



**UNIVERSIDAD MICHOACANA DE
SAN NICOLÁS DE HIDALGO**



INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN METALURGIA Y MATERIALES

PROGRAMA DE MAESTRÍA EN METALURGIA Y CIENCIAS DE LOS MATERIALES

**“BIOSÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS BIMETÁLICAS DE
ORO-PALADIO USANDO EXTRACTO DE *TAMARIX GALLICA* PARA
APLICACIONES FOTOCATALÍTICAS”**

Tesis que para obtener el grado de

Maestro en Metalurgia y Ciencias de los Materiales presenta

I. Q. ILSE GABRIELA VIDALES RODRÍGUEZ

Director de Tesis

DR. GERARDO ANTONIO ROSAS TREJO

Morelia Michoacán, Junio del 2017.

CAPÍTULO I.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a mi asesor el Dr. Gerardo Antonio Rosas Trejo por los conocimientos impartidos, observaciones, tiempo, atención y en general por todo el apoyo brindado para la realización de este trabajo.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, CONACyT por el apoyo económico brindado para terminar mis estudios de maestría.

Al personal académico y técnico del instituto por las enseñanzas, y el uso de equipos como el MEB y MET para finalizar este trabajo.

A los sinodales del examen de grado, Dr. Juan Zárate Medina, Dra. María Eugenia de la Salud Contreras García, Dr. Ariosto Medina Flores y Dr. Jorge Alejandro Verduzco Martínez, quienes, con sus observaciones y comentarios, ayudaron enormemente a mejorar la calidad de este trabajo.

DEDICATORIA

Para mi amado y cariñoso esposo Daniel, por tu amor e infinita paciencia, por siempre estar ahí para apoyarme, escucharme y alentarme a seguir mis metas, me inspiraste y me diste fuerzas para seguir adelante y terminar este trabajo, te amo.

Para mis amados padres Gaby y Juan, que siempre me han apoyado y me dieron todo lo necesario para crecer como persona y desarrollarme profesionalmente, todo lo que soy es gracias a ustedes los quiero mucho.

Para mis hermanas Fany y Vianney porque son mis mejores amigas, confidentes y siempre están ahí para ayudarme y apoyarme las quiero mucho.

“En la vida no existe nada que temer, solo cosas que comprender”

Marie Curie.

ÍNDICE GENERAL

CAPÍTULO I	ii
AGRADECIMIENTOS.....	ii
DEDICATORIA.....	iii
ÍNDICE GENERAL.....	iv
LISTA DE TABLAS.....	vii
LISTA DE FIGURAS.....	viii
LISTA DE ABREVIATURAS.....	xiv
RESUMEN.....	xv
ABSTRACT.....	xvi
CAPÍTULO II. INTRODUCCIÓN.....	1
2.1 Marco teórico.....	3
2.1.1 <i>Conceptos generales de nanotecnología</i>	3
2.1.2 <i>Clasificación de los nanomateriales por dimensiones</i>	4
2.1.3 <i>Clasificación de las nanopartículas por morfología</i>	5
2.1.4 <i>Nanopartículas de oro</i>	5
2.1.5 <i>Nanopartículas de paladio</i>	6
2.1.6 <i>Nanopartículas bimetálicas de tipo Núcleo-coraza</i>	7
2.1.7 <i>Métodos de Síntesis de Nanopartículas</i>	8
2.1.8 <i>Estabilización de nanopartículas</i>	10
2.1.9 <i>Síntesis de nanopartículas metálicas usando extractos de plantas</i>	11
2.1.10 <i>Propiedades del extracto de Tamarix gallica y estudios fitoquímicos</i>	13
2.1.11 <i>Resonancia del plasmón de superficie (SPR)</i>	18
2.2 Hipótesis	19
2.3 Justificación.....	19
2.4 Objetivo general	20
2.5 Objetivos específicos.....	20
CAPÍTULO III. DISCUSIÓN Y REVISIÓN DEL ESTADO DEL ARTE	21

3.1	Introducción	21
3.2	Fabricación de Nps de Au, Pd y bimetálicas Au-Pd usando extractos naturales.....	21
CAPÍTULO IV. DESARROLLO EXPERIMENTAL.....		33
4.1	Introducción	33
4.2	Diagrama de los pasos experimentales.....	33
4.3	Materiales y reactivos.....	34
4.4	Síntesis de nanopartículas empleando extracto de <i>Tamarix gallica</i>	34
4.4.1	Preparación del extracto acuoso de <i>Tamarix gallica</i>	34
4.4.2	Preparación de soluciones acuosas de $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ y K_2PdCl_4	35
4.4.3	Síntesis de nanopartículas de oro usando extracto acuoso de <i>Tamarix Gallica</i>	36
4.4.4	Síntesis de nanopartículas de paladio usando extracto acuoso de <i>Tamarix gallica</i> ..	37
4.4.5	Síntesis de nanopartículas bimetálicas oro-paladio usando extracto de <i>Tamarix G.</i>	38
4.4.6	Espectroscopía UV-Visible	39
4.4.7	Microscopía Electrónica de Transmisión (MET)	40
4.4.8	Microscopía electrónica de barrido (MEB) de efecto Sckotky.....	41
4.4.9	Difracción de Rayos X (DRX).....	42
4.4.10	Espectrometría Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR)	42
4.4.11	Degradación de los colorantes naranja de metilo y azul de metileno	43
CAPÍTULO V. ANÁLISIS DE RESULTADOS		47
5.1	Introducción.....	47
5.2	Evidencia de reducción de nanopartículas de oro usando <i>Tamarix gallica</i>	47
5.3	Formación de las NpsAu en función del tiempo	49
5.4	Efecto de la concentración del extracto	52
5.5	Efecto de la concentración de la sal precursora de HAuCl_4	64
5.6	Formación de nanopartículas de paladio usando extracto de <i>Tamarix gallica</i>	79
5.7	Formación de las NpsPd en función del tiempo	81
5.8	Efecto de la concentración de la sal precursora de K_2PdCl_4	83
5.9	Efecto de la concentración del extracto de Taray en la formación de NpsPd	92
5.10	Síntesis de nanopartículas bimetálicas oro-paladio en función del tiempo	103

5.11 Efecto de las concentraciones de las sales precursoras de HAuCl_4 y K_2PdCl_4	106
5.12 Resultados de las pruebas de degradación fotocatalítica de colorantes.....	118
5.12.1 Actividad fotocatalítica de <i>NpsAu</i> en la degradación de NM.....	118
5.12.2 Actividad fotocatalítica de <i>NpsAu</i> en la degradación de AM.....	121
5.12.3 Actividad fotocatalítica de las <i>NpsPd</i> en la degradación del NM.....	122
5.12.4 Actividad fotocatalítica de <i>NpsPd</i> en la degradación de AM.....	124
5.12.5 Actividad fotocatalítica de <i>NpsAu-Pd</i> en la degradación de NM.....	126
5.12.6 Actividad fotocatalítica de <i>NpsAu-Pd</i> en la degradación de AM.....	128
5.13 Posible mecanismo de reacción en la reducción de las sales precursoras de oro y paladio.....	130
5.14 Mecanismo de reacción en la degradación fotocatalítica de los colorantes AM y NM usando <i>Nps</i>	132
CAPÍTULO VI. DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....	134
CAPÍTULO VII. CONCLUSIONES FINALES	142
7.1 Trabajo futuro.....	144
7.2 Recomendaciones	144
CAPÍTULO VIII. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	145

LISTA DE TABLAS

Tabla 2.1: Extractos de plantas usados en la síntesis de nanopartículas metálicas.....	12
Tabla 2.2: Capacidad antioxidante total, de polifenoles, flavonoides y taninos en <i>Tamarix gallica</i> [61].....	14
Tabla 2.3: Determinación del tiempo de retención de ácidos fenólicos y flavonoides presentes en el extracto de <i>Tamarix gallica</i> [69].....	15
Tabla 4.1: Cantidades empleadas en la preparación de las soluciones acuosas de la sal precursora de oro en 50 mL.....	35
Tabla 4.2: Cantidades empleadas en la preparación de las soluciones acuosas de la sal precursora de paladio en un volumen de 50 mL.....	36
Tabla 4.3: Concentraciones y volúmenes de extracto y sal precursora en la preparación de NpsAu.....	37
Tabla 4.4: Concentraciones y volúmenes de extracto y sal precursora en la preparación de NpsPd.....	38
Tabla 4.5: Concentraciones y volúmenes de extracto y sal precursora en la preparación de NpsAu-Pd el volumen utilizado de la sal precursora de oro se mantuvo constante en 6 mL.....	38
Tabla 4.6: Concentraciones de la solución coloidal de oro, manteniendo un volumen constante de la solución del colorante naranja de metilo en 6 mL, concentración del colorante naranja de metilo en 0.00035 g/mL y tiempo de agitación 60 minutos y de degradación en 48 horas.....	44
Tabla 4.7: Concentraciones de la solución del colorante azul de metileno y de la solución coloidal de oro, manteniendo una concentración constante del colorante en 0.009 g/mL, un volumen constante de la solución del colorante azul de metileno en 6 mL, tiempo de agitación 60 minutos y de degradación en 48 horas.....	44
Tabla 5.1: Porcentaje de degradación del colorante NM.....	129
Tabla 5.2: Porcentaje de degradación del colorante AM.....	129
Tabla 6.1: Tabla de resumen de resultados, variando la concentración de extracto y manteniendo la concentración de la sal de oro en 2.5 mM, temperatura ambiente y tiempo de reacción a las 24 horas.....	134
Tabla 6.2: Tabla de resultados variando la concentración de sal precursora de oro y manteniendo constante la concentración del extracto en 0.0085 g/mL, temperatura constante, tiempo de reacción a las 24 horas.....	136
Tabla 6.3: Tabla de resumen de resultados, variando la concentración de extracto y manteniendo la concentración de la sal de paladio en 3.23 mM, temperatura ambiente y tiempo de reacción a las 24 horas.....	138
Tabla 6.4: Tabla de resumen de resultados, manteniendo la concentración del extracto en 0.01 g/mL, temperatura constante, tiempo de reacción a las 24 horas.....	139
Tabla 6.5: Tabla de resumen de resultados manteniendo la concentración del extracto en 0.01 g/mL, temperatura constante, tiempo de reacción a las 24 horas.....	141

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1: Diagrama del intervalo en el cual se presentan las nanopartículas. Del lado izquierdo se muestra el número de átomos y del lado derecho la escala del tamaño [15]	3
Figura 2.2: Clasificación de los nanomateriales [19]	4
Figura 2.3: Diversas morfologías de las nanopartículas [20]	5
Figura 2.4: Diversas estructuras en nanopartículas bimetálicas: a) Núcleo-coraza esférica; b) Núcleo-coraza esférica; c) Múltiples núcleos; d) Estructura Nanomatryushka; e) Núcleo móvil, f) Núcleo-coraza triangular [27]	7
Figura 2.5: Representación esquemática de la estabilización electrostática y estérica [41]	10
Figura 2.6: Estructura de diversas moléculas que constituyen el extracto de <i>Tamarix gallica</i> [69].....	16
Figura 2.7: A) Cromatograma RP-HPLC del extracto de las flores de <i>Tamarix Gallica</i> con los picos enumerados de las sustancias en la Tabla 1.2. B) Cromatograma RP-HPLC del extracto de las ramas de <i>Tamarix gallica</i> con los picos enumerados de las sustancias en la Tabla 1.2 [69]	17
Figura 3.1: Espectros de UV-Vis que muestran un cambio en la absorbancia de las NpsAu usando diferentes volúmenes de extracto de BM después de 24 h de reacción. La absorbancia máxima se obtiene alrededor de 535 nm. Los valores numéricos en AuNp-250, -500 y -750 indican los volúmenes correspondientes de extracto de BM en μL [46].....	22
Figura 3.2: Patrón de DRX de las NpsAu sintetizadas que muestran las reflexiones de los planos (111), (200), (220) y que confirman la cristalinidad de las partículas [47]	24
Figura 3.3: Micrografías de MEB de las NpsAu utilizando extractos acuosos de plantas. Las NpsAu se obtuvieron después de 24 h de incubación a 20°C con los extractos acuosos de (a) <i>M. Piperita</i> ; (b) <i>M. Officinalis</i> ; (c) <i>S. officinalis</i> [48].....	25
Figura 3.4: (a) Micrografía de MET de las NpsAu sintetizadas; (b) Patrón de difracción de electrones de área selecta (SAED) de las NpsAu sintetizadas con los anillos de difracción indicando su policristalinidad [49]	26
Figura 3.5: Espectro de UV-vis de NpsPd utilizando extracto de las hojas de <i>Hippophae rhamnoides Linn</i> [52]	27
Figura 3.6: Imágenes de MET de las NpsPd sintetizadas [52]	27
Figura 3.7: Los espectros de absorción de UV-vis de NpsPd sintetizadas por 30 min en autoclave con diferentes concentraciones de goma (0.1-0.5%) a 1 mM de concentración de PdCl_2 . Recuadro: (I) color de la mezcla de reacción al 0.5% de goma (a) antes y (b) después de la reducción; (II) el espectro de absorción de solución 1 mM de concentración de PdCl_2 [55].....	28
Figura 3.8: Patrón de difracción de rayos X de las NpsPd sintetizadas, revelando una estructura <i>fcc</i> [55]	29
Figura 3.9: Espectros de UV-Vis que muestran la actividad fotocatalítica de las NpsPd bajo irradiación de luz visible [57]	30
Figura 3.10: Imágenes de MET de las NpsAu-Pd sintetizadas bajo diferentes condiciones de preparación: Temperatura, 90°C; Tiempo, 1 h; Velocidad de agitación, 12.000 rpm con histogramas de distribuciones del tamaño de partícula: (a) Au (7) /Pd (1), (b) Au (2) /Pd (1) [58]	31
Figura 3.11: Análisis FTIR de nps de Ag empleando <i>Tamarix Gallica</i> [72].....	32
Figura 4.1: Esquema de los pasos experimentales de la biosíntesis.....	33
Figura 4.2: Esquema de las técnicas de caracterización empleadas.....	39
Figura 4.3: Espectrofotómetro UV-Visible.....	40
Figura 4.4: Microscopio Electrónico de Transmisión (MET)	40

Figura 4.5: Preparación de la muestra en las rejillas para observar en TEM.....	41
Figura 4.6: Microscopio Electrónico de Barrido (SEM) JEOL7600.....	41
Figura 4.7: Figura que muestra una fotografía del equipo de DRX.....	42
Figura 4.8: Esquema del portamuestras para líquidos.....	43
Figura 4.9: Imagen que muestra el modelo del equipo de espectroscopia infrarroja.....	43
Figura 5.1: Espectros de UV-Vis del extracto acuoso de <i>Tamarix gallica</i> antes de reaccionar; Sal precursora de H _{Au} Cl ₄ y la solución coloidal de NpsAu indicando también su coloración característica ...	48
Figura 5.2: Variación de la coloración en función del tiempo de la solución de NpsAu, con una concentración de 2.5 mM de H _{Au} Cl ₄ , y 0.0086 g/mL de extracto acuoso de <i>Tamarix gallica</i>	49
Figura 5.3: Espectros de UV-Vis de NpsAu en función del tiempo.....	50
Figura 5.4: Espectros de UV-Vis en función de la concentración del extracto usando una concentración de 2.5 mM de H _{Au} Cl ₄ y de 0.007 a 0.02 g/mL de extracto de <i>Tamarix gallica</i>	53
Figura 5.5: Imágenes de MEB a: 40,000 ampliaciones (a y b); usando la técnica de LABE; c) Análisis EDX. Usando una concentración de 0.007 g/mL de extracto acuoso de <i>Tamarix gallica</i> y manteniendo constante la concentración en 2.5 mM de la sal precursora de H _{Au} Cl ₄	55
Figura 5.6: Imagen de campo claro en MET (a); histograma de tamaños (b); Gráfico de barras de morfologías (c). Usando una concentración de 0.007 g/mL de extracto acuoso de <i>Tamarix gallica</i> y manteniendo constante la concentración en 2.5 mM de la sal precursora de H _{Au} Cl ₄	56
Figura 5.7: Imágenes de HRTEM (a, b, c y d). Usando una concentración de 0.007 g/mL de extracto acuoso de <i>Tamarix gallica</i> y manteniendo constante la concentración en 2.5 mM de la sal precursora de H _{Au} Cl ₄	57
Figura 5.8: Imágenes de MEB a 10,000 ampliaciones (a) 100,000 ampliaciones (b), usando la técnica de LABE; c) Análisis EDX. Usando una concentración de 2.5 mM de H _{Au} Cl ₄ y de 0.0085 g/mL de extracto de <i>Tamarix gallica</i>	58
Figura 5.9: Imagen de campo claro en MET (a); histograma de tamaños (b); gráfico de barras de morfologías (c). Usando una concentración de 2.5 mM de H _{Au} Cl ₄ y de 0.0085 g/mL de extracto de <i>Tamarix gallica</i>	59
Figura 5.10: Imágenes de HRTEM (a, b y c). Usando una concentración de 2.5 mM de H _{Au} Cl ₄ y de 0.0085 g/mL de extracto de <i>Tamarix gallica</i>	60
Figura 5.11: Imágenes de MEB a: 40,000 ampliaciones (a), 100,000 ampliaciones (b), usando la técnica de LABE; c) Análisis EDX. Usando una concentración 0.0142 g/mL de extracto acuoso de <i>Tamarix gallica</i> y manteniendo constante en 2.5 mM la concentración de la sal precursora de H _{Au} Cl ₄	61
Figura 5.12: Imagen de campo claro en MET (a) e histograma de tamaños (b). Usando una concentración 0.0142 g/mL de extracto acuoso de <i>Tamarix gallica</i> y manteniendo constante en 2.5 mM la concentración de la sal precursora de H _{Au} Cl ₄	62
Figura 5.13: Imágenes de alta resolución en MET (a, b y c). Usando una concentración 0.0142 g/mL de extracto acuoso de <i>Tamarix gallica</i> y manteniendo constante en 2.5 mM la concentración de la sal precursora de H _{Au} Cl ₄	63
Figura 5.14: Imagen de alta resolución en MET (a); imagen de FFT (b). Usando una concentración de 0.007 g/mL de extracto acuoso de <i>Tamarix gallica</i> y manteniendo constante la concentración en 2.5 mM de la sal precursora de H _{Au} Cl ₄	64

