." *Environment and Pollution*. <https://doi.org/10.5539/ep.v2n2p49>.
- Mennig, M., J. Spanhel, H. Schmidt, and S. Betzholz. 1992. "Photoinduced Formation of Silver Colloids in a Borosilicate Sol-Gel System." *Journal of Non-Crystalline Solids*. [https://doi.org/10.1016/s0022-3093\(05\)80638-6](https://doi.org/10.1016/s0022-3093(05)80638-6).
- Meshram, Sachin M., Aniket K. Gade, Shital R. Bonde, Indarchand R. Gupta, and Mahendra K. Rai. 2013. "Green Synthesis of Silver Nanoparticles Using White Sugar." *IET Nanobiotechnology*. <https://doi.org/10.1049/iet-nbt.2012.0002>.
- Mie, Gustav. 1908. "Beiträge Zur Optik Trüber Medien, Speziell Kolloidaler Metallösungen." *Annalen Der Physik*. <https://doi.org/10.1002/andp.19083300302>.
- Mittal, Amit Kumar, Yusuf Chisti, and Uttam Chand Banerjee. 2013. "Synthesis of Metallic Nanoparticles Using Plant Extracts." *Biotechnology Advances* 31 (2): 346–56.
- Morones, Jose Ruben, Jose Luis Elechiguerra, Alejandra Camacho, Katherine Holt, Juan B. Kouri, Jose Tapia Ramírez, and Miguel Jose Yacaman. 2005. "The Bactericidal Effect of Silver Nanoparticles." *Nanotechnology* 16 (10): 2346–53.
- Mota, Danielle Ramos, Giovanni Alexsander Silva Lima, Gustavo Boniatti Helene, and Diogo Silva Pellosi. 2020. "Tailoring Nanoparticle Morphology to Match Application: Growth under Low-Intensity Polychromatic Light Irradiation Governs the Morphology and Optical Properties of Silver Nanoparticles." <https://doi.org/10.1021/acsnm.0c01078>.
- Mukherjee, Priyabrata, Absar Ahmad, Deendayal Mandal, Satyajyoti Senapati, Sudhakar R. Sainkar, Mohammad I. Khan, Renu Parishcha, et al. 2001. "Fungus-Mediated Synthesis of Silver Nanoparticles and Their Immobilization in the Mycelial Matrix: A Novel Biological Approach to Nanoparticle Synthesis." *Nano Letters* 1 (10): 515–19.
- Mukherjee, Sudip, and Susheel Kumar Nethi. 2019. "Biological Synthesis of Nanoparticles Using Bacteria." In *Nanotechnology for Agriculture*, edited by Deepak G. Panpatte and Yogeshvari K. Jhala, 2016:37–51. Singapore: Springer Singapore.
- Munro, C. H., W. E. Smith, M. Garner, J. Clarkson, and P. C. White. 1995. "Characterization of the Surface of a Citrate-Reduced Colloid Optimized for Use as a Substrate for Surface-Enhanced Resonance Raman Scattering." *Langmuir*. <https://doi.org/10.1021/la00010a021>.

- Murakoshi, Kei, Hiroyuki Tanaka, Yoshitaka Sawai, and Yoshihiro Nakato. 2002. "Photoinduced Structural Changes of Silver Nanoparticles on Glass Substrate in Solution under an Electric Field." *The Journal of Physical Chemistry. B* 106 (12): 3041–45.
- Narayanan, Kannan Badri, and Natarajan Sakthivel. 2010. "Biological Synthesis of Metal Nanoparticles by Microbes." *Advances in Colloid and Interface Science* 156 (1-2): 1–13.
- Narayan, Arun, Lars Landström, and Mats Boman. 2003. "Laser-Assisted Synthesis of Ultra Small Metal Nanoparticles." *Applied Surface Science* 208-209 (March): 137–41.
- Nath, Debjani, and Pratyusha Banerjee. 2013. "Green Nanotechnology - a New Hope for Medical Biology." *Environmental Toxicology and Pharmacology* 36 (3): 997–1014.
- Nguyen, Thi Hong Nhung, Thanh Dat Nguyen, Minh Thi Cao, and Van Viet Pham. 2020. "Fast and Simple Synthesis of Triangular Silver Nanoparticles under the Assistance of Light." *Colloids and Surfaces. A, Physicochemical and Engineering Aspects* 594 (June): 124659.
- Nguyen, Vinh Tien. 2020. "Sunlight-Driven Synthesis of Silver Nanoparticles Using Pomelo Peel Extract and Antibacterial Testing." *Journal of Chemistry*. <https://doi.org/10.1155/2020/6407081>.
- Noguez, Cecilia. 2005. "Optical Properties of Isolated and Supported Metal Nanoparticles." *Optical Materials*. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2004.11.012>.
- . 2007. "Surface Plasmons on Metal Nanoparticles: The Influence of Shape and Physical Environment." *Journal of Physical Chemistry C* 111 (10): 3806–19.
- "[No Title]." n.d. Accessed October 31, 2020. <http://ijirse.in/docs/ican14/ican95.pdf>.
- Otari, S. V., R. M. Patil, N. H. Nadaf, S. J. Ghosh, and S. H. Pawar. 2014. "Green Synthesis of Silver Nanoparticles by Microorganism Using Organic Pollutant: Its Antimicrobial and Catalytic Application." *Environmental Science and Pollution Research International* 21 (2): 1503–13.
- Ozbay, Ekmel. 2006. "Plasmonics: Merging Photonics and Electronics at Nanoscale Dimensions." *Science* 311 (5758): 189–93.
- Pacioni, Natalia L., Claudio D. Borsarelli, Valentina Rey, and Alicia V. Veglia. 2015. "Synthetic Routes for the Preparation of Silver Nanoparticles." In *Silver Nanoparticle Applications*, edited by Emilio I. Alarcon, May Griffith, and Klas I. Udekwa, 420:13–46. Engineering Materials. Cham: Springer International Publishing.
- Pal, Angshuman, Sunil Shah, and Surekha Devi. 2009. "Microwave-Assisted Synthesis of Silver Nanoparticles Using Ethanol as a Reducing Agent." *Materials Chemistry and Physics* 114 (2-3): 530–32.