Figura 5.15: Espectros de UV-Vis en función de la concentración de sal precursora (0.50 mM – 4.70 mM) usando una concentración constante 0.0085 g/mL de extracto de <i>Tamarix gallica</i> obtenidos a 60 min.....	65
Figura 5.16: Imágenes de MEB a: 10,000 ampliificaciones (a), 100, 000 ampliificaciones (b); usando la técnica de LABE; c) Análisis EDX., usando una concentración constante de extracto acuoso de <i>Tamarix gallica</i> de 0.0085 g/mL, y una concentración de sal precursora de 1.5 mM.....	66
Figura 5.17: Imágenes de MEB a: 40,000 ampliificaciones (a), 100,000 ampliificaciones (b) usando la técnica de LABE; c) Análisis EDX.....	67
Figura 5.18: Imagen de campo claro en MET (a); histograma de tamaños (b); gráfico de morfologías (c). Usando una concentración de 3.2 mM de H _{Au} Cl ₄ , y una concentración de extracto de 0.0085 g/mL.....	68
Figura 5.19: Imágenes de alta resolución en MET (a, b y c). Usando una concentración de 3.2 mM de H _{Au} Cl ₄ , y una concentración de extracto de 0.0085 g/mL.....	68
Figura 5.20: Imágenes de MEB a: 40,000 ampliificaciones (a) y 100,000 ampliificaciones (b), usando la técnica de LABE; c) Análisis EDX.....	69
Figura 5.21: Imagen de campo claro en MET (a); histograma de tamaños (b); gráfico de morfologías (c). Usando una concentración de H _{Au} Cl ₄ de 4.2 mM, y una concentración de extracto de 0.0085 g/mL.....	69
Figura 5.22: Imágenes de MEB a: 40,000 ampliificaciones (a), 100,000 ampliificaciones (b); Análisis EDX (c).....	70
Figura 5.23: Imagen de campo claro en TEM (a); histograma de tamaños (b); gráfico de morfologías (c).....	71
Figura 5.24: Imagen de alta resolución en TEM (a); imagen de FFT (b). Usando una concentración de 4.7 mM de H _{Au} Cl ₄ y una concentración de <i>Tamarix gallica</i> de 0.0085 g/mL.....	72
Figura 5.25: Mapeo químico elemental de Au, Cl y K (a); de Au (b); de Cl (c); de K (d); SE (e); Análisis EDX (f). Usando una suspensión coloidal con concentración de 4.7 mM de H _{Au} Cl ₄ y una concentración de <i>Tamarix gallica</i> de 0.0085 g/mL.....	74
Figura 5.26: Patrón de Difracción de Rayos X que muestra las reflexiones características de la estructura fcc del oro.....	75
Figura 5.27: Patrón de Difracción de electrones que muestra las reflexiones características de la estructura fcc del oro.....	77
Figura 5.28: Espectro FTIR del extracto de <i>Tamarix Gallica</i> antes y después de la formación de NpsAu.....	78
Figura 5.29: Espectros de UV-Vis del extracto acuoso de taray antes de reaccionar; Sal precursora de K ₂ PdCl ₄ (a) y la solución coloidal de NpsPd indicando también su coloración característica (b).....	80
Figura 5.30: Variación de la coloración en función del tiempo de la solución de NpsPd.....	81
Figura 5.31: Espectros de UV-Vis de NpsPd en función del tiempo.....	82
Figura 5.32: Espectros de UV-Vis en función de la concentración de sal precursora de paladio (0.25 mM– 3.8571 mM) usando una concentración constante 0.01 g/mL de extracto de <i>Tamarix Gallica</i> obtenidos a 60 min.....	84

Figura 5.33: Imágenes de MEB a: 40,000 ampliificaciones (a) 100,000 ampliificaciones (b); usando la técnica de LABE; c) Análisis EDX.....	85
Figura 5.34: Imagen de campo claro en MET (a); histograma de tamaños (b); gráfico de morfologías (c).....	86
Figura 5.35: Imágenes de alta resolución en MET (a, b y c).....	87
Figura 5.36: Imágenes de MEB a: 10,000 ampliificaciones (a), 100,000 ampliificaciones usando la técnica de LABE; c) Análisis EDX.....	88
Figura 5.37: Imagen de campo claro en MET (a); histograma de tamaños (b); gráfico de morfologías (c).....	89
Figura 5.38: Imagen de alta resolución en MET (a); imagen de FFT (b). Usando una concentración de 3.23 mM de K_2PdCl_4 , y una concentración de extracto de 0.01 g/mL.....	90
Figura 5.39: Imágenes de MEB a: 10,000 ampliificaciones (a), 40,000 ampliificaciones (b) y 100,000 ampliificaciones (c), usando la técnica de LABE; d) Análisis EDX.....	91
Figura 5.40: Imagen de campo claro en MET (a); histograma de tamaños (b); gráfico de morfologías (c). Usando una concentración de 3.85 mM de K_2PdCl_4 y una concentración de extracto de 0.01 g/mL.....	92
Figura 5.41: Imágenes de alta resolución en MET (a, b y c).....	92
Figura 5.42: Espectros de UV-Vis en función de la concentración del extracto usando una concentración de 3.23 mM de K_2PdCl_4 y de 0.0048 a 0.0142 g/mL de extracto de <i>Tamarix Gallica</i>	93
Figura 5.43: Imágenes de MEB a: 40,000 ampliificaciones (a); 100,000 ampliificaciones (b), usando la técnica de LABE; c) Análisis EDX.....	95
Figura 5.44: Imágenes de MEB a: 40,000 ampliificaciones (a); 100,000 ampliificaciones (b), usando la técnica de LABE; c) Análisis EDX.....	96
Figura 5.45: Imagen de campo claro en MET (a); histograma de tamaños (b); gráfico de morfologías (c).....	97
Figura 5.46: Imágenes de alta resolución en MET (a, b y c).....	97
Figura 5.47: Imagen de alta resolución en MET (a); imagen de FFT (b). Usando una concentración de 3.23 mM de K_2PdCl_4 y una concentración de extracto de 0.0142 g/mL.....	98
Figura 5.48: Mapeo químico elemental de Pd, K Cl y O (a); de Pd (b); de K (c); de Cl (d); de O (e); SE (f); Análisis EDX (g).....	99
Figura 5.49: Patrón de Difracción de Rayos X que muestra las reflexiones características de la estructura fcc del paladio, empleando una concentración de 3.23 mM de K_2PdCl_4 y una concentración de extracto de 0.0142 g/mL.....	101
Figura 5.50: Patrón de difracción de electrones de área seleccionada (SAED) de las NpsPd. Usando una concentración de 3.23 mM de K_2PdCl_4 y una concentración de extracto de 0.0142 g/mL.....	103
Figura 5.51: Espectros de UV-Vis en función del tiempo, (1) Semillas de oro con una concentración de $HAuCl_4$ de 1.67 mM; (2-6) NpsAu-Pd usando una concentración de 1.67 mM de $HAuCl_4$, y 0.5 mM de K_2PdCl_4 manteniendo la concentración de taray en 0.085 g/mL.....	104
Figura 5.52: Variación de la coloración en función del tiempo de la solución de NpsAu-Pd.....	105
Figura 5.53: Espectros de UV-Vis en función de la concentración de las sales precursoras de oro paladio, y usando una concentración de 0.01 g/mL de extracto de <i>Tamarix gallica</i>	107
Figura 5.54: Imágenes de MEB a: 10,000 ampliificaciones (a); 40,000 ampliificaciones (b); usando la técnica de LABE; c) Análisis EDX. Usando una concentración constante de extracto acuoso de <i>Tamarix</i>	

<i>gallica</i> de 0.01 g/mL, una concentración de 0.333 mM HAuCl ₄ y una concentración de 0.083 mM de K ₂ PdCl ₄	109
Figura 5.55: Mapeo químico elemental de Au y Pd (a); de Au (b); de Pd (c) y SE (d). Usando una concentración constante de extracto acuoso de <i>Tamarix gallica</i> de 0.01 g/mL, una concentración de 0.333 mM HAuCl ₄ y una concentración de 0.083 mM de K ₂ PdCl ₄	109
Figura 5.56: Imágenes de MEB a: 40,000 ampliaciones (a); 100,000 ampliaciones (b); usando la técnica de LABE; c) Análisis EDX.....	110
Figura 5.57: Mapeo químico elemental de Au y Pd (a); de Au (b); de Pd (c) y SE (d).....	111
Figura 5.58: Imágenes de MEB a: 5000 ampliaciones (a) y 100,000 ampliaciones (b), usando la técnica de LABE; c) Análisis EDX.....	112
Figura 5.59: Imágenes de MEB a: 10,000 ampliaciones (a), 40,000 ampliaciones (b) usando la técnica de LABE; c) Análisis EDX.....	113
Figura 5.60: Imágenes de MEB a: 10,000 ampliaciones (a) y 100,000 ampliaciones (b); usando la técnica de LABE; c) Análisis EDX. Usando una concentración de extracto de 0.01 g/mL, y una concentración de 3.14 mM de HAuCl ₄ y una concentración de 1.57 mM de K ₂ PdCl ₄	114
Figura 5.61: Imagen de campo claro en MET (a y b) e histograma de tamaños (c). Usando una concentración de extracto de 0.01 g/mL, y una concentración de 3.14 mM de HAuCl ₄ y una concentración de 1.57 mM de K ₂ PdCl ₄	115
Figura 5.62: Imágenes de alta resolución en MET (a, b, c y d).....	115
Figura 5.63: Imagen de alta resolución en MET (b) y FFT (a).....	116
Figura 5.64: Imágenes de HAADF de las NpsAu-Pd (a, b y c). Usando una concentración de 3.14 mM de HAuCl ₄ y una concentración de 1.57 mM de K ₂ PdCl ₄ , así como una concentración de extracto de 0.01 g/mL.....	117
Figura 5.65: Espectros de UV-Vis de la degradación del colorante naranja de metilo a diferentes concentraciones de la suspensión coloidal de NpsAu, después de 36 h de exposición a la luz solar.....	118
Figura 5.66: Espectros de UV-Vis de la degradación del colorante naranja de metilo a diferentes tiempos (a); Variación de la coloración del colorante usando la misma solución de NpsAu en función del tiempo (b).....	119
Figura 5.67: Espectros de UV-Vis de la degradación del colorante azul de metileno a diferentes concentraciones de la solución coloidal de NpsAu.....	121
Figura 5.68: Espectros de UV-Vis de la degradación del colorante azul de metileno a diferentes tiempos (a); Variación del color de AM en función del tiempo (b).....	122
Figura 5.69: Espectros de UV-Vis de la degradación del colorante naranja de metilo a diferentes concentraciones de la solución coloidal de NpsPd.....	123
Figura 5.70: Espectros de UV-Vis de la degradación del colorante naranja de metilo a diferentes tiempos usando una concentración de la solución coloidal de paladio de 3.23 mM.....	124
Figura 5.71: Espectros de UV-Vis de la degradación del colorante azul de metileno con una concentración de 0.009 g/mL empleando diferentes concentraciones de las NpsPd.....	125
Figura 5.72: Espectros de UV-Vis de la degradación del colorante azul de metileno a diferentes tiempos usando una concentración de la solución coloidal de paladio de 3.23 mM.....	126
Figura 5.73: Comparación de espectros de UV-Vis del colorante NM; NM y NpsAu; NM y NpsPd y NM con NpsAu-Pd.....	127

Figura 5.74: Comparación de espectros de UV-Vis del colorante AM; AM y NpsAu; AM y NpsPd y AM con NpsAu-Pd.....	128
Figura 5.75: Reacción global de la reducción de HAuCl_4 para formar NpsAu.....	131
Figura 5.76: Reacción global de la reducción de K_2PdCl_4 para formar NpsPd.....	131
Figura 5.77: Mecanismo propuesto en la degradación del colorante NM.....	132
Figura 5.78: Mecanismo propuesto en la degradación del colorante AM.....	133

LISTA DE ABREVIATURAS

AM	Azul de metileno
DRX	Difracción de rayos X
FTIR	Espectroscopía Infrarroja de transformada de Fourier
“etc”.	Etcétera
h	Hora
MEB	Microscopía electrónica de barrido
MET	Microscopía electrónica de transmisión
min	Minuto
mtp	Múltiple macla
nm	Nanómetro
NM	Naranja de metilo
NpsAu	Nanopartícula de oro
NpsPd	Nanopartícula de paladio
NpsAu-Pd	Nanopartícula de oro-paladio
UV-Vis	Espectroscopía ultravioleta visible

RESUMEN

En este trabajo se sintetizaron nanopartículas monometálicas de oro (NpsAu) y paladio (NpsPd), así como bimetalicas oro-paladio (NpsAu-Pd) de tipo núcleo-coraza a temperatura ambiente, mediante el extracto acuoso de hojas y tallo de la planta *Tamarix gallica* (Taray), empleado como agente reductor y estabilizante, después de un tiempo de reacción promedio de solo 60 minutos. Los resultados mediante UV-Vis confirmaron la presencia de NpsAu debido a la aparición del pico de absorción (SPR) característico alrededor de los 530 nm, mientras que en las NpsPd se presentó una banda de SPR alrededor de los 380-440 nm y en las nanopartículas bimetalicas se observó la misma banda característica de las NpsPd. El análisis por microscopía electrónica de barrido (MEB), indica buena dispersión de las NpsAu, NpsPd y NpsAu-Pd, siendo las NpsAu las que no presentaron fenómenos de agregación. Así mismo el análisis de espectroscopía de dispersión de electrones (EDS) por MEB indicó la presencia de un pico de oro en 2.6 keV para las suspensiones de NpsAu, un pico de paladio en 2 keV en las suspensiones de NpsPd, y picos de oro y paladio para las suspensiones de NpsAu-Pd. El análisis estructural realizado por microscopía electrónica de transmisión (MET) muestra un tamaño general de las NpsAu entre 7.3 y 77.8 nm, mientras que en las NpsPd se obtuvieron tamaños entre 5 y 31 nm, y en las NpsAu-Pd presentaron tamaños entre 2 y 28 nm, siendo éstas últimas las que obtuvieron menor distribución de tamaños. Los patrones de difracción de área seleccionada (SAED) que se obtuvieron de las NpsAu y NpsPd fue de tipo policristalino, confirmando los planos de la estructura *fcc* del oro y del paladio. La aplicación fotocatalítica se evaluó mediante la degradación de los colorantes naranja de metilo (NM) y azul de metileno (AM) usando las NpsAu, NpsPd y NpsAu-Pd monitoreando las reacciones mediante UV-Vis. El porcentaje de degradación del colorante AM se encontró a casi el 83% para las NpsAu, de 77% para la suspensión de NpsPd, y de un 87% cuando se usó la suspensión coloidal de NpsAu-Pd, llevando a cabo las determinaciones anteriores en un tiempo de 48 horas. Respectivamente, para el colorante NM el porcentaje de degradación usando la suspensión coloidal de NpsAu se obtuvo en un 78%, de 84% para las NpsPd, y de un 89% cuando se usó la suspensión de NpsAu-Pd, nuevamente en un tiempo normalizado de 48 horas. Demostrando así que existe una mejora técnica al emplear NpsAu-Pd como fotocatalizadores en la degradación de ambos colorantes.

Palabras clave: Nanopartículas, oro, extracto, *Tamarix gallica*, paladio.

ABSTRACT

In this work, golden (NpsAu) and palladium (NpsPd) nanoparticles were synthesized, as well as bimetallic gold-palladium (NpsAu-Pd) core-shell type at room temperature, using the aqueous extract of leaves and stem of the plant *Tamarix gallica*, used as a reducing and stabilizing agent, after an average reaction time of only 60 minutes. The UV-Vis results confirmed the presence of NpsAu due to the appearance of the characteristic absorption peak (SPR) around 530 nm, while in the NpsPd an SPR band was present around 380-440 nm and in bimetallic nanoparticles the same characteristic band of NpsPd. Scanning electron microscopy (SEM) indicated good dispersion of NpsAu, NpsPd and NpsAu-Pd, with NpsAu being the ones with no aggregation phenomena. The EDS-MEB analysis indicated the presence of a gold peak at 2.6 keV for the NpsAu solutions, a 2 keV palladium peak in the NpsPd solutions, and the gold and palladium peaks for the NpsAu-Pd solutions. Structural analysis performed by transmission electron microscopy (MET) shows an overall NpsAu size between 7.3 and 77.8 nm, while NpsPd sizes were between 5 and 31 nm, and NpsAu-Pd sizes were between 2 and 28 nm, NpsAu-Pd being the ones that obtained the smallest size distribution. In turn, the NpsAu-Pd presented irregular and quasi-spherical morphologies. The selected area diffraction patterns (SAED) obtained from the NpsAu and NpsPd were polycrystalline type, confirming the planes of the fcc structure of gold and palladium. The photocatalytic application was evaluated by the degradation of methyl orange (NM) and methylene blue (AM) dyes using NpsAu, NpsPd and NpsAu-Pd by monitoring UV-Vis. The percent degradation of the AM dye was found to be almost 83% for the NpsAu, 77% for the NpsPd solution, and 87% when the NpsAu-Pd colloidal solution was used, carrying out the above determinations in a time of 48 hours. Respectively, for the NM dye the percent degradation using the NpsAu colloidal solution was obtained in 78%, 84% for the NpsPd, and 89% when the NpsAu-Pd solution was used, again in a normalized time of 48 hours. Proving that there is a technical improvement when using NpsAu-Pd as photocatalysts in both dyes.

CAPÍTULO II. INTRODUCCIÓN

La ciencia de materiales a escala nanométrica, como una rama multidisciplinaria, comienza en 1963 con el término de nanociencia introducido por Richard Feynman [1] y trata del estudio de nanomateriales que tienen un tamaño de 1 a 100 nm. Así mismo, la nanotecnología se encarga del diseño, la manipulación, caracterización, producción y aplicación de nanoestructuras, nanosistemas y nanodispositivos, entre otros [2].

Como bien se sabe, los materiales en la escala de los nanómetros presentan características muy diferentes a los materiales micrométricos, o mejor conocidos como “bulk”; las partículas más pequeñas tienen más aristas y peculiaridades que las partículas más grandes, y debido a su tamaño estos sitios locales, por lo general, poseen una reactividad que es sustancialmente diferente de las de los sitios sin defectos y de mayor tamaño, es por ello que hoy en día la síntesis de nanopartículas de metales nobles ha cobrado gran importancia debido a sus múltiples aplicaciones [3]. Muchos investigadores, han demostrado que varias propiedades de las nanopartículas monometálicas se mejoran cuando dos o más elementos se añaden [4]. En este aspecto, las nanopartículas bimetálicas exhiben mejores propiedades catalíticas con respecto a las nanopartículas monometálicas [5]. Estas propiedades están determinadas por su tamaño, forma, composición, y ordenamiento atómico de las estructuras de las nanopartículas bimetálicas, que dependen principalmente de las condiciones de preparación y la miscibilidad de los dos componentes [6]. La síntesis de nanopartículas bimetálicas de estructura tipo núcleo-coraza, consistiendo en un núcleo de un metal con una coraza de otro, está atrayendo más la atención debido a los efectos sinérgicos que las nanopartículas presentan y que pueden ayudar a producir una mejor actividad catalítica y capacidad de detección de moléculas, en comparación con las nanopartículas monometálicas. Estas nanopartículas núcleo-coraza tienen propiedades interesantes en muchos campos como la electrónica, medicina, farmacéutica, óptica y catálisis [7] y son también materiales altamente funcionales con propiedades modificadas. Las propiedades de las nanopartículas bimetálicas de configuración núcleo-coraza pueden ser modificadas, por la composición de los materiales que constituyen el núcleo o la coraza [8]. Así mismo, la biosíntesis de nanopartículas metálicas de oro (NpsAu), atrae cada vez más la atención debido a su gran capacidad antioxidante y catalítica. Las NpsAu se pueden utilizar en aplicaciones tales como: detección microbiana, sistemas de administración dirigida de fármacos, biosensores, etc., [9].

Una propiedad óptica importante de las NpsAu es la banda de resonancia del plasmón superficial (SPR), ubicada en el rango de 525-550 nm. Este fenómeno característico del estado nanométrico, es causado por el movimiento de los electrones libres, que se colocan en la superficie de las NpsAu, y muestran una frecuencia como resultado de su oscilación colectiva. Esta banda del plasmón, puede ser usada para el desarrollo de una gran cantidad de dispositivos y metodologías de análisis químico, microscópico y óptico [10]. Por otra parte, al hablar de biosíntesis partimos de un reductor natural y amigable con el medio ambiente, que confiere una disminución de costos de procesamiento y sobre todo una menor toxicidad en comparación con las nanopartículas metálicas que usan la síntesis química convencional.

En los últimos años, un gran número de investigaciones en el área de la medicina, han dado relevancia a las propiedades antioxidantes presentes en los extractos de las plantas medicinales porque contienen una alta cantidad de compuestos fenólicos. Estos compuestos presentan un alto potencial redox que pueden funcionar como agentes reductores, donadores de hidrógeno, desactivadores de oxígeno, eliminadores de radicales libres, y como agentes quelantes de metales oxidantes [11]. Se ha comprobado que los antioxidantes fenólicos presentes en las plantas medicinales están compuestos principalmente por ácidos fenólicos, flavonoides y catequinas. Los estudios para determinar la actividad antioxidante de estos compuestos se han clasificado en dos grupos principalmente: En los ensayos para determinar la capacidad de eliminación de radicales libres o de oxígeno, y los ensayos para la capacidad de inhibir la oxidación de lípidos en condiciones de envejecimiento acelerado [12].