- Pal, Jolly, Manas Kanti Deb, and Dhananjay Kumar Deshmukh. 2014. "Microwave-Assisted Synthesis of Silver Nanoparticles Using Benzo-18-Crown-6 as Reducing and Stabilizing Agent." *Applied Nanoscience* 4 (4): 507–10.
- Panda, S. K., S. Chakraborti, and R. N. Basu. 2018. "Size and Shape Dependences of the Colloidal Silver Nanoparticles on the Light Sources in Photo-Mediated Citrate Reduction Technique." *Bulletin of Materials Science*. <https://doi.org/10.1007/s12034-018-1609-z>.
- Panigrahi, Sudipa, Subrata Kundu, Sujit Ghosh, Sudip Nath, and Tarasankar Pal. 2004. "General Method of Synthesis for Metal Nanoparticles." *Journal of Nanoparticle Research*. <https://doi.org/10.1007/s11051-004-6575-2>.
- Pastoriza-Santos, Isabel, and Luis M. Liz-Marzán. 2002. "Synthesis of Silver Nanoprisms in DMF." *Nano Letters* 2 (8): 903–5.
- Patra, Sabyasachi, Ashok K. Pandey, Debasis Sen, Shobha V. Ramagiri, Jayesh R. Bellare, S. Mazumder, and A. Goswami. 2014. "Redox Decomposition of Silver Citrate Complex in Nanoscale Confinement: An Unusual Mechanism of Formation and Growth of Silver Nanoparticles." *Langmuir*. <https://doi.org/10.1021/la4048787>.
- Personick, Michelle L., Mark R. Langille, Jian Zhang, Jinsong Wu, Shuyou Li, and Chad A. Mirkin. 2013. "Plasmon-Mediated Synthesis of Silver Cubes with Unusual Twinning Structures Using Short Wavelength Excitation." *Small*. <https://doi.org/10.1002/smll.201202451>.
- Philip, Daizy, and C. Unni. 2011. "Extracellular Biosynthesis of Gold and Silver Nanoparticles Using Krishna Tulsi (*Ocimum Sanctum*) Leaf." *Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures* 43 (7): 1318–22.
- Pietrobon, Brendan, and Vladimir Kitaev. 2008. "Photochemical Synthesis of Monodisperse Size-Controlled Silver Decahedral Nanoparticles and Their Remarkable Optical Properties." *Chemistry of Materials*. <https://doi.org/10.1021/cm800926u>.
- Pietrobon, Brendan, Matthew McEachran, and Vladimir Kitaev. 2009. "Synthesis of Size-Controlled Faceted Pentagonal Silver Nanorods with Tunable Plasmonic Properties and Self-Assembly of These Nanorods." *ACS Nano* 3 (1): 21–26.
- Pillai, S., K. R. Catchpole, T. Trupke, and M. A. Green. 2007. "Surface Plasmon Enhanced Silicon Solar Cells." *Journal of Applied Physics* 101 (9): 093105.
- Pillai, Zeena S., and Prashant V. Kamat. 2004. "What Factors Control the Size and Shape of Silver Nanoparticles in the Citrate Ion Reduction Method?" *The Journal of Physical Chemistry B*. <https://doi.org/10.1021/jp037018r>.
- Piszczyk, Piotr, and Aleksandra Radtke. 2018. "Silver Nanoparticles Fabricated Using Chemical Vapor Deposition and Atomic Layer Deposition Techniques: Properties,