Por su parte, la planta *Tamarix gallica* es un arbusto halófilo, proveniente de regiones costeras o desérticas, lo que hace que esta planta resista condiciones de estrés abiótico tales como las sales en el ambiente, temperatura y sequía. El extracto metanólico de esta planta halófila, ha sido investigado por sus actividades anticancerígenas y quimiopreventivas en la evaluación de los niveles de defensa antioxidante hepática en roedores [13]. En la biosíntesis de las nanopartículas metálicas, es importante llevar a cabo primeramente una identificación y caracterización del extracto con sus constituyentes bioquímicos, ya que juegan un papel clave para controlar la morfología de las nanopartículas, además, son importantes para reducir al mínimo los pasos de la biosíntesis, disminuyendo a su vez los riesgos ambientales y los costos [14].

2.1 MARCO TEÓRICO

2.1.1 Conceptos generales de nanotecnología

Las nanopartículas se han clasificado de diferentes maneras; una de dichas clasificaciones se debe a las dimensiones nanométricas del material, es decir, una nanopartícula es definida así porque por lo menos una de sus dimensiones debe de ser de 10^{-9} m como se observa en el diagrama de la Figura 2.1 de forma comparativa el tamaño de las nanopartículas con respecto a otras estructuras como las macromoléculas. [15]. Así mismo, es un objeto que se comporta como una unidad independiente, en términos de transporte y propiedades. Debemos destacar que las propiedades de los nanomateriales están fuertemente relacionadas con sus características físicas como su tamaño y morfología, además, también se debe analizar el ambiente en el que interactúan, y este efecto se refleja considerablemente en la respuesta óptica y eléctrica, principalmente de dichos materiales [16]. Estas propiedades son consideradas como únicas debido a las diferencias que presenta la banda electrónica de un metal comparadas con la banda electrónica de un aislante [17].

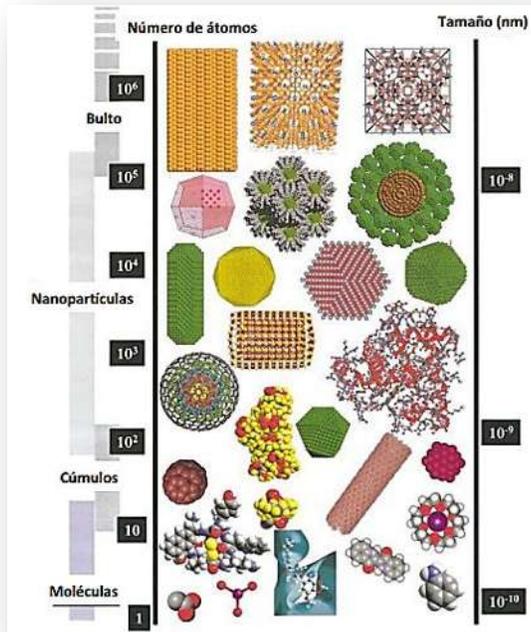


Figura 2.1: Diagrama del intervalo en el cual se presentan las nanopartículas. Del lado izquierdo se muestra el número de átomos y del lado derecho la escala del tamaño [15].

Así mismo, la historia de la nanotecnología comienza como tal en el año de 1857, cuando el físico Michael Faraday, estudió una solución de tetracloruro de oro (AuCl_4) con disulfuro de carbono (CS_2), descubrió que la coloración amarilla característica de la solución cambiaba a una tonalidad rojo rubí como resultado de la reducción de la sal, formando así una solución coloidal. Posteriormente en 1951, el químico Anthony Turkevich presentó una metodología en la síntesis de nanopartículas usando citrato de sodio, obteniendo nanopartículas con tamaño y morfología esférica controlada. En el año 1959 el físico Richard Feynman, habló en una conferencia de la posibilidad de manipular a la materia a través de los átomos, dando comienzo a lo que hoy es la ciencia de la nanotecnología [18].

2.1.2 Clasificación de los nanomateriales por dimensiones

Esta clasificación se basa primordialmente en el aspecto del material y en cuántas dimensiones en la escala nanométrica presenta, por lo cual se dividen en: 0D, 1D, 2D, y 3D, como se observa en la Figura 2.2. Un material 0D o cero dimensional, es un nanomaterial en el que todas sus dimensiones (altura, ancho y espesor) tienen el mismo orden de magnitud, el cual no excede los 100 nm. Por otra, 1D se refiere a aquellos nanomateriales en los que se presenta una sola dimensión en la escala de los nanómetros. Estos materiales por lo general son nanoalambres y nanotubos. Los nanomateriales 2D o bidimensionales, como su nombre lo indica, tienen dos dimensiones en la escala nanométrica; incluyen películas delgadas firmemente unidas a un sustrato o filtros con nanoporos. Por último, los nanomateriales 3D o tridimensionales, son aquellos materiales constituidos por unidades nanométricas, por lo cual pueden presentar diferentes morfologías [19].

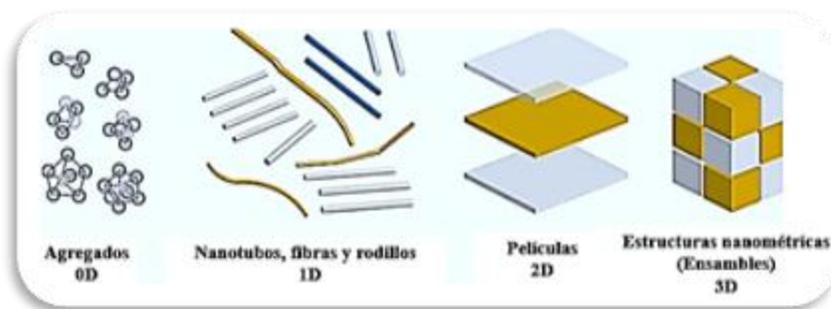


Figura 2.2: Clasificación de los nanomateriales [19].

2.1.3 Clasificación de las nanopartículas por morfología

La forma de un nanomaterial es de suma importancia para aplicaciones futuras, de esta manera, para clasificar a las nanopartículas por su morfología se toman en cuenta tres características principales: la llanura de la partícula, su esfericidad y la relación entre su longitud y radio; cuando la relación entre dichas variables es baja se incluyen las esferas, nanotriángulos, tetraedros, cubos, prismas, entre otros. La Figura 2.3 presenta las diferentes morfologías de las nanopartículas empleando diversos metales como el Au, Ag y Pd [20].



Figura 2.3: Diversas morfologías de las nanopartículas [20].

2.1.4 Nanopartículas de Oro

El oro presenta algunas propiedades únicas que lo hacen un material adecuado para la síntesis de nanopartículas metálicas. Este material tiene un número atómico de 79, un peso atómico de aproximadamente 197 g/mol, así como una estructura cristalina cúbica centrada en las caras (*fcc*). A nivel macro el oro presenta una coloración característica amarilla, por lo que ha sido utilizado ampliamente en joyería y como metal de alto valor comercial desde la antigüedad. En suspensión

coloidal, por el contrario, presenta una tonalidad rojiza o rubí cuando el tamaño de las nanopartículas oscila de 10 a 100 nm y presenta un pico característico en UV-Vis entre 520-550 nm, a mayores tamaños el color de la solución cambia a púrpura o azul [21].

Como sal precursora para la preparación de NpsAu, se ha utilizado ampliamente el ácido tetracloroaurico trihidratado ($\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), esto debido a una menor reacción de la sal con la humedad del ambiente evitando una posible oxidación. Por lo general, todos los metales excepto el oro y el platino muestran inestabilidad cuando se preparan soluciones coloidales a presión atmosférica o atmósferas no controladas. Esto se debe al crecimiento de óxidos en la superficie de las nanopartículas metálicas, antes de que se haya alcanzado el estado estable, que finalmente, repercute en la morfología y propiedades ópticas [21]. Así mismo, las nanopartículas de oro muestran afinidad por el azufre orgánico presente en las biomoléculas, lo que hace que sean una buena opción para usarse como un sustrato para llevar a cabo un auto-ensamblado en monocapas [22]. Las nanopartículas de oro exhiben características ópticas como las nanopartículas de plata y cobre [23], también muestran una resonancia del plasmón de superficie localizado alrededor de los 520-550 nm. Aunque el platino es también un elemento inerte como el oro, no muestra una fuerte respuesta óptica similar, ni una resonancia del plasmón de superficie como el oro [23].

2.1.5 Nanopartículas de Paladio

El paladio se ha utilizado ampliamente como catalizador en muchos procesos industriales y reacciones orgánicas. Por ejemplo, se ha usado en la reacción de Heck (la reacción de acoplamiento haluros de arilo con alquenos), la reacción de Suzuki (reacciones de acoplamiento cruzado de haluros de arilo con ácidos arilborónicos), reacción de Stille, y la reacción de Sonogashira [22]. También sirve como un catalizador importante en la industria del automóvil, se utiliza en los convertidores catalíticos, que convierten hasta un 90% de los gases nocivos de escape de los automóviles en sustancias menos perjudiciales. El paladio también juega un papel clave en la tecnología de las pilas de combustible, en donde se combinan el hidrógeno y el oxígeno para producir electricidad, calor y agua [24]. El paladio es un metal de color blanco plateado dúctil, maleable y resistente a la corrosión. Tiene un número atómico de 46 y una masa atómica de 106.4 g/mol, posee estructura cristalina cúbica centrada en las caras (*fcc*). En suspensión coloidal presenta una tonalidad de café oscuro a negro cuando el tamaño de las

nanopartículas se encuentra en un rango de 20 a 100 nm. No tiene un pico de resonancia del plasmón característico debido a que no tiene una superficie tan rugosa como el oro. Para la síntesis de nanopartículas de paladio se han usado como sales precursoras cloruro de paladio (PdCl_2) y tetracloruropaladato de potasio (K_2PdCl_4), siendo esta sal la que presenta más estabilidad durante la reacción, y presentar productos de reacción no peligrosos como el cloruro de potasio (KCl) [24].

2.1.6 Nanopartículas bimetálicas de tipo Núcleo-coraza

En general, las nanopartículas monometálicas están hechas de un solo material; mientras que, como su nombre lo indica, las nanopartículas núcleo-coraza se componen de dos o más materiales. La elección del metal de la coraza y del metal en el núcleo, así como la morfología que presentan es dependiente de la aplicación final y el uso que tengan estas nanopartículas. Las nanopartículas bimetálicas tienen como aplicación principal la de actuar como catalizadores. Estas tienen una alta relación superficie-volumen y muestran una mayor actividad catalítica en comparación con las nanopartículas monometálicas [25]. La Figura 2.4, presenta un esquema de las diferentes configuraciones núcleo-coraza que se han desarrollado en las últimas décadas [27].

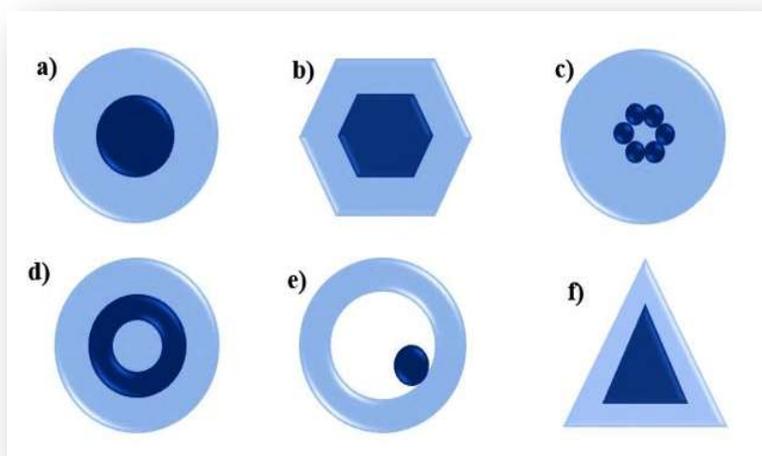


Figura 2.4: Diversas estructuras en nanopartículas bimetálicas: a) Núcleo-coraza esférica; b) Núcleo-coraza hexagonal; c) Múltiples núcleos; d) Estructura Nanomatyryushka; e) Núcleo móvil; f) Núcleo-coraza triangular [27].

Las nanopartículas bimetálicas esféricas Au-Pd (NpsAu-Pd) muestran un alto rendimiento catalítico en reacciones de hidrogenación de buta-1,3-dieno, estireno y 3-hexin-1-ol. [26]. La actividad catalítica mejorada parece ser causada por cambios de los estados electrónicos de los dos elementos que forman la configuración núcleo-coraza.

La síntesis de nanopartículas bimetálicas comienza en 1980, cuando los investigadores encontraron que las nanopartículas que están formadas en capas o presentan capas en combinación con otros elementos tienen una mayor eficiencia que sus partículas monometálicas correspondientes, en algunos casos, incluso se desarrollan algunas nuevas propiedades [25].

Después en la década de los 90 se adoptó la terminología "Core-Shell" (Núcleo-Coraza). Simultáneamente, el avance de las técnicas de caracterización de materiales también ha ayudado a establecer las diferentes configuraciones núcleo-coraza que presentan. Así mismo, tienen muchas aplicaciones potenciales en el campo de la medicina y biotecnología. A pesar de que desde hace más de una década algunas de estas aplicaciones ya se han desarrollado, existen importantes aplicaciones aún en fase de innovación. En el campo biomédico las nanopartículas se utilizan principalmente para la entrega controlada de fármacos, obtención de bio-imágenes, marcadores en células, biosensores y en aplicaciones de ingeniería de tejidos, etc. [27].

2.1.7 Métodos de Síntesis de Nanopartículas

A pesar de que algunos métodos de síntesis de nanopartículas se conocen desde hace mucho tiempo [28-29], sólo recientemente se ha producido un incremento en el desarrollo de tales métodos, para la construcción de dispositivos y nanoestructuras. En la fabricación de nanopartículas, un tamaño pequeño no es el único requisito, sino que, para una aplicación práctica, las condiciones del proceso necesitan controlarse de manera que se obtengan nanopartículas con las características siguientes [29]:

- Tamaño idéntico de todas las partículas, es decir, obtener muestras monodispersas.
- Forma o morfología idéntica;
- Composición química, tanto del núcleo como de la superficie modificada;
- Ausencia de fenómenos de agregación de forma que, si ocurre las nanopartículas puedan redispersarse con facilidad.

La síntesis de nanopartículas, en general, se puede dividir en dos grandes grupos: “arriba-abajo” y “abajo-arriba”. El primero emplea métodos de micro fabricación a partir de un material más grande, o bien a granel (bulk); dentro de este grupo se encuentran las técnicas litográficas como el empleo de un haz de electrones o luz láser, por otra parte, existen técnicas mecánicas de molienda de bolas en seco o bien en solución, entre otras [30]. Por el contrario, la síntesis “abajo-arriba” aprovecha las características químicas de los materiales para generar un ensamblaje de átomos o moléculas, los ejemplos más destacados son la síntesis química, deposición química de vapor, ensamblaje inducido por láser, agregación coloidal, deposición y crecimiento en película, solo por mencionar algunos [31-32]. Ahora bien, existen diversas rutas de síntesis para la obtención de nanopartículas metálicas; estos métodos de síntesis se clasifican principalmente en tres grupos: químicos, físicos y biológicos. La mayoría de los métodos químicos para la síntesis de nanopartículas metálicas, semiconductoras y aislantes son técnicas de “abajo-arriba”. Por lo general, inician con la reducción de los iones metálicos a átomos, seguido por un crecimiento controlado. Los métodos químicos más representativos son: El método coloidal; reducción fotoquímica y radioquímica; irradiación con microondas; utilización de dendrímeros; síntesis solvotermal y sol-gel [33]. Con base en lo descrito por LaMer y Dinegar [34], cuyo trabajo se enfoca a la producción de coloides monodispersos por medio de síntesis química convencional, se requiere de una nucleación inicial muy rápida, seguida del crecimiento lento y controlado del núcleo ya existente [34]. Ahora bien, la nucleación involucra una competencia entre la sobresaturación que da lugar a la cristalización, y la energía en la superficie de las nanopartículas que ocasiona la formación de una nueva fase. Para la formación de núcleos se necesita una alta saturación, una vez que ya existen los núcleos, el crecimiento se da a saturaciones menores. La segunda etapa, que es la formación de los cristales implica el crecimiento del cristal a partir de la semilla de nucleación; dicha cristalización puede darse a temperatura constante (isotérmica), o concentración constante (isotónica) [36].

El crecimiento de las partículas es similar en la mayoría de los casos; la distribución inicial de tamaño está fuertemente determinada por el tiempo en el que se formó el centro de nucleación y comenzó el crecimiento de la nanopartícula. Si el crecimiento durante el periodo de nucleación es pequeño comparado con el crecimiento subsecuente, entonces las nanopartículas pueden tener una distribución de tamaño más uniforme [35]. Así mismo, en muchos sistemas, se presenta un segundo proceso de crecimiento denominado “maduración de Ostwald”, en el cual, cuando el

sistema se acerca al equilibrio el tamaño promedio de las nanopartículas existentes aumenta, el radio crítico aumenta, el tamaño del embrión aumenta y la nucleación secundaria conlleva a generar una nueva distribución de tamaños [36].

2.1.8 Estabilización de nanopartículas

Una desventaja de las nanopartículas metálicas es su tendencia a formar aglomerados. Aquí se deben emplear sustancias que funcionan como agentes estabilizadores o surfactantes que evitan que las nanopartículas se aglomeren [37]. En general se conocen diferentes métodos para estabilizar a las nanopartículas tales como: la inmovilización, repulsión estérica, repulsión electrostática y repulsión electrostérica [38]. En el mecanismo de inmovilización, las nanopartículas metálicas quedan atrapadas en esta especie de cepillos con poli-electrolitos esféricos [39]. Otra forma de la estabilización es el impedimento estérico que se consigue mediante ligandos sobre la superficie de las nanopartículas. Se pueden emplear surfactantes y polímeros que proveen una barrera estérica y previene el contacto próximo entre los centros metálicos de las nanopartículas. Este modo de separarlas resulta muy fácil si se requiere una limpieza, ya que los polímeros se enlazan débilmente a la superficie [40]. En la Figura 2.5 se presenta un esquemáticamente los dos tipos de estabilización de nanopartículas [41].

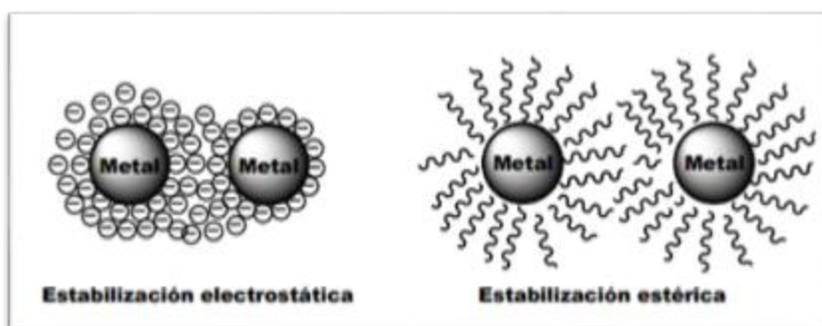


Figura 2.5: Representación esquemática de la estabilización electrostática y estérica [41].

Por otra parte, la estabilización electrostática, también llamada inorgánica o de carga, se da a través de la absorción de iones a la superficie metálica que posee un carácter electrofílico. Esto da como resultado la formación de una doble capa eléctrica, lo cual determina a su vez una fuerza de

repulsión coulombica entre las nanopartículas individuales. Este mecanismo depende de la fuerza iónica del medio ya que si se incrementa lo suficiente puede comprimir la doble capa eléctrica formada, por lo que el disolvente utilizado afecta el grado de dispersión de las nanopartículas con este método [41].

Por último, la estabilización electrostérica se lleva a cabo usando surfactantes como los haluros de tetraoctilamonio, $N\text{-(octil)}_4X$, los cuales se sitúan en la superficie de las nanopartículas metálicas a través de haluros cargados negativamente, y las cadenas alquílicas largas crean una barrera estérica que encapsulan el núcleo metálico [42].

2.1.9 Síntesis de nanopartículas metálicas usando extractos de plantas

En años recientes se ha desarrollado la síntesis de nanopartículas metálicas que se ha centrado por medio de métodos de química verde y sustentable. Estos estudios comenzaron con la búsqueda de métodos benignos para el desarrollo de nuevos nanomateriales aprovechando las propiedades antibacteriales, antioxidantes, anticancerígenas de las plantas. En los últimos años, un gran número de investigaciones en el área de la medicina, han dado relevancia a las propiedades antioxidantes presentes en los extractos de las plantas medicinales, porque contienen una alta cantidad de compuestos fenólicos. Estos compuestos presentan un alto potencial redox, además pueden funcionar como agentes reductores, donadores de hidrógeno, desactivadores de oxígeno, eliminadores de radicales libres, y como agentes quelantes de metales oxidantes [11]. Los métodos son económica y ambientalmente factibles [43]. La biosíntesis de nanopartículas metálicas por medio de extractos de plantas cae en dos grandes categorías de síntesis: intracelular y extracelular. Las plantas que crecen cercanas a las minas, acumulan metales de manera intracelular. Los iones metálicos son muy tóxicos en comparación con los metales, por lo tanto, para desintoxicar estos iones se reducen, por lo general dentro de las células de la planta para formar nanopartículas no tóxicas [44]. Se considera que la biosíntesis de nanopartículas metálicas por medio de extracto de plantas es un método de solo un paso, ya que usualmente se requiere de una reducción de los iones metálicos presentes en la sal precursora, y posteriormente se debe iniciar la etapa de estabilización de nanopartículas. Por lo tanto, se requiere de un agente reductor químico y un agente estabilizante, las plantas contienen sustancias como taninos, flavonoides, polifenoles, ácidos fenólicos, isocatequinas y catequinas que contienen grupos funcionales que

llevan a cabo estos pasos en uno solo. Por un lado, poseen sustancias reductoras como los fenoles, o alcoholes fenólicos, así como proteínas, que una vez que han llevado a cabo la reducción de los iones metálicos, empieza el crecimiento de las nanopartículas por medio de un proceso controlado y lento, debido a que se unen las cadenas de arilos, o diversas moléculas que poseen cadenas de carbonos muy largas sobre la superficie de la nanopartícula, lo que realiza un impedimento estérico para controlar el crecimiento y la aglomeración de las nanopartículas [45-58]. En la Tabla 2.1 se presentan los diferentes tipos de extractos de plantas que han sido empleados para la biosíntesis de nanopartículas de oro y paladio, se observa que empleando extractos de plantas como *Mentha piperita* y *Sargassum ilicifolium* se obtiene un tamaño de nanopartícula más grande, así mismo empleando extracto de *Butea monosperma*, *Melissa officinalis*, *Salvia officinalis*, *Eclipta prostrata* y *Cacumen platycadi* se observa una mayor formación de diversas morfologías como esféricas, hexagonales, triangulares y alargadas.

Tabla 2.1: Extractos de plantas usados en la síntesis de nanopartículas metálicas [45-58].

Nombre común	Nombre científico	Parte de la planta	Metal	Morfologías	Tamaños	Referencia
Árbol de la gutapercha	<i>Euc omnia ulmoides</i>	Corteza	Oro	Esférica	16.4-18.2	[45]
<i>Butea frondosa</i>	<i>Butea monosperma</i>	Hoja	Oro y Plata	Esférica, alargada, triangular y hexagonal	10-30	[46]
Manzana del elefante	<i>Dillenia indica</i>	Semillas y fruto	Oro	Esférica	5-50	[47]
<i>Lamiaceae</i>	<i>Mentha piperita</i>	Hojas	Oro	Esférica	55-100	[48]
	<i>Melissa officinalis</i>			Esférica, alargada, tringular y estrellada	19.5-45	
	<i>Salvia officinalis</i>			Esférica, alargada y triangular	15-26	
Flor sagrada del Kerala	<i>Eclipta Prostrata</i>	Hojas	Oro	Esférica, hexagonal y triangular	31-33	[49]
Stevia	<i>Stevia rebaudiana</i>	Hojas	Oro	Esférica	5-20	[50]
Tamarindo	<i>Tamarindus indica</i>	Fruto	Oro	Esférica	52-57	[51]
Espino amarillo	<i>Hippophae rhamnoides Linn</i>	Hojas	Paladio	Esférica	2.5-14	[52]
Algas marinas	<i>Sargassum ilicifolium</i>	Planta	Paladio	Esférica	60-80	[53]
<i>Euphorbia</i>	<i>Euphorbia thymifolia</i>	Planta	Paladio	Esférica	30-40	[54]
Gum ghatti	<i>Anogeissus latifolia</i>	Planta	Paladio	Esférica	4.8-6.4	[55]
Bellisima	<i>Antigonon leptopus</i>	Planta	Paladio	Esférica	5-70	[56]
Vinca de Madagascar	<i>Catharanthus Roseus</i>	Planta	Paladio	Esférica	38-40	[57]
Arbol chino	<i>Cacumen Platycadi</i>	Hojas	Bimetalicas Oro-Paladio	Esférica, triangular, alargada y hexagonal	15-20	[58]

2.1.10 Propiedades del extracto de Tamarix gallica y estudios fitoquímicos

Tamarix gallica es un árbol o arbusto halófilo que se desarrolla principalmente en las regiones costeras o el desierto, es una planta de vida relativamente larga (más de 60 años aproximadamente), y puede tolerar una amplia gama de condiciones ambientales drásticas y resistir condiciones abióticas, tales como la presencia de sales en el suelo, altas temperaturas, y sequía [59]. En México esta planta se usa como remedio natural para combatir las varices y diversos problemas relacionados con la circulación sanguínea. También su extracto se ha usado en la medicina tradicional en Asia y en el norte de África como agente anti-inflamatorio, antidiarreico, cicatrizante y antiséptico [59]. Debido a su composición química, constituida principalmente por polifenoles el extracto de *Tamarix gallica* ha sido investigado ampliamente por sus efectos antioxidantes y anticancerígenos [60]. Ksouri y col [11]., investigaron las propiedades antimicrobiales, así como la reactividad del extracto de *Tamarix gallica*, aplicando varios ensayos antioxidantes. De hecho, dependiendo de la reacción implicada, estos ensayos se clasifican en dos tipos: los ensayos basados en reacciones de transferencia de átomos de hidrógeno y ensayos basados en la transferencia de electrones. Los estudios que se llevaron a cabo fueron: la actividad antioxidante total usando DPPH y ABTS; ensayo de producción y detección de especies reactivas del oxígeno (ROS); análisis del extracto como agente quelante de metales; ensayo de potencial reductor, etc. [11]. La actividad antioxidante global en *Tamarix gallica* se expresó como el número de equivalentes de ácido gálico. El método fosfo-molibdeno se basa en la reducción de Mo(VI) a Mo(V) por los compuestos antioxidantes de la planta, así como la formación de un complejo fosfato/ Mo(V) con una absorción máxima a 695 nm en UV-Vis. Esta fuerte actividad antioxidante en *Tamarix gallica* (33.7 mg de equivalente de ácido gálico/g de peso seco) podría atribuirse a la presencia de los compuestos fenólicos y fitoquímicos [61]. Por otra parte, el DPPH es un radical libre y acepta un electrón o radical para convertirse en una molécula diamagnética estable de hidrógeno [62]. En la Tabla 2.2 se observa que existe una mayor cantidad de sustancias antioxidantes en las flores que en las ramas, aumentando casi al doble la capacidad antioxidante de la planta. Por otra parte, el contenido de polifenoles y flavonoides es mucho mayor también en las flores que en las ramas. Sin embargo, el contenido de taninos es mayor en las ramas.

Tabla 2.2: Capacidad antioxidante total, de polifenoles, flavonoides y taninos en *Tamarix Gallica* [61].

Parte	Capacidad Antioxidante Total (mg de eq. De ácido gálico/mg de peso seco)	Contenido de polifenoles (mg de eq. De ácido gálico/mg de peso seco)	Contenido de Flavonoides (mg de eq. De ácido gálico/mg de peso seco)	Contenido de taninos (mg de eq. De ácido gálico/mg de peso seco)
Ramas	16.66 ± 1.25	34.44 ± 3.40	3.91 ± 0.45	17.28 ± 1.55
Flores	33.73 ± 3.65	135.35 ± 7.7	12.33 ± 2.1	10.7 ± 1.95

La capacidad de reducción del radical DPPH (1,1-difenil-2-picrilhidrazil) se determinó por la disminución de la absorbancia inducida por antioxidantes de las plantas. El BHT (Butilhidroxitolueno) fue usado como reactivo estándar para evaluar el efecto. El efecto de los extractos metanólicos y del reactivo estándar en el radical DPPH, fue expresado como valores IC₅₀ en el siguiente orden: flores (2 µg/ml), hojas (9 µg/ml) y BHT (11.5 µg/ml). Los datos experimentales de este estudio revelan que los extractos de *Tamarix gallica*, usando las hojas y las flores en su conjunto tienen un efecto más potente de eliminación de radicales libres que el agente usado como estándar (BHT). También se encontró que moléculas antioxidantes tales como el ácido ascórbico, tocoferol, flavonoides, taninos pueden reducir y decolorar el radical DPPH debido a su capacidad de donar radicales hidrógenos [61-63]. Por otra parte, la capacidad quelante de metales de transición se puede considerar como un modo importante de acción antioxidante. De hecho, la quelación y desactivación de los metales de transición, ayuda a prevenir reacciones de descomposición de hidroperóxidos y reacciones no deseadas con los iones metálicos [64]. Los extractos de la flor de *Tamarix gallica* son significativamente mejores agentes quelantes del hierro (II) que los extractos de las hojas con valores de IC₅₀ de 6 y 8,3 mg/ml, respectivamente. De hecho, el extracto de esta planta halófito mostró un fuerte poder quelante en comparación con la vitamina C, BHT y BHA (Butilhidroxianisol) [64]. De hecho, numerosos estudios indican que los extractos vegetales enriquecidos en compuestos fenólicos son capaces de estabilizar y formar complejos con los iones metálicos [65]. También diversos estudios muestran las actividades antibacterianas de hojas y flores de esta planta, medidas por el método de difusión en agar contra las bacterias patógenas seleccionadas. La zona de inhibición media de todas las bacterias tratadas aumentó de 0 a 6.5 mm, cuando se incrementó la concentración de 2 a 100 mg /L. Los extractos de flores fueron más activos frente a las bacterias en comparación con las hojas. La actividad antimicrobial más fuerte de *T. gallica* se registró en contra de la bacteria *M. luteus* y la actividad más baja se observó con la bacteria *E. coli*. En

cuanto a las pruebas antimicóticas, se mostró actividad contra el hongo *Candida albicans*, pero la concentración más alta del extracto (100 mg/L), mostró la actividad más débil en contra de este hongo. Los resultados sugieren que el extracto metanólico de *T. gallica* fueron más eficientes para inhibir el crecimiento de bacterias que como fungicida. Varios estudios atribuyen el efecto inhibidor de los extractos de plantas en contra de patógenos bacterianos a su composición fenólica. El efecto inhibidor de estos compuestos fenólicos podría explicarse por adsorción a las membranas celulares, la interacción con las enzimas, el sustrato y la reducción de iones metálicos [66]. Así mismo se muestran los resultados usando el reactivo de Folin-Ciocalteu, la cantidad de polifenoles totales fue mayor en las flores de *Tamarix Gallica* (135.35 mg de eq. de ácido gálico/g de peso seco) que en las hojas (34.44 mg de eq. de ácido gálico/g de peso seco). Se observó la misma tendencia para el contenido de flavonoides. A la inversa, los extractos de hojas contenían más taninos condensados que las flores [67]. En la Tabla 2.3 se muestran las sustancias presentes en el extracto de *Tamarix gallica* [69].

Tabla 2.3: Determinación del tiempo de retención de ácidos fenólicos y flavonoides presentes en el extracto de *Tamarix gallica* [69].

Número	Sustancia	Tiempo de retención
1	Ác. Gálico	5.27
2	Ác. Sinápico	6.63
3	Epicatequina	7.60
4	Ác. P-hidroxibenzoico	7.86
5	Ác. Clorogénico	8.20
6	Catequina	8.41
7	Ác. Siringico	9.67
8	Ác. Vanílico	10.89
9	Ác. Rosmarínico	11.80
10	Isoquercetina	12.06
11	Ác. P-cumárico	12.60
12	Ác. Ferúlico	13.12
13	Quercitrina	13.30
14	Ác. Trans-2-hidroxicinámico	14.40
15	Quercetina	17.68
16	Ác. Trans-cinámico	18.84
17	Apigenina	19.18
18	Amentoflavona	19.46
19	Flavona	23.07

Por lo tanto, el alto contenido de fenoles totales en todos los extractos metanólicos podrían explicar las fuertes propiedades antioxidantes de esta planta halófila y principalmente en las flores. Sin embargo, estas actividades antioxidantes y antimicrobianas dependen de la naturaleza fenólica, estructura e interacciones sinérgicas [68]. Se realizó también la prueba de cromatografía líquida de alta eficacia en fase inversa (RP-HPLC), combinada con un detector de múltiples longitudes de onda UV-Vis para separar 4 componentes fenólicos, usando un tiempo de retención de patrones auténticos. Los resultados obtenidos revelaron que las flores de *Tamarix gallica* presentan siete ácidos fenólicos (ácido gálico, sinápico, clorogénico, siríngico, vanílico, p-cumárico, trans-cinámico). Así mismo, presentó seis sustancias flavonoides (Catequina, isoquercetina, quercetina, apigenina, amentoflavona y flavona). En cuanto a las hojas, hay diversos compuestos fenólicos que se identificaron como el ácido gálico, sinápico, clorogénico, siríngico, vanílico, rosmarínico, p-cumárico, ferúlico, trans-cinámico, así como dos flavonoides (quercetina y amentoflavona). Estos compuestos se han identificado de acuerdo a sus tiempos de retención y las características espectrales de sus picos en UV-Vis [69]. En la Figura 2.6, se muestra la estructura de las moléculas de los compuestos anteriormente identificados. Así mismo, el análisis cromatográfico muestra importantes diferencias de composición fenólica entre la flor y las hojas. Por ejemplo, cuatro flavonoides como las catequinas, isoquercetinas, apigeninas, y flavonas aparecen en las flores, pero están ausentes en las hojas; por el contrario, las hojas contienen dos ácidos fenólicos complementarios.

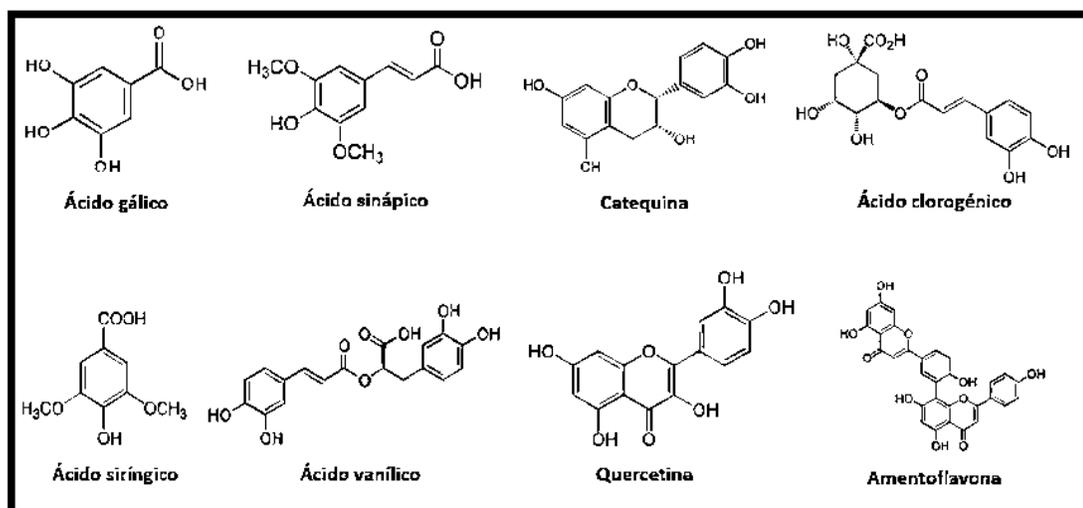


Figura 2.6: Estructura de diversas moléculas que constituyen el extracto de *Tamarix gallica* [69].

Estudios recientes demostraron que las sustancias como las catequinas, así como los ácidos sirínico, ferúlico, vanílico y p-cumárico dieron alta acción antioxidante en la prueba de DPPH. Por otra parte, el ácido gálico y las catequinas estaban estrechamente correlacionadas con la actividad quelante de metales y la inhibición de la peroxidación de lípidos, respectivamente [69]. Los antioxidantes naturales tales como los polifenoles con frecuencia se añaden a los alimentos para estabilizar e impedir el desarrollo de mal sabor. Por ejemplo, los ácidos fenólicos, tales como el gálico y vanílico representan casi un tercio de la dieta, y están asociados con las propiedades organolépticas, nutricionales y antioxidantes de los alimentos [70]. En su conjunto, estos hallazgos pueden confirmar el interesante potencial de esta planta halófila como una valiosa fuente natural de moléculas bioactivas [71]. En la Figura 2.7 se muestra el resultado de la cromatografía RP-HPLC realizado al extracto de las flores (Figura 2.7 a) y del extracto de las ramas (Figura 2.7 b), debido a la presencia de compuestos mencionados en la Tabla 2.3.

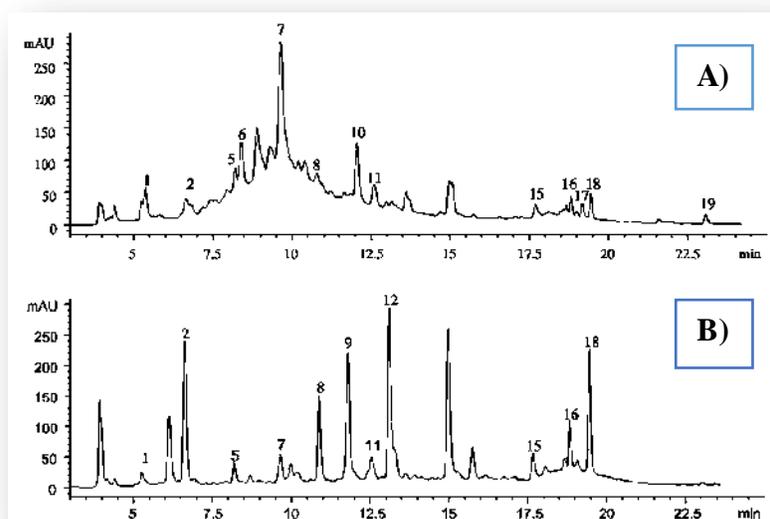


Figura 2.7: A) Cromatograma RP-HPLC del extracto de las flores de *Tamarix Gallica* con los picos enumerados de las sustancias en la Tabla 1.2. B) Cromatograma RP-HPLC del extracto de las ramas de *Tamarix Gallica* con los picos enumerados de las sustancias en la Tabla 1.2 [69].

El mecanismo por el que los antioxidantes protegen los alimentos de la oxidación es por la eliminación de radicales libres a través de la donación de un electrón o un átomo de hidrógeno, así como mediante la desactivación de los iones metálicos. Por ejemplo, el ácido gálico ha sido ampliamente utilizado como aditivo para evitar la degradación de los alimentos y se sabe que tiene actividad antimutagénica, anti-inflamatoria y anticancerígena.