- Applications and Perspectives: Review.” In *Noble and Precious Metals - Properties, Nanoscale Effects and Applications*, edited by Mohindar Singh Seehra and Alan D. Bristow. InTech.
- Pofali, Prasad, Seema Shirolkar, Lalit Borde, Aditya Pattani, Prajakta Dandekar, and Ratnesh Jain. 2018. “Synthesis and Antibacterial Activity of Water-Dispersible Silver Nanoparticles via Micellar Nanoreactors.” *Materials Research Express* 5 (4): 045004.
- Poinern, Gérrard Eddy Jai, Peter Chapman, Xuan Le, and Derek Fawcett. 2013. “Green Biosynthesis of Gold Nanometre Scale Plates Using the Leaf Extracts from an Indigenous Australian Plant *Eucalyptus Macrocarpa*.” *Gold Bulletin*. <https://doi.org/10.1007/s13404-013-0096-7>.
- Prathna, T. C., Ashok M. Raichur, N. Chandrasekaran, and Amitava Mukherjee. 2014. “Sunlight Irradiation Induced Green Synthesis of Stable Silver Nanoparticles Using Citrus Limon Extract.” *Proceedings of the National Academy of Sciences, India Section B: Biological Sciences*. <https://doi.org/10.1007/s40011-013-0193-7>.
- Pugazhenthiran, Nalenthiran, Sambandam Anandan, Govindarajan Kathiravan, Nyayiru Kannaian Udaya Prakash, Simon Crawford, and Muthupandian Ashokkumar. 2009. “Microbial Synthesis of Silver Nanoparticles by *Bacillus Sp.*” *Journal of Nanoparticle Research: An Interdisciplinary Forum for Nanoscale Science and Technology* 11 (7): 1811–15.
- Qiu, Jianrong, Xiongwei Jiang, Congshan Zhu, Mitsuru Shirai, Jinhai Si, Nan Jiang, and Kazuyuki Hirao. 2004. “Manipulation of Gold Nanoparticles inside Transparent Materials.” *Angewandte Chemie* 43 (17): 2230–34.
- Rafique, Muhammad, Iqra Sadaf, M. Shahid Rafique, and M. Bilal Tahir. 2017. “A Review on Green Synthesis of Silver Nanoparticles and Their Applications.” *Artificial Cells, Nanomedicine, and Biotechnology* 45 (7): 1272–91.
- Rajeshkumar, S., and L. V. Bharath. 2017. “Mechanism of Plant-Mediated Synthesis of Silver Nanoparticles - A Review on Biomolecules Involved, Characterisation and Antibacterial Activity.” *Chemico-Biological Interactions* 273 (August): 219–27.
- Rao, C. N. Ramachandra, C. N. Ramachandra Rao, Giridhar U. Kulkarni, P. John Thomas, and Peter P. Edwards. 2000. “Metal Nanoparticles and Their Assemblies.” *Chemical Society Reviews*. <https://doi.org/10.1039/a904518j>.
- Rastogi, Lori, and J. Arunachalam. 2011. “Sunlight Based Irradiation Strategy for Rapid Green Synthesis of Highly Stable Silver Nanoparticles Using Aqueous Garlic (*Allium Sativum*) Extract and Their Antibacterial Potential.” *Materials Chemistry and Physics*. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2011.04.068>.
- Raza, Muhammad Akram, Zakia Kanwal, Anum Rauf, Anjum Nasim Sabri, Saira Riaz, and Shahzad Naseem. 2016. “Size- and Shape-Dependent Antibacterial Studies of Silver

- Nanoparticles Synthesized by Wet Chemical Routes.” *Nanomaterials* (Basel, Switzerland) 6 (4). <https://doi.org/10.3390/nano6040074>.
- Reddy, A. Satyanarayana, A. Satyanarayana Reddy, Chien-Yen Chen, Chien-Cheng Chen, Jiin-Shuh Jean, Hau-Ren Chen, Min-Jen Tseng, Cheng-Wei Fan, and Jung-Chen Wang. 2010. “Biological Synthesis of Gold and Silver Nanoparticles Mediated by the Bacteria *Bacillus Subtilis*.” *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. <https://doi.org/10.1166/jnn.2010.2519>.
- Redmond, Peter L., Xiaomu Wu, and Louis Brus. 2007. “Photovoltage and Photocatalyzed Growth in Citrate-Stabilized Colloidal Silver Nanocrystals †.” <https://doi.org/10.1021/jp0710436>.
- Saifuddin, N., C. W. Wong, and A. A. Nur Yasumira. 2009. “Rapid Biosynthesis of Silver Nanoparticles Using Culture Supernatant of Bacteria with Microwave Irradiation.” *E-Journal of Chemistry*. <https://doi.org/10.1155/2009/734264>.
- Sakamoto, Masanori, Mamoru Fujistuka, and Tetsuro Majima. 2009. “Light as a Construction Tool of Metal Nanoparticles: Synthesis and Mechanism.” *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 10 (1): 33–56.
- Sakamoto, Masanori, and Tetsuro Majima. 2010. “Photochemistry for the Synthesis of Noble Metal Nanoparticles.” *Bulletin of the Chemical Society of Japan* 83 (10): 1133–54.
- Salkar, R. A., P. Jeevanandam, S. T. Aruna, Yuri Koltypin, and A. Gedanken. 1999. “The Sonochemical Preparation of Amorphous Silver Nanoparticles.” *Journal of Materials Chemistry*. <https://doi.org/10.1039/a900568d>.
- Sánchez, Gonzalo Recio, Claudia Lagos Castilla, Noelia Benito Gómez, Alba García, Ricard Marcos, and Erico R. Carmona. 2016. “Leaf Extract from the Endemic Plant *Peumus Boldus* as an Effective Bioproduct for the Green Synthesis of Silver Nanoparticles.” *Materials Letters* 183 (November): 255–60.
- Sasidharan, Santanu, Shweta Raj, Shirish Sonawane, Shriram Sonawane, Dipak Pinjari, A. B. Pandit, and Prakash Saudagar. 2019. “Nanomaterial Synthesis: Chemical and Biological Route and Applications.” *Nanomaterials Synthesis*. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-815751-0.00002-x>.
- Sato-Berrú, Roberto, Rocío Redón, América Vázquez-Olmos, and José M. Saniger. 2009. “Silver Nanoparticles Synthesized by Direct Photoreduction of Metal Salts. Application in Surface-Enhanced Raman Spectroscopy.” *Journal of Raman Spectroscopy: JRS* 40 (4): 376–80.
- Sato-Berrú, R. Y., A. R. Vázquez-Olmos, E. V. Mejía-Uriarte, M. E. Mata-Zamora, A. Solís-Gómez, F. Paraguay-Delgado, and J. M. Saniger. 2018. “Synthesis of Silver Colloids with a Homemade Light Source.” *Journal of Cluster Science*. <https://doi.org/10.1007/s10876-018-1392-4>.

- Sato, Tomoo, Tetsuya Ito, Hiroshi Iwabuchi, and Yoshiro Yonezawa. 1997. "Photochemical Deposition of Noble Metal Ultrafine Particles onto Liposomes." *Journal of Materials Chemistry*. <https://doi.org/10.1039/a703906i>.
- Seyydnejad, and Seyydnejad. 2010. "Antibacterial Activity of Hydroalcoholic Extract of *Callistemon Citrinus* and *Albizia Lebbeck*." *American Journal of Applied Sciences*. <https://doi.org/10.3844/ajassp.2010.13.16>.
- Shaban, Samy M., Ismail Aiad, Mohamed M. El-Sukkary, E. A. Soliman, and Moshira Y. El-Awady. 2014. "One Step Green Synthesis of Hexagonal Silver Nanoparticles and Their Biological Activity." *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2014.02.019>.
- . 2015. "Preparation of Capped Silver Nanoparticles Using Sunlight and Cationic Surfactants and Their Biological Activity." *Chinese Chemical Letters*. <https://doi.org/10.1016/j.cclet.2015.06.006>.
- Shafaghat, Ali. 2015. "Synthesis and Characterization of Silver Nanoparticles by Phytosynthesis Method and Their Biological Activity." *Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry* 45 (3): 381–87.
- Shankar, S. Shiv, Akhilesh Rai, Absar Ahmad, and Murali Sastry. 2004. "Rapid Synthesis of Au, Ag, and Bimetallic Au Core-Ag Shell Nanoparticles Using Neem (*Azadirachta Indica*) Leaf Broth." *Journal of Colloid and Interface Science* 275 (2): 496–502.
- Sharma, Deepali, Suvardhan Kanchi, and Krishna Bisetty. 2019. "Biogenic Synthesis of Nanoparticles: A Review." *Arabian Journal of Chemistry* 12 (8): 3576–3600.
- Shenashen, Mohamed A., Sherif A. El-Safty, and Emad A. Elshehy. 2014. "Synthesis, Morphological Control, and Properties of Silver Nanoparticles in Potential Applications." *Particle & Particle Systems Characterization* 31 (3): 293–316.
- Sheng, J. 2007. "Photo-Induced and Controlled Synthesis of Silver Nanocluster in Soda-Lime Silicate Glass." *International Journal of Hydrogen Energy* 32 (13): 2602–5.
- Siddiqi, Khwaja Salahuddin, Azamal Husen, and Rifaqat A. K. Rao. 2018. "A Review on Biosynthesis of Silver Nanoparticles and Their Biocidal Properties." *Journal of Nanobiotechnology* 16 (1): 14.
- Singaravelu, G., J. S. Arockiamary, V. Ganesh Kumar, and K. Govindaraju. 2007. "A Novel Extracellular Synthesis of Monodisperse Gold Nanoparticles Using Marine Alga, *Sargassum Wightii* Greville." *Colloids and Surfaces. B, Biointerfaces* 57 (1): 97–101.
- Singh, Amrita, Brijesh Gaud, and Sandesh Jaybhaye. 2020. "Optimization of Synthesis Parameters of Silver Nanoparticles and Its Antimicrobial Activity." *Materials Science for Energy Technologies* 3: 232–36.