2.1.11 Resonancia del plasmón de superficie (SPR)

La resonancia de plasmón de superficie (SPR) es un fenómeno físico causado por la oscilación colectiva de los electrones de conducción en respuesta a la excitación óptica [70]. Las ondas electromagnéticas de la luz pueden acoplarse a estas oscilaciones electrónicas en forma de ondas superficiales o excitaciones localizadas dependiendo de la geometría de la nanopartícula [28]. La frecuencia de resonancia del plasmón de superficie está determinada por la función dieléctrica que depende del metal y la constante dieléctrica del medio que lo rodea, además es fuertemente dependiente del tamaño y forma de la nanopartícula. La resonancia plasmónica superficial localizada de las nanopartículas de oro ha despertado gran interés en los últimos años, debido a la aplicación como sensores, basados en la dependencia del índice de refracción de la resonancia plasmónica y la amplificación del campo cercano para lo cual se usa la técnica espectroscópica de Raman. Esto último se ha estado aplicando en el acoplamiento entre nanopartículas para formar sistemas más complejos o hibridación plasmónica [28].

El aumento del campo local se explica por dos procesos: El aumento de la densidad de líneas de campo en puntas y esquinas, así como la excitación de plasmones superficiales localizados que son los responsables de la amplificación de fluorescencia y generación de segundos armónicos. Para nanopartículas metálicas ambos procesos contribuyen creando un campo cercano aumentado localizado. El caso de la amplificación de la señal Raman SERS (Enriquecimiento de la superficie por espectroscopía Raman) es muy atractivo porque contiene información de la estructura molecular que se puede utilizar para identificación química. Se han logrado factores de aumento de campo de hasta 10^{14} en la interacción molécula-metal, y por esto se han propuesto como nano-antenas que recogen y enfocan la luz incidente en la vecindad de las nanopartículas [29].

La intensidad del pico de absorción y su posición del plasmón superficial en las nanopartículas metálicas dependen de su morfología, agentes reductores y estabilizantes, ligandos, la distancia entre nanopartículas, temperatura de la solución, así como la constante dieléctrica del metal. El SPR también está influenciado por las interacciones electrón-electrón que están involucrados en estos procesos de acoplamiento [30].

2.2 Hipótesis

En el presente trabajo se propuso sintetizar en un paso nanopartículas monometálicas de oro y paladio, y a su vez bimetalicas oro-paladio en configuración núcleo-coraza utilizando extracto acuoso de la planta *Tamarix gallica*, como agente reductor y estabilizante, debido a que presenta un fuerte poder antioxidante, como ha sido mencionado previamente en la sección Introducción, dada la presencia en abundancia de flavonoides, ácidos fenólicos, taninos y antocianinas. Se planteó que la síntesis se llevaría a cabo sin necesidad de emplear otros agentes estabilizantes o reductores, es decir en un solo paso, de manera muy rápida y sencilla. Por otra parte, se dedujo que mediante la configuración núcleo-coraza, entre las nanopartículas de Au al crecer capas metálicas de Pd en su superficie, la estructura de la banda d que desempeña un papel importante en la actividad catalítica del paladio, se modifica y causa una mejora en la factibilidad técnica al emplear estas nanopartículas como catalizadores, para fines prácticos de demostración se usaron en la degradación de colorantes como el azul de metileno y naranja de metilo.

2.3 Justificación

Hay un gran interés por parte de la comunidad científica de diseñar nuevos materiales que sean altamente funcionales y de menor costo posible. Las nanopartículas metálicas presentan grandes aplicaciones como catalizadores y en el campo de la óptica como biosensores y repartidores de fármacos. Al usar nanopartículas bimetalicas en configuración núcleo-coraza se cree que hay una sinergia de estos elementos que pueden actuar mejor en conjunto, porque el paladio es un excelente catalizador por naturaleza, pero suele ser más costoso que el oro, esta es la razón por la que se ha propuesto el uso de nanopartículas bimetalicas en configuración núcleo-coraza, en

dónde, un metal afín metalúrgicamente hablando, sustituye átomos en el centro de esos metales dado que la catálisis es un fenómeno de superficie. Otro aspecto que puede aminorar los costos de este proceso es el uso de la síntesis verde para obtener este tipo de nanopartículas núcleo-coraza, empleando el extracto de *Tamarix gallica* a diferentes concentraciones, esto con el entendido de que se ha logrado, la síntesis de nanopartículas bimetálicas con extracto de plantas, además como ya se mencionó, esta síntesis es rápida y efectiva. Por otro lado, se requiere evaluar la actividad catalítica de estas nanopartículas bimetálicas oro-paladio y su efectividad en la degradación de colorantes.

2.4 Objetivo general

El objetivo general de este trabajo es realizar la síntesis verde de nanopartículas oro-paladio mediante el extracto de la planta *Tamarix gallica* y su caracterización estructural, además de su evaluación para su aplicación catalítica en la degradación de colorantes como el naranja de metilo y azul de metileno.

2.5 Objetivos específicos

- Realizar la síntesis de nanopartículas Au-Pd mediante el extracto de la planta *Tamarix gallica*, variando la cantidad de extracto-precursor, tiempo, y variando la relación de sales $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ y K_2PdCl_4 .
- Realizar la caracterización morfológica y estructural de las nanopartículas mediante UV-Vis, FTIR, MEB y MET.
- Evaluar la actividad catalítica de las nanopartículas monometálicas de oro y paladio, bimetálicas Au-Pd mediante la técnica de UV-Vis, usando colorantes como el naranja de metilo y azul de metileno.

CAPÍTULO III. DISCUSIÓN Y REVISIÓN DEL ESTADO DEL ARTE

3.1 Introducción

En el desarrollo de nuevos métodos químicos para la síntesis de nanopartículas, la preocupación por la contaminación ambiental es un factor importante en la síntesis de nuevos materiales, debido a que se presentan una gran cantidad de subproductos generados durante el proceso químico. En consecuencia, es de gran importancia para el desarrollo de nuevos procedimientos de síntesis, que no sólo sean factibles y rápidos, sino también ambientalmente benignos [45]. La síntesis verde proporciona un avance sobre otras metodologías empleadas, ya que es rentable, se puede realizar a gran escala y además no hay necesidad de utilizar alta presión, energía, temperatura y productos químicos tóxicos [45].

En este capítulo se discutirán los resultados obtenidos por diferentes autores, empleando diversos extractos de plantas para la biosíntesis de NpsAu, NpsPd y NpsAu-Pd. Se describen y se analizan los resultados que obtuvieron al emplear diferentes técnicas tales como: espectroscopía ultravioleta visible, microscopía electrónica de barrido, microscopía electrónica de transmisión, difracción de rayos X y espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier.

3.2 Fabricación de nanopartículas de Au, Pd y bimetalicas Au-Pd usando extractos naturales

Guo y col. [45], reportaron la síntesis verde de nanopartículas de oro (NpsAu) usando extracto acuoso del árbol *Eucommia Ulmoides* (*E. Ulmoides*). Se variaron parámetros tales como la concentración de reactivos, el pH de la mezcla de reacción, la temperatura y el tiempo de reacción. La caracterización se llevó a cabo mediante espectroscopía ultravioleta visible (UV-Vis), microscopía electrónica de alta resolución (HRTEM), espectroscopía de rayos X de dispersión de energía (EDX) y difracción de rayos X (DRX). La reducción del HAuCl_4 se llevó a cabo en un tiempo de 10-60 min y fue monitoreado mediante UV-Vis a una temperatura de 50°C. El pico de resonancia del plasmón de superficie (SPR) correspondió a una longitud de onda de 534 nm. Se obtuvieron NpsAu de forma esférica con un tamaño promedio de 16.2 nm y una estructura cúbica centrada en las caras (*fcc*). Además, las NpsAu sintetizadas muestran una

excelente actividad catalítica para la decoloración de colorantes azoicos como el rojo congo y el amarillo solvente 179.

A su vez Patra y col. [46] obtuvieron nanopartículas de oro y plata usando extracto de *Butea monosperma* (BM). La caracterización se llevó a cabo por diversas técnicas como UV-Vis, DRX, MET, dispersión dinámica de luz (DLS), espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) y FTIR. Además, se realizó un ensayo de viabilidad celular para la administración dirigida de fármacos, y para su uso en terapia contra diferentes tipos de cáncer, utilizando el enfoque de la nanomedicina. Los resultados en UV-Vis indican una absorbancia máxima que se obtiene alrededor de 535 nm como se observa en la Figura 3.1. El tamaño, y la morfología de las nanopartículas de oro y plata sintetizadas se pudo determinar mediante MET después de 24 h. El tamaño promedio fue de 30 nm y 50 nm respectivamente.

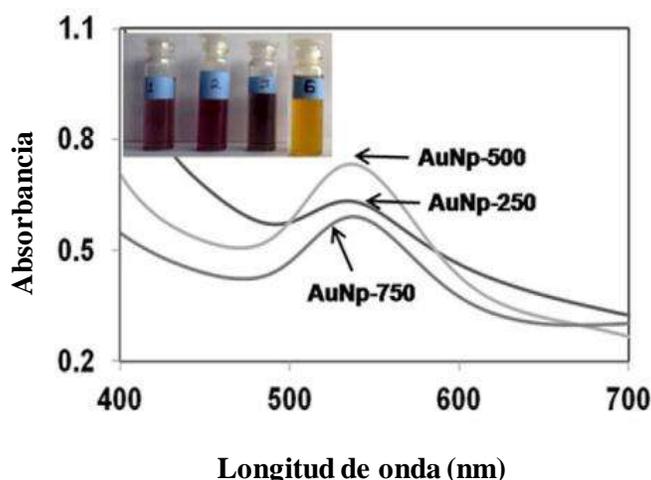


Figura 3.1: Espectros de UV-Vis que muestran un cambio en la absorbancia de las NpsAu usando diferentes volúmenes de extracto de BM después de 24 h de reacción. La absorbancia máxima se obtiene alrededor de 535 nm. Los valores numéricos en AuNp-250, -500 y -750 indican los volúmenes correspondientes de extracto de BM en µL [46].

Las nanopartículas de oro obtenidas fueron altamente monodispersas y consisten principalmente en nanopartículas esféricas (10-30 nm), junto con algunos rodillos, (50-75 nm), morfología triangular (30-100 nm) y de forma hexagonal (15-35 nm). Así mismo, las nanopartículas de plata

presentaron morfologías esféricas (20-80 nm), junto con algunas nanopartículas triangulares (78-80 nm). Las formaciones de estas grandes nanopartículas de forma triangular pueden ser debidas a la presencia de agentes reductores relativamente débiles en el extracto de *Butea monosperma*.

La reactividad de la superficie de nanopartículas de oro y plata biosintetizadas fue investigada mediante XPS. Esta técnica muestra la energía de unión de diferentes átomos (Au, Ag, C, O y N). El estudio indicó los picos de energía de enlace para $Au4f_{5/2}$ y $Au4f_{7/2}$, que se generan debido a la energía de enlace alrededor de 88 eV y 83.8 eV, confirmando respectivamente, la presencia de $Au^{(0)}$ en la solución. De manera similar, se presentan los picos de energía de enlace de $Ag3d_{3/2}$ y $Ag3d_{5/2}$, que se generan con una energía de enlace de 374.4 y 368 eV, respectivamente, verificando la presencia de $Ag^{(0)}$ en la muestra. Los otros picos de energía en torno a 285, 533 y 400 eV se generan debido a la presencia de elementos como: C (1s), O (1s) y N (1s) respectivamente.

Por otra parte, Sett y col. [47], sintetizaron NpsAu usando extracto de *Dillenia indica*. Los compuestos fitoquímicos presentes en el extracto actúan como agentes reductores y estabilizantes para sintetizar en un paso las nanopartículas. La caracterización se llevó a cabo usando UV-Vis, MET, DRX y FTIR. Mediante UV-Vis, se obtuvo el pico de absorción característico de la resonancia de plasmón de superficie centrado alrededor de 530-535 nm. Los estudios de MET revelaron nanopartículas de forma esférica dispersas homogéneamente, con un tamaño promedio de aproximadamente 50 nm. Se obtuvieron diversas formas como esférica, triangular, tetraedral y pentagonal con contornos irregulares.

Las mediciones de FTIR confirmaron la presencia de compuestos fenólicos en el extracto indicando su posible papel en la eficiente estabilización. Las NpsAu no mostraron ninguna forma de citotoxicidad en la línea celular de fibroblastos normal L929.

Los patrones de difracción de electrones de área seleccionada (SAED) y las imágenes de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) confirmaron la cristalinidad de las nanopartículas obtenidas. Los patrones DRX que se observan en la Figura 3.2, muestran reflexiones que corresponden a los planos (111), (200), (220) en la orientación de las NpsAu con estructura cúbica centrada en las caras.

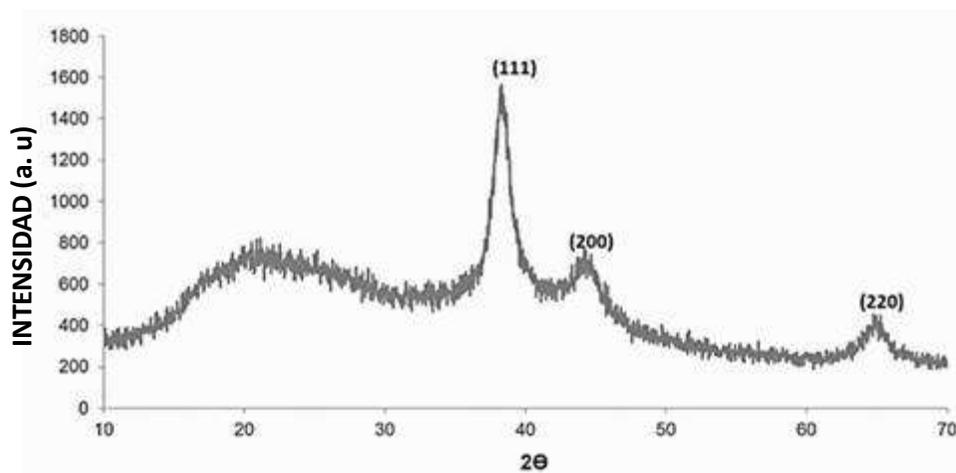


Figura 3.2: Patrón de DRX de las NpsAu sintetizadas que muestran las reflexiones de los planos (111), (200), (220) y que confirman la cristalinidad de las partículas [47].

Dzimitrowicz y col. [48], usaron tres diferentes extractos acuosos de plantas (*Mentha piperita*, *Melissa officinalis* y *Salvia officinalis*) para sintetizar NpsAu, y así mismo, evaluaron los efectos del tipo de extracto de planta, la temperatura de reacción y concentración del extracto utilizado. Se caracterizó por UV-Vis, dispersión dinámica de la luz (DLS), MEB, MET y FTIR. Los espectros de absorción representativos para las NpsAu se observaron con una banda de resonancia del plasmón de superficie localizada (LSPR) entre 520 y 580 nm, debido a la formación de diferentes nanoestructuras como: triángulos, rodillos o estrellas. Las muestras de NpsAu se examinaron mediante MEB como se observan en la Figura 3.3, para confirmar la presencia de NpsAu y además muestran presencia de agregados.

Debido a la limitada resolución de MEB, no hay diferencias claras en el tamaño o la forma de las NpsAu. Para este propósito, se utilizó MET.

El tamaño promedio de nanopartícula usando extracto acuoso de *S. Officinalis* fue de $15.1 \text{ nm} \pm 10.2 \text{ nm}$, siendo en su mayoría de morfología esférica (52%) o triangular (27%), aunque también hay presencia de diferentes formas, tales como estrellas (16%) y rodillos (5%). Usando el extracto acuoso de *M. officinalis* las nanopartículas tenían un tamaño promedio de $19.5 \pm 24.3 \text{ nm}$, con morfología esférica (60%), triangular (23%), en forma de estrella (13%) y rodillos (3%). Así mismo los resultados para *M. Piperita* indican que las NpsAu en su mayoría fueron esféricas, además con un tamaño promedio más grande y con gran distribución de tamaños, siendo de 55.1

± 48.4 nm. Las mediciones por EDS se realizaron para examinar la composición elemental de las nanopartículas y los resultados confirman sin ambigüedad la presencia de Au metálico.

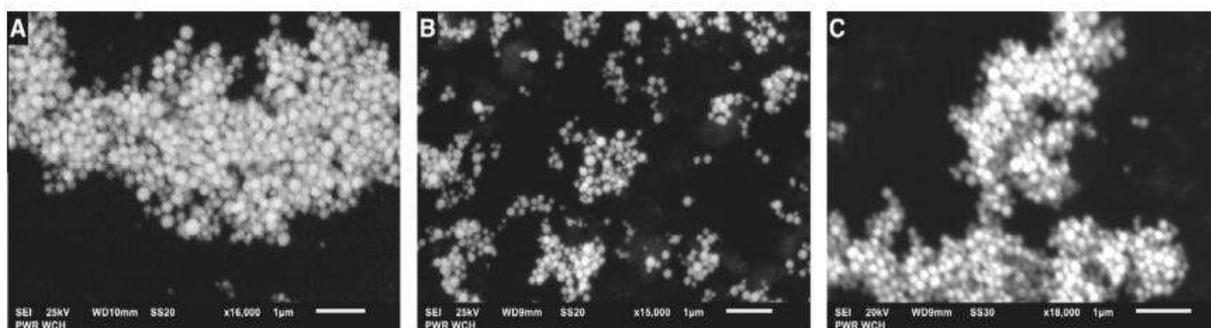


Figura 3.3: Micrografías de MEB de las NpsAu utilizando extractos acuosos de plantas. Las NpsAu se obtuvieron después de 24 h de incubación a 20°C con los extractos acuosos de (a) *M. Piperita*; (b) *M. Officinalis*; (c) *S. officinalis* [48].

Rajakumar y col. [49], reportan la síntesis biológica de NpsAu mediante el uso de extracto de la hoja de *Eclipta prostrata* como responsable de la reducción de la sal precursora de HAuCl_4 y estabilización de las nanopartículas formadas. Las NpsAu se caracterizaron mediante UV-vis, DRX, FTIR, MEB, MET, HRTEM y análisis de dispersión de energía por rayos X (EDAX). El espectro UV-Vis de las NpsAu formadas mostró un pico de resonancia de plasmón superficial (SPR) alrededor de 534 nm. La estructura cúbica centrada en las caras (*fcc*) de las NpsAu fue confirmada por DRX por la presencia de su conjunto de picos en 2θ : 38.10°, 44.13°, 64.43° y 77.32°, que corresponden a los planos (111), (200), (220), y (311). En las imágenes de HRTEM se muestran nanopartículas de forma esférica, hexagonal y triangular con un tamaño medio de 31 ± 1.6 nm. La estructura policristalina, se puede confirmar con el análisis de difracción de electrones de área selecta (SAED) cómo se observa en la Figura 3.4. Las mediciones de FTIR mostraron que las NpsAu tenían un recubrimiento de compuestos fenólicos, que indican un posible papel en la estabilización eficiente de las nanopartículas.

Las NpsAu sintetizadas muestran un buen efecto antibacteriano, antioxidante y actividad anticancerígena. Los resultados de este estudio indican que estas nanopartículas podrían ser efectivamente utilizadas en aplicaciones farmacéuticas, biotecnológicas y biomédicas.

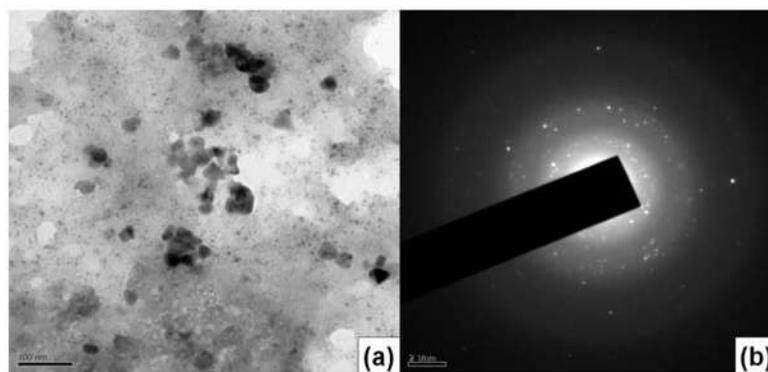


Figura 3.4: (a) Micrografía de MET de las NpsAu sintetizadas; (b) Patrón de difracción de electrones de área selecta (SAED) de las NpsAu sintetizadas con los anillos de difracción indicando su policristalinidad [49].