- Singh, Yogendra, Julie R. N. Javier, Sheryl H. Ehrman, Martin H. Magnusson, and Knut Deppert. 2002. "Approaches to Increasing Yield in Evaporation/condensation Nanoparticle Generation." *Journal of Aerosol Science*. [https://doi.org/10.1016/s0021-8502\(02\)00072-1](https://doi.org/10.1016/s0021-8502(02)00072-1).
- Slepička, Petr, Nikola Slepičková Kasálková, Jakub Siegel, Zdeňka Kolská, and Václav Švorčík. 2019. "Methods of Gold and Silver Nanoparticles Preparation." *Materials* 13 (1). <https://doi.org/10.3390/ma13010001>.
- Sreekanth, T. V. M., P. C. Nagajyothi, and Kap Duk Lee. 2012. "Dioscorea Batatas Rhizome-Assisted Rapid Biogenic Synthesis of Silver and Gold Nanoparticles." *Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry*. <https://doi.org/10.1080/15533174.2011.613886>.
- Srikar, Sista Kameswara, Deen Dayal Giri, Dan Bahadur Pal, Pradeep Kumar Mishra, and Siddh Nath Upadhyay. 2016. "Green Synthesis of Silver Nanoparticles: A Review." *Green and Sustainable Chemistry* 06 (01): 34–56.
- Stamplecoskie, Kevin. 2015. "Silver Nanoparticles: From Bulk Material to Colloidal Nanoparticles." In *Silver Nanoparticle Applications*, edited by Emilio I. Alarcon, May Griffith, and Klas I. Udekwu, 49:1–12. *Engineering Materials*. Cham: Springer International Publishing.
- Stamplecoskie, Kevin G., and Juan C. Scaiano. 2010. "Light Emitting Diode Irradiation Can Control the Morphology and Optical Properties of Silver Nanoparticles." *Journal of the American Chemical Society* 132 (6): 1825–27.
- Sudeep, P. K., and Prashant V. Kamat. 2005. "Photosensitized Growth of Silver Nanoparticles under Visible Light Irradiation: A Mechanistic Investigation." <https://doi.org/10.1021/cm0512777>.
- Sun, Yugang, Brian Mayers, and Younan Xia. 2003. "Transformation of Silver Nanospheres into Nanobelts and Triangular Nanoplates through a Thermal Process." *Nano Letters*. <https://doi.org/10.1021/nl034140t>.
- Tadros, Tharwat F. 2007. *Colloid Stability: The Role of Surface Forces - Part II*. Wiley-VCH.
- Tang, Bin, Lu Sun, Jingliang Li, Mingwen Zhang, and Xungai Wang. 2015. "Sunlight-Driven Synthesis of Anisotropic Silver Nanoparticles." *Chemical Engineering Journal*. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.08.044>.
- Tan, Zhiqiang, Xiaoru Guo, Yongguang Yin, Bowen Wang, Qingsheng Bai, Xia Li, Jingfu Liu, and Guibin Jiang. 2019. "Freezing Facilitates Formation of Silver Nanoparticles under Natural and Simulated Sunlight Conditions." *Environmental Science & Technology* 53 (23): 13802–11.

- Thakore, Sonal, Puran Singh Rathore, Ravirajsinh N. Jadeja, Menaka Thounaojam, and Ranjitsinh V. Devkar. 2014. "Sunflower Oil Mediated Biomimetic Synthesis and Cytotoxicity of Monodisperse Hexagonal Silver Nanoparticles." *Materials Science & Engineering, C, Materials for Biological Applications* 44 (November): 209–15.
- Thrall, Elizabeth S., Asher Preska Steinberg, Xiaomu Wu, and Louis E. Brus. 2013. "The Role of Photon Energy and Semiconductor Substrate in the Plasmon-Mediated Photooxidation of Citrate by Silver Nanoparticles." *The Journal of Physical Chemistry C*. <https://doi.org/10.1021/jp409586z>.
- Tian, Xuelin, Kai Chen, and Gengyu Cao. 2006. "Seedless, Surfactantless Photoreduction Synthesis of Silver Nanoplates." *Materials Letters*. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2005.10.025>.
- Tsuji, Masaharu, Masayuki Hashimoto, Yuki Nishizawa, Masatoshi Kubokawa, and Takeshi Tsuji. 2005. "Microwave-Assisted Synthesis of Metallic Nanostructures in Solution." *Chemistry* 11 (2): 440–52.
- Turkevich, John, Peter Cooper Stevenson, and James Hillier. 1951. "A Study of the Nucleation and Growth Processes in the Synthesis of Colloidal Gold." *Discussions of the Faraday Society*. <https://doi.org/10.1039/df9511100055>.
- Umar, Huzafa, Doga Kavaz, and Nahit Rizer. 2018. "Biosynthesis of Zinc Oxide Nanoparticles Using Albizia Lebbeck Stem Bark, and Evaluation of Its Antimicrobial, Antioxidant, and Cytotoxic Activities on Human Breast Cancer Cell Lines." *International Journal of Nanomedicine*. <https://doi.org/10.2147/ijn.s186888>.
- Vigneshwaran, N., R. P. Nachane, R. H. Balasubramanya, and P. V. Varadarajan. 2006. "A Novel One-Pot 'Green' Synthesis of Stable Silver Nanoparticles Using Soluble Starch." *Carbohydrate Research* 341 (12): 2012–18.
- Vijayaraghavan, K., and T. Ashokkumar. 2017. "Plant-Mediated Biosynthesis of Metallic Nanoparticles: A Review of Literature, Factors Affecting Synthesis, Characterization Techniques and Applications." *Journal of Environmental Chemical Engineering*. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.09.026>.
- Virkutyte, Jurate, and Rajender S. Varma. 2012. "CHAPTER 2. Environmentally Friendly Preparation of Metal Nanoparticles." *Green Chemistry Series*. <https://doi.org/10.1039/9781849735469-00007>.
- Walshe, James, George Amarandei, Hind Ahmed, Sarah McCormack, and John Doran. 2019. "Development of Poly-Vinyl Alcohol Stabilized Silver Nanofluids for Solar Thermal Applications." *Solar Energy Materials and Solar Cells*. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2019.110085>.
- Wang, W., and S. A. Asher. 2001. "Photochemical Incorporation of Silver Quantum Dots in Monodisperse Silica Colloids for Photonic Crystal Applications." *Journal of the American Chemical Society* 123 (50): 12528–35.

- Wan, Yu, Zhirui Guo, Xiaoli Jiang, Kun Fang, Xiang Lu, Yu Zhang, and Ning Gu. 2013. "Quasi-Spherical Silver Nanoparticles: Aqueous Synthesis and Size Control by the Seed-Mediated Lee-Meisel Method." *Journal of Colloid and Interface Science* 394 (March): 263–68.
- Watzky, Murielle A., and Finke Richard G. 1997. "Transition Metal Nanocluster Formation Kinetic and Mechanistic Studies. A New Mechanism When Hydrogen Is the Reductant: Slow, Continuous Nucleation and Fast Autocatalytic Surface Growth." *Journal of the American Chemical Society*. <https://doi.org/10.1021/ja9705102>.
- Watzky, Murielle A., & Finke, Richard G. 2018. "Gold Nanoparticle Formation Kinetics and Mechanism: A Critical Analysis of the 'Redox Crystallization' Mechanism." *ACS Omega*. <https://doi.org/10.1021/acsomega.7b01772>.
- Wei, Xuetao, Mingfang Luo, Wei Li, Liangrong Yang, Xiangfeng Liang, Lin Xu, Peng Kong, and Huizhou Liu. 2012. "Synthesis of Silver Nanoparticles by Solar Irradiation of Cell-Free *Bacillus Amylolyquefaciens* Extracts and AgNO₃." *Bioresource Technology* 103 (1): 273–78.
- Whatmore, Roger W. 2006. "Nanotechnology—what Is It? Should We Be Worried?" *Occupational Medicine*. <https://doi.org/10.1093/occmed/kql050>.
- Wu, Xiaomu, Peter L. Redmond, Haitao Liu, Yihui Chen, Michael Steigerwald, and Louis Brus. 2008. "Photovoltage Mechanism for Room Light Conversion of Citrate Stabilized Silver Nanocrystal Seeds to Large Nanoprisms." *Journal of the American Chemical Society* 130 (29): 9500–9506.
- Xiong, Yujie, Isao Washio, Jingyi Chen, Martin Sadilek, and Younan Xia. 2007. "Trimeric Clusters of Silver in Aqueous AgNO₃ Solutions and Their Role as Nuclei in Forming Triangular Nanoplates of Silver." *Angewandte Chemie International Edition*. <https://doi.org/10.1002/anie.200700942>.
- Xue, Can, Gabriella S. Métraux, Jill E. Millstone, and Chad A. Mirkin. 2008. "Mechanistic Study of Photomediated Triangular Silver Nanoprism Growth." *Journal of the American Chemical Society*. <https://doi.org/10.1021/ja8005258>.
- Xu, Hangxun, Brad W. Zeiger, and Kenneth S. Suslick. 2013. "Sonochemical Synthesis of Nanomaterials." *Chemical Society Reviews* 42 (7): 2555–67.
- Yang, Li-Chen, Yen-Shang Lai, Chin-Ming Tsai, Yi-Ting Kong, Cheng-I Lee, and Cheng-Liang Huang. 2012. "One-Pot Synthesis of Monodispersed Silver Nanodecahedra with Optimal SERS Activities Using Seedless Photo-Assisted Citrate Reduction Method." *The Journal of Physical Chemistry C*. <https://doi.org/10.1021/jp306308w>.
- Yonezawa, Yoshiro, Tomoo Sato, Masashi Ohno, and Hiroshi Hada. 1987. "Photochemical Formation of Colloidal Metals." *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*. <https://doi.org/10.1039/f19878301559>.

- Yonezawa, Y., T. Sato, M. Ohno, and H. Hada. 1987. "ChemInform Abstract: Photochemical Formation of Colloidal Metals." ChemInform. <https://doi.org/10.1002/chin.198733039>.
- Zhang, Hongqiang, Guisheng Zou, Lei Liu, Yong Li, Hao Tong, Zhenguo Sun, and Y. Norman Zhou. 2016. "A Comparative Study of Silver Nanoparticles Synthesized by Arc Discharge and Femtosecond Laser Ablation in Aqueous Solution." *Applied Physics A: Materials Science & Processing* 122 (10): 9526.
- Zhang, Jian, Mark R. Langille, and Chad A. Mirkin. 2011. "Synthesis of Silver Nanorods by Low Energy Excitation of Spherical Plasmonic Seeds." *Nano Letters* 11 (6): 2495–98.
- Zhang, Jian, Shuzhou Li, Jinsong Wu, George C. Schatz, and Chad A. Mirkin. 2009. "Plasmon-Mediated Synthesis of Silver Triangular Bipyramids." *Angewandte Chemie* 48 (42): 7787–91.
- Zhang, Jin Z., and Cecilia Noguez. 2008. "Plasmonic Optical Properties and Applications of Metal Nanostructures." *Plasmonics* 3 (4): 127–50.
- Zheng, Xianliang, Weiqing Xu, Charlie Corredor, Shuping Xu, Jing An, Bing Zhao, and John R. Lombardi. 2007. "Laser-Induced Growth of Monodisperse Silver Nanoparticles with Tunable Surface Plasmon Resonance Properties and a Wavelength Self-Limiting Effect." *The Journal of Physical Chemistry C*. <https://doi.org/10.1021/jp074583b>.
- Zheng, Xianliang, Xingjia Zhao, Dangwei Guo, Bin Tang, Shuping Xu, Bing Zhao, Weiqing Xu, and John R. Lombardi. 2009. "Photochemical Formation of Silver Nanodecahedra: Structural Selection by the Excitation Wavelength." *Langmuir: The ACS Journal of Surfaces and Colloids* 25 (6): 3802–7.
- Zia-Ul-Haq, Muhammad, Shakeel Ahmad, Luca Calani, Teresa Mazzeo, Daniele Del Rio, Nicoletta Pellegrini, and Vincenzo de Feo. 2012. "Compositional Study and Antioxidant Potential of Ipomoea Hederacea Jacq. and Lepidium Sativum L. Seeds." *Molecules*. <https://doi.org/10.3390/molecules170910306>.