Sadeghi y col. [50], estudiaron la viabilidad de utilizar el extracto acuoso de hojas de *Stevia rebaudiana* (SR) para la reducción de los iones de oro de la sal precursora HAuCl_4 y formar nanopartículas. Las nanopartículas de oro se caracterizaron por diferentes técnicas como: UV-vis, FTIR, DRX, MEB y MET. Los experimentos de MET mostraron que se obtuvieron nanopartículas esféricas y uniformemente distribuidas y su tamaño fue de 5 a 20 nm. Los análisis de FTIR revelaron que las nanopartículas de oro fueron estabilizadas debido a la presencia en el extracto de biomoléculas como aminas primarias (ANH_2), grupos carbonilo, grupos AOH y otros grupos funcionales estabilizantes. El patrón de difracción de rayos X mostró una alta pureza y una estructura cúbica centrada en las caras de las nanopartículas de oro con un tamaño promedio de 17 nm.

A su vez Nasrollahzadeh y col. [52], reportan la síntesis verde de nanopartículas de paladio utilizando extracto acuoso de hojas de *Hippophae rhamnoides* Linn, y su aplicación como catalizadores heterogéneos para el acoplamiento Suzuki-Miyaura en agua. Las nanopartículas sintetizadas se caracterizaron por técnicas como DRX, MEB, MET y UV-vis. La reacción de Suzuki-Miyaura tiene las ventajas de otorgar elevados rendimientos de reacción, emplear una metodología simple y además fácil eliminación del ligando y disolvente orgánico.

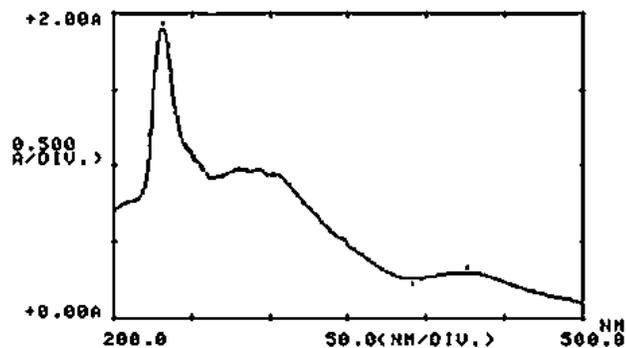


Figura 3.5: Espectro de UV-vis de NpsPd utilizando extracto de las hojas de *Hippophae rhamnoides* Linn [52].

El espectro de UV-vis de las NpsPd sintetizadas que se observa en la Figura 3.5, mostró los cambios significativos en los máximos de absorbancia debido a la resonancia de plasmón superficial demostrando la formación de NpsPd. Además, el color amarillo de la solución precursora de iones de Pd II, (longitud de onda máxima de 415 nm) cambió inmediatamente de color a marrón oscuro (longitud de onda máxima de 280-320 nm) indicando una reducción de Pd^{II} a Pd⁰ y comprobándose así la formación de NpsPd mediante UV-vis. La naturaleza cristalina de las NpsPd fue confirmada por DRX, se obtuvieron picos a 40.13°, 46.6°, 50.4°, 58.01° y 66.5°. El tamaño medio de partícula se obtuvo usando la ecuación de Scherrer, en la que el tamaño de partícula es en promedio de 10 nm. El tamaño y la forma de las nanopartículas se examinaron mediante MEB y MET. Se puede observar mediante MET en la Figura 3.6 que las NpsPd tienen distribuciones de tamaño muy estrecho y son en su mayoría de morfología esférica con un rango de tamaños entre 2.5-14 nm.

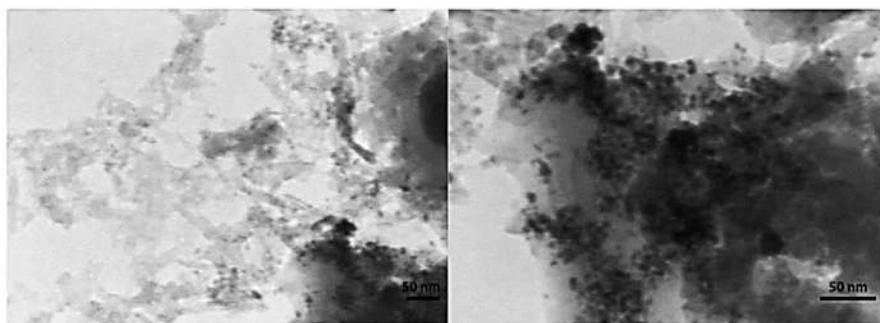


Figura 3.6: Imágenes de MET de las NpsPd sintetizadas [52].

Kora y col. [55] llevaron a cabo la síntesis de nanopartículas de paladio a partir de la sal precursora de PdCl_2 y la goma vegetal ghatti (*Anogeissus latifolia*) usada como agente reductor y estabilizador.

Las nanopartículas sintetizadas se caracterizaron por UV-vis, difusión dinámica de luz (DLS), MET, y DRX. La formación de nanopartículas de paladio se confirmó a partir de la aparición de un color marrón intenso y la solución coloidal de NpsPd fue monitoreada mediante UV-vis cómo se observa en la Figura 3.7.

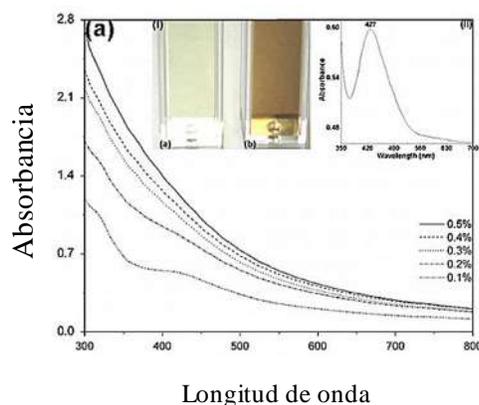


Figura 3.7: Los espectros de absorción de UV-vis de NpsPd sintetizadas por 30 min en autoclave con diferentes concentraciones de goma (0.1-0.5%) a 1 mM de concentración de PdCl_2 . Recuadro: (I) color de la mezcla de reacción al 0.5% de goma (a) antes y (b) después de la reducción; (II) el espectro de absorción de solución 1 mM de concentración de PdCl_2 [55].

Se encontró que las nanopartículas producidas eran de forma esférica, polidispersas y el tamaño medio de partícula fue de 4.8 ± 1.6 nm. La estructura cristalina cúbica centrada en las caras de las nanopartículas se confirmó a partir del patrón de difracción de electrones de área seleccionada y los patrones de DRX como se observa en la Figura 3.8. Además, se estudió la actividad catalítica homogénea de las nanopartículas de paladio probando la reducción de colorantes tales como el azul brillante de coomassie G-250, azul de metileno, naranja de metilo, y el compuesto 4-nitrofenol con borohidruro de sodio.

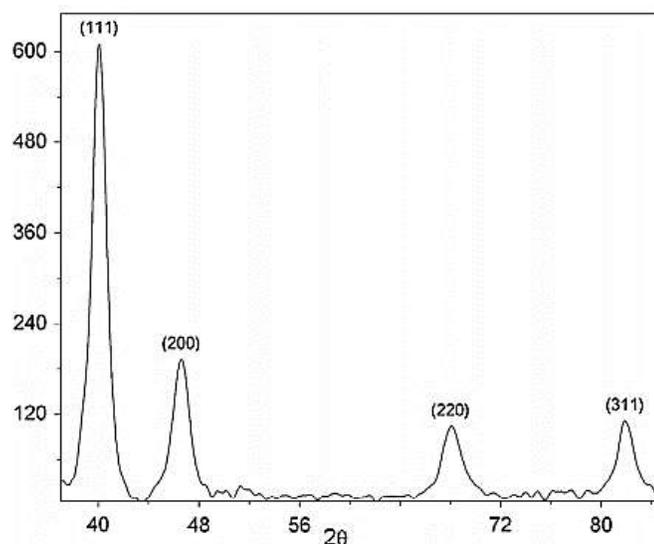


Figura 3.8: Patrón de difracción de rayos X de las NpsPd sintetizadas, revelando una estructura fcc [55].

Las nanopartículas mostraron una excelente actividad catalítica en la degradación de los colorantes y los resultados de este estudio demuestran la posible aplicación de nanopartículas de paladio como nanocatalizador en la remediación ambiental.

Kalaiselvi y col. [57] mostraron el efecto potencial del extracto de *Catharanthus Roseus* para la formación de nanopartículas de paladio y su aplicación en la degradación de colorantes. Se caracterizó a estas NpsPd por UV-vis, DRX, FTIR y MET. La formación de nanopartículas de paladio se monitoreó con la ayuda de UV-vis en un intervalo de 1 h. Se registró la absorbancia desde 200 a 800 nm con efecto del tiempo y del pH. En el que se muestra la clara resonancia del plasmon de superficie (SPR) en el rango de 350-400 nm. Se observó que el tiempo total para la formación de nanopartículas fue de 2 horas. La morfología de las NpsPd se evaluó con el análisis mediante MET. Las muestras utilizadas se observaron una vez cumplidas las 2 horas de reacción de síntesis entre el extracto acuoso de *C. Roseus* y la solución de $[Pd(OAc)_2]$. Se obtuvieron nanopartículas en su mayoría de morfología esférica con un rango de tamaños entre 38 ± 2 nm y el tamaño promedio de nanopartícula fue de 38 nm.

Las NpsPd sintetizadas se utilizaron para la degradación del colorante rojo de fenol, variando el pH de 2 a 10, empleando alícuotas de 1×10^{-4} M mezcladas con 0.25 mg de nanopartículas de paladio. Se mantuvo en agitación continua a temperatura ambiente. En la Figura 3.9 se puede

apreciar la absorbancia de la suspensión coloidal y el colorante mediante UV-Vis en un rango de 200 a 800 nm. La banda de absorción para el colorante se observó en 433 nm.

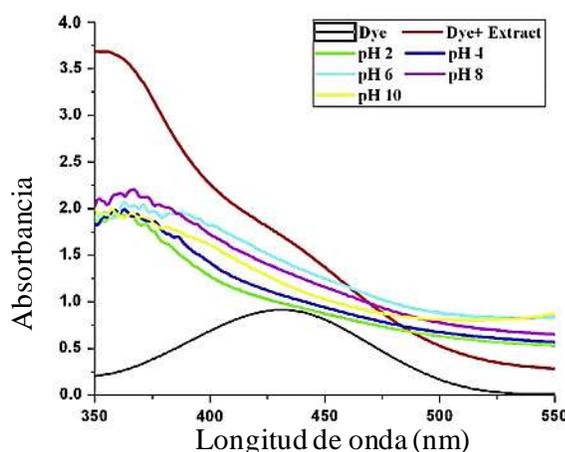


Figura 3.9: Espectros de UV-Vis que muestran la actividad fotocatalítica de las NpsPd bajo irradiación de luz visible [57].

A un pH de 6 la banda SPR en 433 nm desapareció. De este estudio se concluyó, que el pH óptimo necesario para la degradación del colorante fue una suspensión coloidal de paladio que contenía un pH de 6.

Hong y col. [58], emplearon extracto acuoso de *Cacumen Platycladi* (CP) para fabricar nanopartículas bimetálicas Au-Pd soportadas en TiO_2 , y su aplicación como catalizadores en la oxidación libre de disolventes de alcohol bencílico (BzOH) a benzaldehído (BzH) empleando flujo molar de oxígeno a presión atmosférica. La caracterización se llevó a cabo mediante MET, DRX, espectroscopía de fotoelectrones de rayos X, análisis termogravimétrico, etc. Concluyeron que el catalizador fabricado por esta manera, tenía excelente durabilidad y buenas perspectivas para su aplicación industrial.

Como se observa en la Figura 3.10, las nanopartículas bimetálicas de Au-Pd en su mayoría presentan morfología esférica y dispersa, sin fenómenos de agregación entre las nanopartículas, dada la misma concentración de las sales precursoras metálicas y otras condiciones de biorreducción.

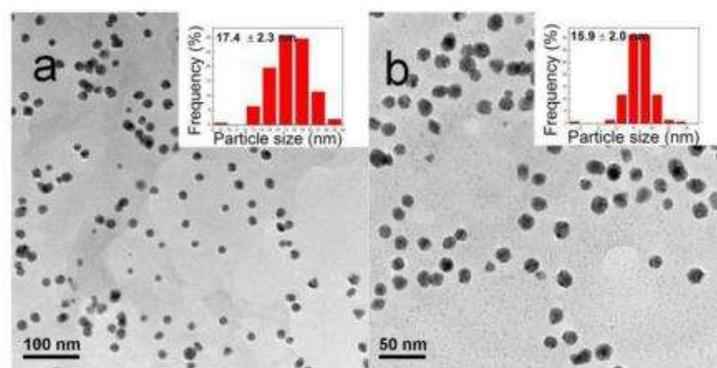


Figura 3.10: Imágenes de MET de las NpsAu-Pd sintetizadas bajo diferentes condiciones de preparación: Temperatura, 90°C; Tiempo, 1 h; Velocidad de agitación, 12.000 rpm con histogramas de distribuciones del tamaño de partícula: (a) Au (7) /Pd (1), (b) Au (2) /Pd (1) [58].

Los histogramas de la distribución del tamaño se anexan en las imágenes. Comparando los tamaños de nanopartículas de oro y nanopartículas de paladio (18.3 ± 2.3 y 8.2 ± 1.1 nm, respectivamente) los tamaños de nanopartículas Au-Pd se encontraron en un rango intermedio, lo que sugiere la formación de nanopartículas bimetalicas.

Los tamaños de NpsAu-Pd disminuyeron con la reducción de la relación molar Au/Pd. En otras palabras, a mayor concentración de sal precursora de paladio, menor es la formación de nanopartículas bimetalicas.

López-Miranda y col. [72], reportan la síntesis de nanopartículas de plata empleando extracto acuoso de *Tamarix gallica*. Las nanopartículas presentaron un tamaño que varió de 5 a 40 nm y morfología esférica. Se obtuvieron a temperatura ambiente empleando como sal precursora nitrato de plata y extracto acuoso de la planta. La caracterización se llevó a cabo mediante UV-vis, FTIR, DRX, MET y MEB. El proceso de biosíntesis de las nanopartículas de Ag presentó una alta tasa de biorreducción menor a 5 minutos. Empleando UV-vis se observó la banda de resonancia de plasmón superficial a 426.7 nm. El espectro FTIR de las nanopartículas mostró la presencia del grupo funcional CO que puede estar asociado con la eliminación de compuestos aromáticos (bencenos) para formar las nanopartículas. Además, se confirmó la actividad antibacteriana de las nanopartículas de plata sintetizadas contra *E. coli*.

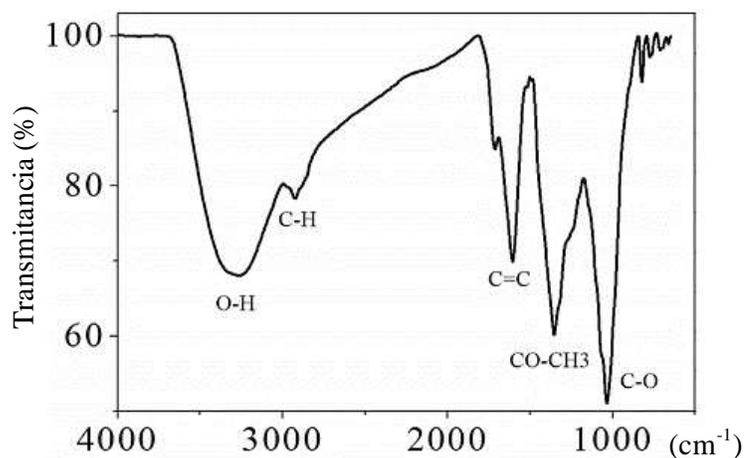


Figura 3.11: Análisis FTIR de nps de Ag empleando *Tamarix Gallica* [72].

La Figura 3.11 muestra el espectro de FTIR de las nanopartículas de plata sintetizadas con extracto acuoso de *Tamarix gallica*. La banda a 3300 cm^{-1} corresponde a la vibración del grupo funcional -OH. La banda a 2920 cm^{-1} indica la presencia de enlaces C-H de alcanos. Posteriormente, se encuentra un pico intenso a 1613 cm^{-1} correspondiente a los enlaces C=C. Además, los enlaces C-O identificados a 1040 cm^{-1} pertenecen al grupo funcional éter. Así mismo, encontramos otro pico intenso de absorción a 1360 cm^{-1} correspondiente al enlace CO-CH₃ (bencenos), que puede asociarse con la eliminación de compuestos aromáticos para formar nanopartículas de plata. Estos resultados confirman la presencia de compuestos orgánicos en la superficie de las nanopartículas de plata. Por otro lado, el patrón DRX indica cuatro reflexiones alrededor de los 38° , 44° , 64° y 77° correspondientes a los planos (111), (200), (220) y (311) de la estructura cúbica centrada en las caras de la plata. De la ecuación de FWHM y Scherrer, se logró deducir el tamaño de cristal en 12 nm.

De la revisión y discusión de la bibliografía se observa que la síntesis biológica de nanopartículas empleando diferentes metales como el oro y paladio, proporciona una ruta simple y eficiente para la síntesis de nanomateriales con excelentes propiedades ópticas, que pueden ser utilizadas en diversas aplicaciones como biosensores, administradores de fármacos, y en la efectiva degradación de colorantes tóxicos. En resumen, el uso de tecnologías ambientalmente benignas empleando extracto acuoso de plantas es un método simple, económico, no tóxico y eficiente.

CAPÍTULO IV. DESARROLLO EXPERIMENTAL

4.1 Introducción

En este capítulo se detallan los pasos a seguir en la biosíntesis de NpsAu, NpsPd y NpsAu-Pd empleando extracto acuoso de *Tamarix gallica*, a diferentes relaciones de concentraciones de extracto y sal precursora. Así mismo, se reportan las condiciones de reacción en las que se obtuvieron los resultados, y las diferentes técnicas de caracterización morfológica y estructural.

4.2 Diagrama de los pasos experimentales

A continuación, en la Figura 4.1 se muestra el diagrama del desarrollo experimental seguido en este trabajo.