ANEXOS

ANEXO I PRUEBAS FITOQUÍMICAS CUALITATIVAS

Prueba de Fehling para Carbohidratos Reductores

En un tubo de ensaye colocar 2 ml de extracto y agregar 5 ml de volúmenes iguales de reactivo de Fehling A y B. Calentar hasta ebullición y esperar la formación de un precipitado rojo de Cu_2O , el cual es indicativo de carbohidratos reductores.

Prueba de Lugol para Almidones

Depositar 2 ml de extracto en un tubo de ensaye y adicionar 1 gota de solución de lugol y agitar. Una coloración violácea oscura es señal de la presencia de almidón.

Prueba de Biuret para Proteínas

A 1 ml de extracto, agregar 2 ml de hidróxido de sodio al 20% y unas gotas de solución de sulfato de cobre (II) al 1%. La formación de un color violáceo es indicativa de la presencia de proteínas.

Prueba De Espuma Para Saponinas

En un tubo de ensaye, 2 ml del extracto se agitan vigorosamente. La persistencia de la espuma formada por varios minutos indica la presencia de saponinas.

Prueba de FeCl_3 para Taninos

En un tubo de ensaye colocar 2 ml de extracto y agregar 2 ml de FeCl_3 al 5% y agitar. Una coloración verde oscuro indica la presencia de taninos catéquicos, la coloración azul oscuro indica la presencia de taninos gálicos y la coloración negra indica la presencia de ambos taninos.

Prueba para detección de Flavonoides

Colocar 2 ml de extracto en un tubo de ensaye, agregar 2 ml de solución de NaOH al 10% y adicionar HCl diluido. Si la coloración amarilla observada desaparece indica la presencia de flavonoides.

Prueba de Salkowski para Esteroides

A 2 ml de extracto agregar 2 mL de cloroformo y Adicionar 2 mL de H_2SO_4 concentrado y agitar. La aparición de un color rojo en la capa inferior indica la presencia de esteroides.

Prueba de Bouchardat para Alcaloides

En un tubo de ensaye, a 2 ml de extracto adicionar unas gotas de reactivo de Bouchardat. La aparición de un precipitado color café es indicativa de la presencia de alcaloides.

Prueba de Borntrager para Detección de Antraquinonas

A 3 ml del extracto se le agrega ácido sulfúrico diluido y la solución es calentada a ebullición y filtrada después. El filtrado es enfriado y un volumen igual de benceno se le agrega, luego de agitar bien la capa orgánica se separa. Un volumen igual de solución de NH_4OH diluida es agregado a la capa orgánica y la aparición de un color rosa muestra la presencia de antraquinonas.



PAPER

Seedless synthesis of silver nanoparticles using sunlight and study of the effect of different ratios of precursors

RECEIVED
2 October 2018

REVISED
4 January 2019

ACCEPTED FOR PUBLICATION
16 January 2019

PUBLISHED
30 January 2019

F Félix-Domínguez¹, R C Carrillo-Torres², A Lucero-Acuña³, R Sánchez-Zeferino² and M E Álvarez-Ramos^{2,4}

¹ Doctorado en Nanotecnología, Departamento de Física, Universidad de Sonora, Hermosillo, México

² Departamento de Física, Universidad de Sonora, Hermosillo, México

³ Departamento de Ingeniería Química y Metalurgia, Universidad de Sonora, Hermosillo, México

⁴ Author to whom any correspondence should be addressed

E-mail: mario@alvarez.uson.mx and enrique.alvarez@fisica.uson.mx

Keywords: seedless photo-reduction synthesis, silver nanoparticles, sunlight, reaction mechanism

Abstract

Silver nanoparticles were synthesized by direct exposure of mixtures of silver nitrate and sodium citrate to sunlight. The reactions were performed near noon, at $\sim 32^\circ\text{C}$ during winter, varying the precursors ratio. Nanoparticles were characterized by optical absorption spectroscopy, scanning transmission electron microscopy, as well as proton nuclear magnetic resonance spectroscopy. The kinetic of nanoparticles formation was followed by the temporal evolution of absorbance, and analyzed by using Finke-Watzky two-step model, showing good fit to experimental data. A possible reaction mechanism for the formation of silver nanoparticles is proposed based in the experimental results and the kinetic analysis. This mechanism consists of multiple stages, where the formation of complexes between citrate and cationic silver dimers limits the nucleation process and determines the final size and morphology of the nanoparticles. The proposed approach offers a simple, economic and ecological route for the synthesis of silver nanoparticles.