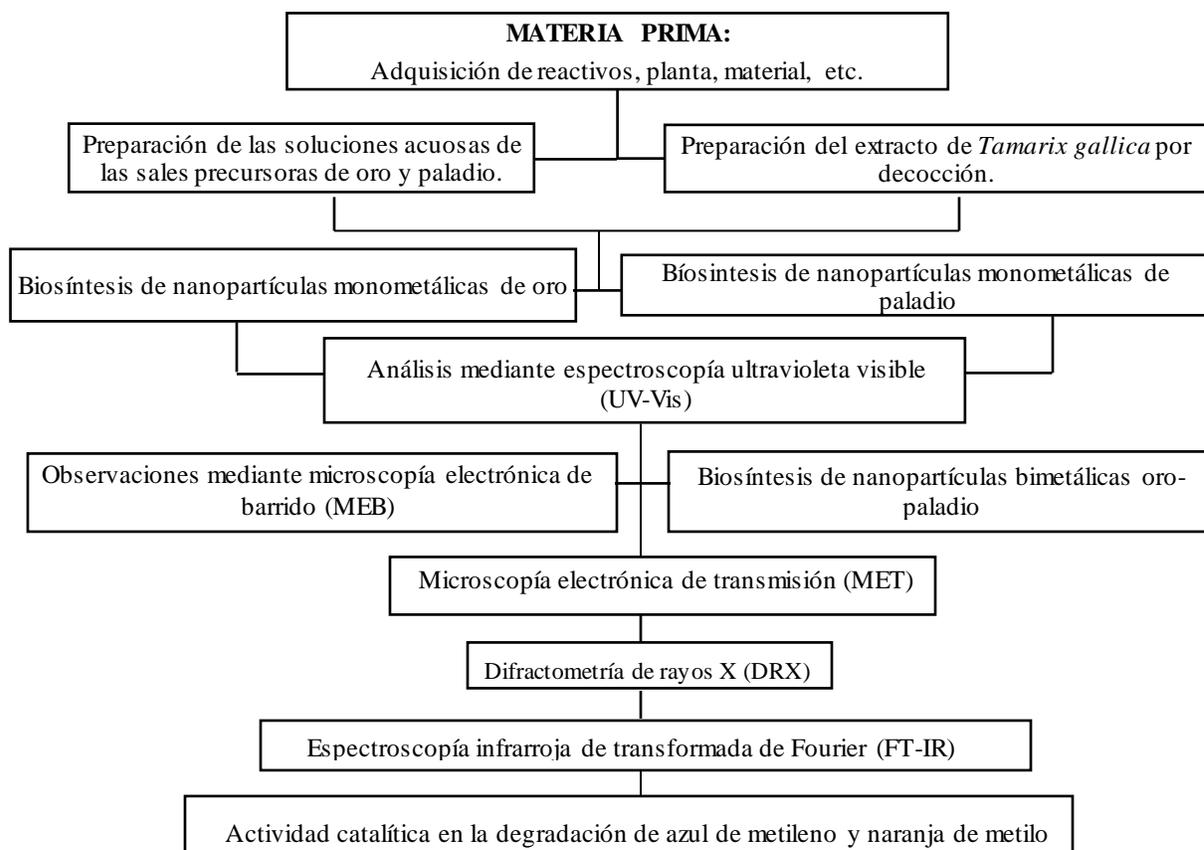


Figura 4.1: Esquema de los pasos experimentales de la biosíntesis.

4.3 Materiales y reactivos

A continuación, se enlistan los reactivos y materiales que se utilizaron para el desarrollo del presente trabajo:

- $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (ácido tetracloroaurico trihidratado) marca Sigma-Aldrich 99.9%
- K_2PdCl_4 (tetracloropaladato (II) de potasio), marca Sigma-Aldrich 99.9%
- Hojas y tallos de *Tamarix gallica* (Taray)
- Agua desionizada
- Agua destilada
- Piseta
- Pipeta serológica de 10 mL
- Pipeta serológica de 5 mL
- Vaso de precipitados de 25 mL
- Vaso de precipitados de 50 mL
- Matraz Erlenmeyer de 50 mL
- Matraz Erlenmeyer de 100 mL
- Embudo de vidrio
- Papel Whatman N° 5
- Matraz aforado 50 y 100 mL
- Frascos color ámbar de boca ancha y tapa de baquelita de 30 mL
- Probeta de 10 mL
- Balanza analítica

4.4 Síntesis de nanopartículas empleando extracto de *Tamarix gallica*

4.4.1 Preparación del extracto acuoso de *Tamarix gallica*

El extracto se preparó por decocción como sigue: en un matraz Erlenmeyer de 100 mL se colocaron 100 mL de agua desionizada y 1 g de taray. Dicha solución se calentó hasta alcanzar el punto de ebullición, después se dejó enfriar a temperatura ambiente y se filtró con un embudo de vidrio y papel Whatman No 1. Se hicieron varios experimentos con la concentración del extracto

tomando como base los gramos de la planta, y se usaron diferentes concentraciones de taray: 0.7, 0.85, 1, 1.25, 1.42 y 2 g en 100 mL de agua desionizada. El extracto se utilizó a temperatura ambiente, para almacenarlo se guardó en frascos color ámbar y en refrigeración a una temperatura de 7°C.

4.4.2 Preparación de soluciones acuosas de $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ y K_2PdCl_4

Partiendo de la fórmula de concentración molar (1):

$$M = \frac{m}{(PM)(V)} \quad (1)$$

Dónde: M = Molaridad de la solución $\left(\frac{\text{moles}}{L}\right)$;

PM = Peso molecular de la sal precursora $\left(\frac{\text{gr}}{\text{mol}}\right)$;

m = masa de la sal precursora (gr);

V= Volumen de la solución acuosa (L);

Se procedió entonces a pesar 0.0197 g del reactivo ácido tetracloroaurico trihidratado marca sigma-aldrich (99.9% de pureza) empleando una balanza analítica; se disolvió en agua desionizada y aforó a 50 mL, agitando vigorosamente. Se prepararon soluciones acuosas de $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ cuyas concentraciones fueron: 1, 3, 5, 7, y 9 milimolar (mM), el peso del soluto en cada una de ellas se presenta en la Tabla 4.1.

Tabla 4.1: Cantidades empleadas en la preparación de las soluciones acuosas de la sal precursora de oro en 50 mL.

PREPARACIÓN DE SOL. ACUOSA DE $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	
Peso molecular: 393.83 g/mol	
Molaridad (M)	Masa (g)
0.001	0.0197
0.003	0.0591
0.005	0.0985
0.007	0.1378
0.009	0.1772
0.011	0.2166

Las soluciones finales en solución acuosa, se guardaron en frascos color ámbar a temperatura ambiente.

Por otra parte, para la preparación de soluciones acuosas de K_2PdCl_4 se pesaron 0.0082 g de la sal precursora en una balanza analítica; se disolvió en agua desionizada y se aforó a 50 mL. La solución fue preparada a una molaridad de 0.5 mM, y de igual forma se guardó en frascos color ámbar de vidrio a temperatura ambiente. Así mismo, se requirió preparar soluciones acuosas de K_2PdCl_4 en: 1, 3, 5, 7 y 9 mM, las masas de soluto empleadas se reportan en la Tabla 4.2.

Tabla 4.2: Cantidades empleadas en la preparación de las soluciones acuosas de la sal precursora de paladio en un volumen de 50 mL.

PREPARACIÓN DE SOL. ACUOSA DE K_2PdCl_4	
Peso molecular: 326.43 g/mol	
Molaridad (M)	Masa (g)
0.0005	0.0082
0.001	0.0163
0.003	0.0489
0.005	0.0816
0.007	0.1142
0.009	0.1469

4.4.3 Síntesis de nanopartículas de oro usando extracto acuoso de *Tamarix Gallica*

En un frasco de 30 mL color ámbar con tapa de baquelita, se colocaron 6 mL de la solución acuosa de $HAuCl_4 \cdot 3H_2O$ (1×10^{-3} M), los cuales se mezclaron con 6 mL del extracto acuoso de *Tamarix gallica* (0.7, 0.85, 1, 1.25, 1.42 y 2 g/100 mL). Así mismo, es importante señalar que se agregó extracto hasta que se presentó un cambio de coloración del amarillo característico de la solución del ácido tetracloroaurico a un rojo púrpura, indicando la presencia de nanopartículas de oro. Estas soluciones se analizaron por espectroscopía de UV-Vis durante diferentes tiempos; 0.5, 1, 1.5, 2, 4 y 24 horas. Después de realizados los análisis de UV-Vis, se procedió a realizar una centrifugación a 10,000 rev/min durante 10 minutos, la solución sobrenadante se analizó de

nuevo por espectroscopía UV-Vis y se procedió a realizar las técnicas de caracterización como MEB, MET, FTIR, DRX, y la prueba de degradación de los colorantes azul de metileno y naranja de metilo. En la Tabla 4.3, se presentan las concentraciones y la relación de extracto a sal precursora empleada en cada uno de los experimentos realizados.

Tabla 4.3: Concentraciones y volúmenes de extracto y sal precursora en la preparación de NpsAu.

Concentración inicial de la sal acuosa precursora de oro (1×10^{-3} M)	Volumen de extracto (mL)	Volumen Total (mL)	Concentración Final de la sal precursora de oro (1×10^{-3} M)	Relación extracto/sal
1	6	12	0.5	1
3	6	12	1.5	1
5	6	12	2.5	1
7	6	12	3.20	1.17
9	7	13	4.15	1.17
11	8	14	4.71	1.33

4.4.4 Síntesis de nanopartículas de paladio usando extracto acuoso de *Tamarix gallica*

En un frasco color ámbar de 30 mL y tapa de baquelita, se colocaron de 6 mL de la solución acuosa de K_2PdCl_4 (1×10^{-3} M), los cuales se mezclaron con 6 mL del extracto acuoso de *Tamarix Gallica* en las siguientes concentraciones: 0.0048, 0.0065, 0.007, 0.0085, 0.01, 0.0125, 0.0142 g/mL. Así mismo, es importante señalar que se agregó extracto hasta que hay un cambio de coloración del café claro característico de la solución acuosa precursora de paladio a una coloración marrón oscuro, indicando la presencia de nanopartículas de paladio. Estas soluciones se analizaron por espectroscopía de UV-Vis a diferentes tiempos de reacción: 0.5, 1, 1.5, 2, 4 y 24 horas. En la Tabla 4.4, se presentan las concentraciones y la relación extracto/sal de cada uno de los experimentos realizados.

Después de realizados los análisis de UV-Vis, se procedió a realizar centrifugación de la solución coloidal a 10,000 rev/min durante 10 minutos, la solución sobrenadante se analizó otra vez en UV-Vis y se procedió también a realizar las siguientes técnicas de caracterización como MEB, MET, FTIR, DRX y la prueba de degradación de los colorantes azul de metileno y naranja de metilo.

Tabla 4.4: Concentraciones y volúmenes de extracto y sal precursora en la preparación de NpsPd.

Concentración inicial de la sal acuosa precursora de paladio (1×10^{-3} M)	Volumen de extracto (mL)	Volumen Total (mL)	Concentración Final de la sal precursora de paladio (1×10^{-3} M)	Relación extracto/sal
0.5	6	12	0.25	1
1	6	12	0.5	1
3	6	12	1.5	1
5	7	13	2.31	1.1667
7	7	13	3.23	1.1667
9	8	14	3.85	1.3333

4.4.5 Síntesis de nanopartículas bimetálicas oro-paladio usando extracto acuoso de *Tamarix gallica*

Se tomaron 6 mL de la solución acuosa de $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (5×10^{-3} M), y se mezclaron con 9 mL del extracto acuoso de *Tamarix gallica* con las siguientes concentraciones: 0.85, 1 y 1.25 g/100mL. Se mantuvo en agitación durante 30 minutos, agregando lentamente y por goteo 3 mL de la solución 3×10^{-3} M de K_2PdCl_4 . Se presentó un cambio de coloración del rojo púrpura de la solución coloidal de oro a una coloración marrón oscuro cuando se terminó de agregar la sal precursora de paladio. En la Tabla 4.5 se observan los volúmenes y concentraciones finales de las soluciones precursoras de oro y paladio, cuando se mantiene el volumen de la solución precursora de oro constante en 6 mL.

Tabla 4.5: Concentraciones y volúmenes de extracto y sal precursora en la preparación de NpsAu-Pd el volumen utilizado de la sal precursora de oro se mantuvo constante en 6 mL.

Concentración inicial de la sal acuosa precursora de oro (1×10^{-3} M)	Concentración inicial de la sal precursora de paladio (1×10^{-3} M)	Volumen de la sal precursora de paladio (mL)	Concentración del extracto (g/100 mL)	Volumen de extracto (mL)	Volumen Total (mL)	Concentración Final de la sal precursora de oro (1×10^{-3} M)	Concentración Final de la sal de paladio (1×10^{-3} M)
1	0.5	3	0.85	9	18	0.33	0.083
3	1	3	0.85	9	18	1	0.17
5	3	3	0.85	9	18	1.67	0.5
7	3	3	0.85	9	18	2.33	0.5
9	3	4	1.25	11	21	2.57	0.57
11	3	4	1.25	11	21	3.14	0.57

Las soluciones preparadas se analizaron por espectroscopia de UV-Vis durante diversos tiempos de reacción: 0.5, 1, 1.5, 2, 4 y 24 h.

Después de realizados los análisis de UV-Vis, se procedió realizar una centrifugación a 10,000 rev/min durante 10 minutos, la solución remanente se analizó otra vez en UV-Vis y se procedió, como en los casos anteriores, a realizar la caracterización correspondiente y pruebas de degradación.

En la Figura 4.2 se muestra un esquema que indica las técnicas de caracterización empleadas, una vez que se han obtenido las suspensiones de NpsAu, NpsPd y NpsAu-Pd.



Figura 4.2: Esquema de las técnicas de caracterización empleadas.

4.4.6 Espectroscopía UV-Visible

Para monitorear la evolución de la síntesis de nanopartículas metálicas (Au, Pd, Au-Pd) se utilizó un espectrofotómetro UV-Vis, modelo Ocean Optics USB-4000 perteneciente al Instituto de Física de la UMSNH.

Este equipo utiliza celdas que pueden ser de vidrio donde se coloca el resultado de la biosíntesis, para identificar los espectros de absorción característicos de las nanopartículas de Au, Pd y bimetálicas de Au-Pd. Una vez obtenidos los espectros de UV-Vis, se procede a abrir los archivos usando el programa OriginPro 8. La Figura 4.3 presenta una imagen del equipo a emplear.



Figura 4.3: Espectrofotómetro UV-Visible.

4.4.7 Microscopía Electrónica de Transmisión (MET)

Las imágenes para la caracterización morfológica de las nanopartículas mono y bimetálicas fueron obtenidas con un microscopio electrónico de transmisión de emisión de campo, modelo Phillips Tecnai F20 que se muestra en la Figura 4.4. Las muestras fueron preparadas para eliminar el exceso de extracto con una pipeta Pasteur y agregando agua desionizada, luego se centrifugó a 10,000 rev/min a un tiempo de 10 minutos, se realizó este procedimiento por triplicado hasta eliminar la mayor cantidad de extracto posible, de la suspensión remanente se depositó una gota de la suspensión de nanopartículas sobre la rejilla de cobre, y se dejó secar por 24 horas en el desecador. En la Figura 4.5 muestra una representación gráfica de la deposición coloidal sobre la rejilla de Cu.



Figura 4.4: Microscopio Electrónico de Transmisión (MET).



Figura 4.5: Preparación de la muestra en las rejillas para observar en TEM.

4.4.8 Microscopía electrónica de barrido (MEB) de efecto Sckotky

Las micrografías de MEB se adquirieron con un microscopio electrónico de barrido, modelo JEOL JSM-7600, que se muestra en la Figura 4.6. Las muestras se prepararon de nuevo para eliminar el exceso de extracto con una pipeta Pasteur y agregando agua desionizada, luego se centrifugaron a 10,000 rev/min en un tiempo de 10 minutos, el material obtenido se colocó en un tubo para centrifuga de fondo cónico y con tapa de 5 mL.



Figura 4.6: Microscopio Electrónico de Barrido (SEM) JEOL7600.

4.4.9 Difracción de Rayos X (DRX)

Esta técnica consiste en hacer incidir un haz de rayos X monocromático sobre la muestra, la cual interactúa con la radiación y da información precisa sobre la composición y la estructura cristalográfica del material estudiado. Para ello se utilizó un difractómetro de rayos X (DRX) marca Bruker D8-Advance DAVINCI provisto de un tubo con ánodo de Cu K α (1.543 nm); un detector con un voltaje de 40 kV y una corriente de 40 mA. La muestra se dejó secar por un tiempo de 24 a 36 horas a una temperatura de 50°C, y se colocó en el portamuestras del equipo, las mediciones se realizaron en un rango de 30-80°, donde cada 3 segundos se midió a un paso de 0.02°, siendo el tiempo promedio de medida para cada muestra de aproximadamente 2 h. Se muestra una imagen del equipo en la Figura 4.7.



Figura 4.7: Figura que muestra una fotografía del equipo de DRX.

4.4.10 Espectrometría Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR)

Las muestras líquidas se analizan directamente sin mezcla alguna, colocando una o dos gotas de la misma entre dos placas de KBr, NaCl o NaBr, las cuales forman parte de la llamada celda de muestras líquidas como se muestra en la Figura 4.8.

Nos permite identificar y determinar los grupos funcionales de los compuestos responsables de la biosíntesis de las nanopartículas en los extractos, antes y una vez que la biorreducción se haya

llevado a cabo. El equipo es marca Bruker modelo Tensor 27, con un rango de 4000 a 400 cm^{-1} y se muestra en la Figura 4.9.

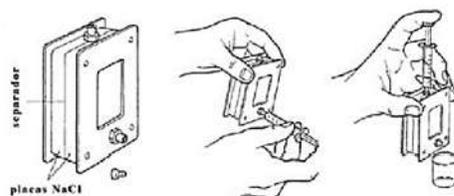


Figura 4.8: Esquema del portamuestras para líquidos.



Figura 4.9: Imagen que muestra el modelo del equipo de espectroscopía infrarroja.

4.4.11 Degradación de los colorantes naranja de metilo y azul de metileno

Para la degradación del colorante de naranja de metilo se prepararon soluciones del colorante. Se pesaron en una balanza analítica 0.035 g del colorante de naranja de metilo, y se disolvieron en 100 mL de agua desionizada usando un matraz aforado de 100 mL.

Se midió el pico característico de absorción del naranja de metilo en UV-Vis. Una vez determinada la concentración y la longitud de onda inicial se procede a agregar las nanopartículas.

A continuación, en la Tabla 4.6 se detallan las diferentes concentraciones y volúmenes de las soluciones de NpsAu, NpsPd y NpsAu-Pd, para la degradación del colorante NM en un tiempo de 48 horas.

Tabla 4.6: Concentraciones de la solución coloidal de oro, manteniendo un volumen constante de la solución del colorante NM en 6 mL, concentración del colorante naranja de metilo en 0.00035 g/mL y tiempo de agitación 60 minutos.

Concentración de la solución de NpsAu (mM)	Volumen de solución de NpsAu (mL)	Concentración de la solución coloidal de paladio (mM)	Volumen de solución de NpsPd (mL)	Concentración de la solución coloidal de oro-paladio (mM)		Volumen de solución de NpsAu-Pd (mL)
1	7	0.25	7	0.5 mM de H _{AuCl₄}	0.13 mM de K ₂ PdCl ₄	7
1.67	7	0.5	7	0.34 mM de H _{AuCl₄}	0.25 mM de K ₂ PdCl ₄	7
2.33	6	1.5	6	1.17 mM de H _{AuCl₄}	0.75 mM de K ₂ PdCl ₄	6
2.57	6	2.31	6	1.29 mM de H _{AuCl₄}	1.16 mM de K ₂ PdCl ₄	6
3.14	7	3.23	7	3.14 mM de H _{AuCl₄}	3.23 mM de K ₂ PdCl ₄	7

A continuación, en la Tabla 4.7, se detallan las diferentes concentraciones y volúmenes de las soluciones de NpsAu, NpsPd y NpsAu-Pd, para la degradación del colorante AM en un tiempo de 48 horas.

Tabla 4.7: Concentraciones de la solución del colorante azul de metileno y de la solución coloidal de oro, manteniendo una concentración constante del colorante en 0.009 g/mL, un volumen constante de la solución del colorante azul de metileno en 6 mL, tiempo de agitación 60 minutos y de degradación en 48 horas.