1. Introduction

Noble metal nanoparticles, such as silver nanoparticles (AgNPs), are very promising materials due to the wide variety of possible applications in different areas, such as nanomedicine, optics, catalysis, solar cells, etc [1–6]. This type of materials is very interesting due to their localized surface plasmon resonance (LSPR), that can be described as a collective oscillation of material conduction electrons when they interact with the electric field of light at specific frequencies. The optical properties of noble metal nanoparticles depend on their shape and size [7–10], consequently, for a given application, it is necessary to obtain control over these two parameters.

During the last decades, a great variety of synthesis methods to obtain metal nanoparticles has been developed by means of physical and chemical processes. These include the outstanding chemical reduction of metallic salts and growing methods from seed particles. A variant of the last method it is the photoinduced aggregation of seed nanoparticles, reported for the first time by Mirkin *et al* [11] to obtain triangular silver nanoprisms (AgNPr). In their experiment, they illuminated a previously prepared seed particles solution in presence of sodium citrate and Bis(*p*-sulfonatophenyl) phenylphosphine dihydrate dipotassium salt with a fluorescent lamp (40 W, 70 h), achieving good results. In recent years, a lot of works have been focused in that direction [12–16].

A similar approach to that described above is the direct photoreduction of metallic salts in solution, which makes it possible to obtain nanoparticles of controlled shape and size varying the concentration of reagents and illumination time. This method is characterized by its economy and cleanliness, as well as being environmentally friendly [17–20]. Another additional advantage is its versatility, since the reaction can be carried out in different media. Also, it allows the deposition of nanoparticles on surfaces [21–24].

Materials Research Express



PAPER

Sunlight-driven phytochemical synthesis of silver nanoparticles using aqueous extract of *Albizia lebbek* (L) Benth

RECEIVED
20 August 2019

REVISED
5 November 2019

ACCEPTED FOR PUBLICATION
18 November 2019

PUBLISHED
27 November 2019

F Félix-Domínguez¹ , R C Carrillo-Torres² , A Lucero-Acuña³ , R Sánchez-Zeferino² and M E Álvarez-Ramos²

¹ Doctorado en Nanotecnología, Departamento de Física, Universidad de Sonora, Hermosillo 83000, Sonora, México

² Departamento de Física, Universidad de Sonora, Hermosillo 83000, Sonora, México

³ Departamento de Ingeniería Química y Metalurgia, Universidad de Sonora, Hermosillo 83000, Sonora, México

E-mail: mario@alvarez.uson.mx

Keywords: silver nanoparticles, *Albizia lebbek*, sunlight, phytochemical synthesis, photochemical synthesis, green synthesis

Supplementary material for this article is available [online](#)

Abstract

Silver nanoparticles were synthesized in aqueous solution using an ecofriendly, fast, and easy photochemical technique through the use of *Albizia lebbek* (L) Benth seed (ALS) extract and sunlight. The phytochemical screening of ALS extract revealed the presence of reducing carbohydrates, and saponins. Also, infrared spectroscopy analysis of the ALS extract confirms the presence of functional groups, characteristics of these compounds. The experiments were conducted near noon during winter by exposing aqueous mixtures of silver nitrate and ALS extract to sunlight at 25 °C. The nanoparticles were characterized by optical absorption spectroscopy, Fourier-transform infrared spectroscopy, and scanning transmission electron microscopy. The nanoparticle formation was evaluated by following the temporal evolution of the absorbance. This data was analyzed using first-order kinetics, finding good correlation to the experimental data. The nanoparticle micrograph analysis shows narrow size distribution and acceptable polydispersity indices. The sunlight driven synthesis of silver nanoparticles using ALS extract is more effective to produce small spheroidal AgNPs than sodium citrate. In addition, ALS extract inhibits the growth of nanoparticles with different morphologies, even when both reducing agents are incorporated at the same time. The proposed methodology presents a reliable and sustainable way to obtain small-sized silver nanoparticles according to the principles of green chemistry.

1. Introduction

Nanoscience and nanotechnology conform a multidisciplinary field that involves different branches of science. Their field of study is very diverse and focuses on the synthesis, characterization, and application of materials and devices with at least one dimension less than 100 nm. Because of its small size and high surface-volume ratio, the physical and chemical properties of nanostructured materials are different compared to the bulk material [1]. For this reason, nanoparticles are of great interest in optoelectronic, photonics, catalysis and medical applications [2–8]. In this sense, noble metal nanoparticles, such as silver, are very interesting because they present a phenomenon known as localized surface plasmon resonance (LSPR), which is described as a collective oscillation of conduction band electrons in metal nanoparticles when they interact with the electric field of light at specific frequencies [9].

Metal noble nanoparticles have been synthesized historically by techniques that are associated with certain disadvantages such as the use of toxic substances, waste production, high cost of reagents and equipment, in addition to not less essential energy requirement. Consequently, the development of sustainable and reliable methods for the synthesis of nanoparticles have gained significant importance in recent years [10].