Concentración de la solución de NpsAu (mM)	Volumen de solución de NpsAu (mL)	Concentración de la solución coloidal de paladio (mM)	Volumen de solución de NpsPd (mL)	Concentración de la solución coloidal de oro-paladio (mM)		Volumen de solución de NpsAu-Pd (mL)
0.33	5	0.25	5	0.17 mM de H _{AuCl₄}	0.13 mM de K ₂ PdCl ₄	5
1	5	0.5	5	0.5 mM de H _{AuCl₄}	0.25 mM de K ₂ PdCl ₄	5
1.67	6	1.5	6	0.84 mM de H _{AuCl₄}	0.75 mM de K ₂ PdCl ₄	6
2.57	6	2.31	6	1.29 mM de H _{AuCl₄}	1.16 mM de K ₂ PdCl ₄	6
3.14	7	3.23	7	3.14 mM de H _{AuCl₄}	3.23 mM de K ₂ PdCl ₄	7

En la primera prueba se agregan 6 mL de la solución del colorante y 7 mL de la solución de nanopartículas de oro que tiene una concentración de 1 mM, se sometieron a agitación magnética por 60 minutos, después se colocó esta solución en un tubo de vidrio de 15 mL se irradió con luz solar durante dos o tres días, para posteriormente determinar mediante UV-Vis la degradación del colorante, tomando alícuotas de 1.5 mL de la solución a diferentes intervalos de tiempo para monitorear la reacción, después se centrifugó la muestra a 10,000 rpm durante 15 minutos. También se procede a realizar esta prueba con 5 mL de la solución de nanopartículas de paladio y aproximadamente 5 mL de la solución de nanopartículas bimetálicas oro-paladio siguiendo el mismo procedimiento experimental mencionado anteriormente.

Las condiciones experimentales se eligieron en primer lugar de acuerdo a la información reportada en diversos trabajos [72-85], los cuales han empleado nanopartículas metálicas como fotocatalizadores, en la degradación de colorantes como azul de metileno (AM) y naranja de metilo (NM). En UV-Vis, el colorante AM muestra bandas de absorción a 614 nm y 664 nm [82]. En segundo lugar, las condiciones experimentales se van fijando de acuerdo a los resultados obtenidos. Para evaluar la degradación catalítica, se mide la banda de absorción inicial empleando una concentración de 0.009 g/mL, y un volumen constante de 6 mL del colorante AM, esta solución se usa como estándar para los ensayos posteriores al agregar NpsAu, NpsPd y NpsAu-Pd. Posteriormente, se irradian las muestras con luz solar en un tiempo de 48 horas, y se miden los espectros de absorción en UV-Vis para comparar los resultados de la degradación con el estándar mediante la siguiente relación:

$$\text{Degradación (\%)} = \left(\frac{C_0 - C_t}{C_0} \right) \times 100 \quad (1)$$

Siendo C_t (g/mL) la concentración del colorante a un determinado tiempo de exposición solar; C_0 concentración inicial del estándar (g/mL). Se eligió un tiempo de 48 horas para evaluar la efectividad de las nanopartículas como fotocatalizadores ya que es un tiempo coherente para comparar los resultados obtenidos con diversos autores [75-85].

Para el colorante NM, el pico cromóforo de absorción característico mediante UV-Vis es 433 nm [83]. Nuevamente se toma como referencia la solución del colorante NM con una concentración de 0.00035 g/mL y un volumen constante de 6 mL, y se compara con las soluciones del colorante

al emplear NpsAu, NpsPd y NpsAu-Pd como fotocatalizadores, evaluándose la degradación del mismo a las 48 horas de irradiación solar.

CAPÍTULO V. ANÁLISIS DE RESULTADOS

5.1 Introducción

En este capítulo se presentan y se discuten los resultados obtenidos de la biosíntesis de NpsAu, NpsPd y NpsAu-Pd, empleando extracto de *Tamarix gallica* como agente reductor y estabilizante. De igual manera, se detalla su caracterización morfológica y estructural, así como su aplicación tecnológica al emplearse como fotocatalizadores, en la degradación de los colorantes azul de metileno (AM) y naranja de metilo (NM).

Las nanopartículas se obtuvieron con un método novedoso, ya que el extracto de esta planta no había sido utilizado previamente para la síntesis de nanopartículas de oro y paladio, en un tiempo muy breve de reacción de sólo 5 minutos, bajo costo y no tóxico.

Los resultados de la caracterización morfológica y estructural, así como el tamaño de nanopartícula obtenido, se obtuvieron por medio del análisis las imágenes de MEB y MET que se presentan en este capítulo.

La estructura cristalina se obtuvo mediante DRX, y la caracterización del extracto antes y después de llevar a cabo la biosíntesis de las nanopartículas se realizó mediante FTIR.

Además, se presentan los resultados obtenidos de las aplicaciones fotocatalíticas empleando los colorantes NM y AM, en un tiempo de 48 horas, monitoreando el porcentaje de degradación mediante UV-Vis.

5.2 Evidencia de reducción de nanopartículas de oro usando *Tamarix gallica*

Los resultados de UV-Vis que indican la reducción utilizando una solución de HAuCl_4 cuya concentración fue de 2.5 mM, y extracto acuoso de *Tamarix gallica* con concentración de 0.01 g/mL, se presentan en la Figura 5.1 (a) en un tiempo de reacción de 60 minutos. La curva correspondiente a la solución precursora de oro HAuCl_4 indica la presencia de un pico de absorbancia alrededor de los 295 nm [45], y que, una vez llevada a cabo la biosíntesis, se traslapa con el pico de absorción del extracto, el cual presenta una banda de absorbancia entre los 250-350 nm, debido a los componentes orgánicos insaturados presentes en el extracto, algunas de estas sustancias como los taninos, flavonoides y alcaloides son cromóforas, especialmente los

flavonoides que son los encargados de dar una coloración amarilla al extracto acuoso, y las sustancias solubles en agua son las responsables de la biosíntesis de las nanopartículas, que una vez realizada la reacción de reducción, empieza aparecer el pico característico de las nanopartículas de oro alrededor de los 540 nm, lo que confirma mediante UV-Vis, que el extracto acuoso de *Tamarix gallica* actúa como agente reductor y estabilizante [45]. Otros autores [47-49], han comprobado la presencia de nanopartículas de oro, cuyo pico característico de resonancia plasmónica superficial (SPR), coincide con los resultados obtenidos.

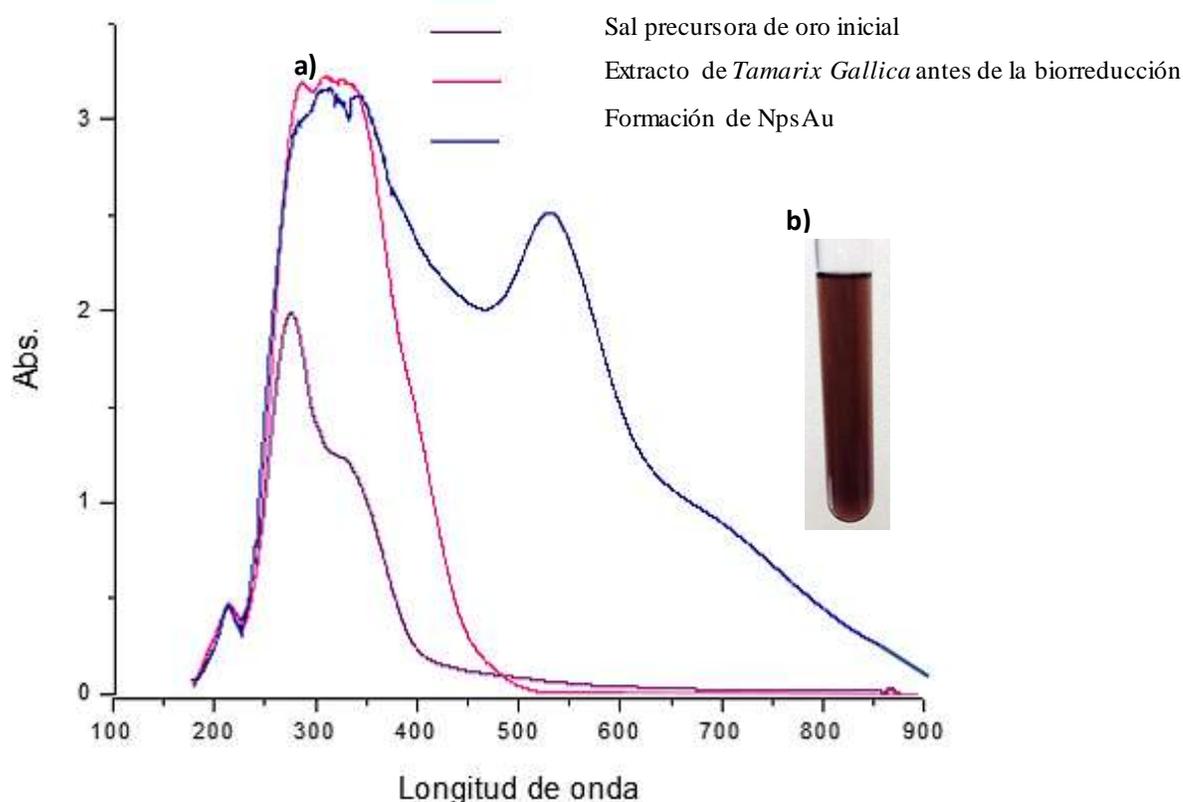


Figura 5.1: Espectros de UV-Vis del extracto acuoso de *Tamarix Gallica* antes de reaccionar; Sal precursora de HAuCl_4 (a); Solución coloidal de NpsAu indicando también su coloración característica (b).

Por otra parte, en la misma figura, se aprecia que la solución coloidal tiene una coloración púrpura (Figura 5.1-b) que es característica [47] de las soluciones coloidales de oro con tamaños promedio de nanopartículas menores a 30 nm.

5.3 Formación de las NpsAu en función del tiempo

En la Figura 5.2 se muestra cómo varía el color de la solución coloidal de NpsAu respecto al tiempo. Esta solución presenta una concentración de 2.5 mM de HAuCl_4 , así como una concentración de 0.0085 g/mL de extracto acuoso de *Tamarix gallica*. Se observa que la coloración característica púrpura de la solución coloidal de oro, se presenta desde los 3 minutos de llevada a cabo la reducción. Estos resultados son halagadores y mejores en comparación con los obtenidos por Guo y col. [45], los cuales obtuvieron nanopartículas de oro en un tiempo mínimo de 10 minutos.

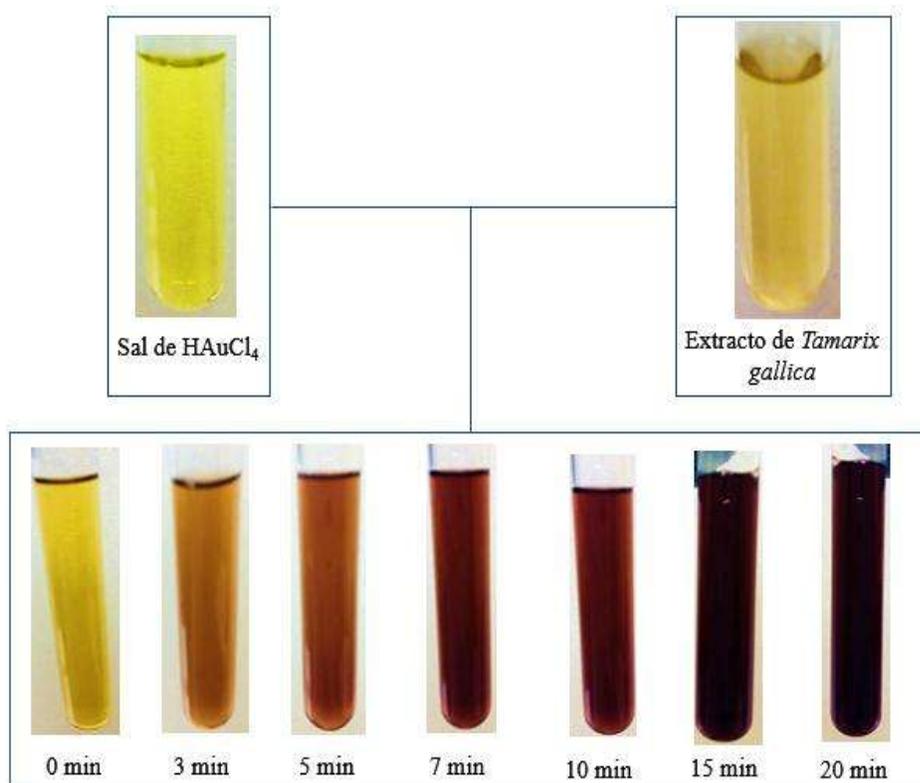


Figura 5.2: Variación de la coloración en función del tiempo de la solución de NpsAu, con una concentración de 2.5 mM de HAuCl_4 , y 0.0086 g/mL de extracto acuoso de *Tamarix gallica*.

Así mismo, se observa que, entre 3 y 15 minutos, el tono de la solución cambia desde un rojo púrpura tenue a uno más oscuro y que después de este tiempo aproximadamente se mantiene o

estabiliza la solución coloidal de NpsAu. Estos cambios en la coloración pueden ser atribuidos al cambio de tamaño de las NpsAu, en la medida que transcurre la reacción [45-49], hasta que el sistema se aproxima al equilibrio. En estas condiciones de equilibrio la concentración de sobresaturación disminuye hasta la concentración de saturación, por lo que el efecto de la maduración de Ostwald influye en la distribución de tamaños.

Es importante señalar la rápida velocidad de biorreducción de los iones de Au^{+3} a Au^0 obtenida bajo el uso de *Tamarix gallica* anteriormente probada en la biorreducción de nanopartículas de plata [72]. Además, de llevar a cabo la biosíntesis a temperatura ambiente.

En la Figura 5.3, se presentan los correspondientes espectros de UV-Vis de la muestra anterior, en donde se evalúa el cambio de la coloración en función del tiempo. Se puede observar que a los 3 minutos de reacción se aprecia la formación incipiente de un pico del plasmón superficial de NpsAu alrededor de los 530 nm.

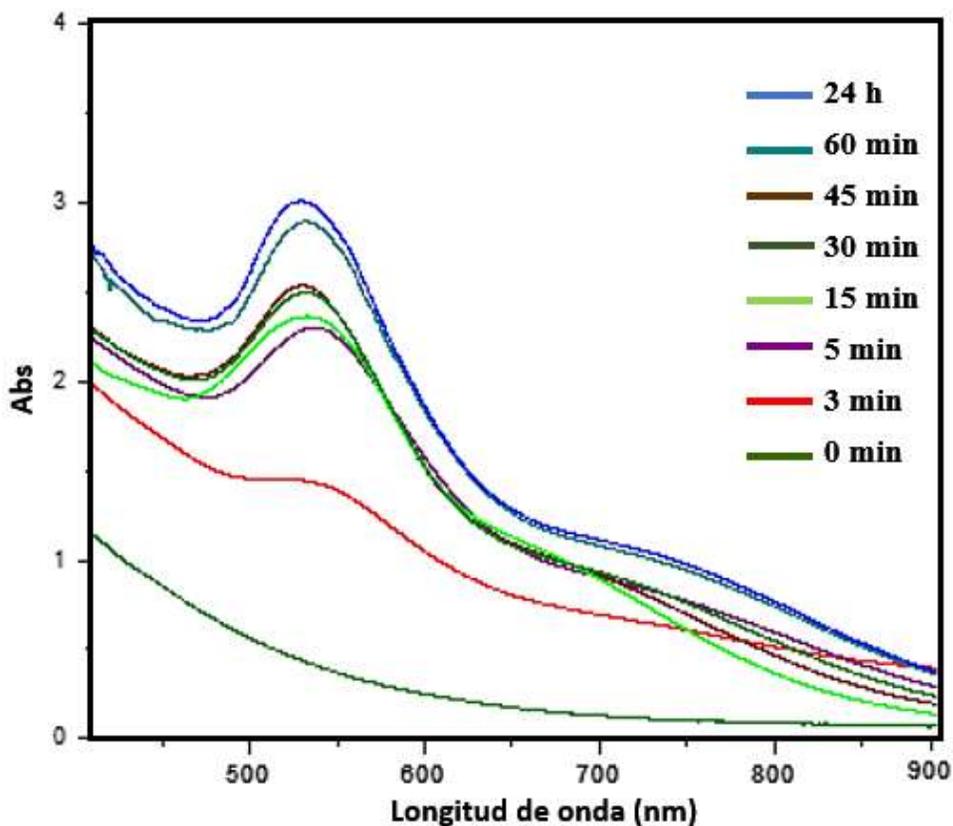


Figura 5.3: Espectros de UV-Vis de NpsAu en función del tiempo concentración de 2.5 mM de HAuCl_4 , y 0.0086 g/mL de extracto acuoso de *Tamarix gallica*.

A medida que el tiempo avanza, el pico va aumentando su intensidad, tiende a desplazarse hacia el azul, así como el semiancho de la curva se incrementa. Esos comportamientos de las curvas de UV-Vis como función del tiempo indican que una gran cantidad de NpsAu se han formado, el tamaño de nanopartícula promedio aumenta, y una distribución de tamaños de nanopartícula mayor se obtiene, respectivamente.

Las nanopartículas metálicas obtenidas empleando extractos naturales para su síntesis, siguen el proceso de nucleación y crecimiento a través del mecanismo de LaMer [35], el cual consta de tres etapas, primeramente, hay un rápido aumento de la concentración de iones Au^0 en disolución; los iones comienzan a juntarse y experimentan una explosión de núcleos una vez que se ha alcanzado el radio crítico de nanopartícula, lo anterior reduce significativamente la concentración de iones libres en solución. La etapa de nucleación es muy rápida, y después de este punto, no es posible que ocurra nucleación del tipo homogéneo, debido a la baja concentración de iones Au^0 después de este punto; la última etapa es el crecimiento que se produce bajo el control de la difusión de los iones de Au remanentes en la solución hacía las nanopartículas. En este trabajo, se ha empleado extracto de taray porque se favorece un crecimiento más lento, debido a que el mismo contiene moléculas de alto peso molecular, debido a largas cadenas de carbonos como son los polifenoles y taninos que ayudan a retrasar la difusión de los iones y, por ende, el crecimiento de las nanopartículas.

En el espectro de UV-Vis anterior, se nota el pico de absorción correspondiente a los 60 minutos de reacción no cambia mucho con el tiempo, y es a causa de que el sistema se acerca al equilibrio lo que puede ser comprobado observando la intensidad de la curva correspondiente a las 24 h de reacción. Este resultado también es interesante ya que el proceso de biorreducción para estas condiciones llega al equilibrio a una aceptable velocidad de reacción. Estos resultados muestran una tasa de bioreducción mayor comparando con los que reportan otros autores [45-49]. El mejor tiempo de reacción es 30 min en donde las mejores características de las NpsAu pueden ser obtenidas usando extracto acuoso de *Tamarix gallica* antes de que ocurra el fenómeno de la maduración de Ostwald.

Se observó que el pico más estable fue a las 24 horas de reacción, dado que ya no existen cambios en la intensidad del pico de absorción. Si la suspensión se envasa en un frasco color ámbar y se mantiene a temperatura ambiente, la suspensión coloidal de oro puede durar hasta 25

días, sin modificación del pico de absorción, antes de que las sustancias orgánicas en el extracto acuoso se descompongan por la acción de microorganismos y bacterias. Mientras que, bajo condiciones de refrigeración, la solución coloidal se puede mantener hasta un máximo de 60 días.

Es entonces, después de 24 horas cuando la solución alcanza el equilibrio y se termina por agotar la cantidad de oro en la sal precursora de HAuCl_4 , conllevando al crecimiento de las NpsAu tal y como lo dice la metodología por síntesis química convencional, en donde se comienza a desarrollar el proceso de envejecimiento o maduración de Ostwald que previamente se ha mencionado. Este tipo de proceso genera distribuciones de tamaños mayores al agotarse la cantidad de agente precursor, promoviendo un crecimiento secundario.

5.4 Efecto de la concentración del extracto

La Figura 5.4 contiene los espectros de UV-Vis de la variación de la concentración del extracto de hojas y tallo de la planta *Tamarix gallica*, manteniendo constante la concentración de la sal precursora del ácido tetracloroaurico (HAuCl_4) en 2.5 mM a los 60 min de reacción. En las curvas se presenta la absorción característica de la resonancia del plasmón superficial (SPR) de las nanopartículas de oro (NpsAu), alrededor de los 530 nm lo cual está de acuerdo a lo reportado por varios autores [45-49]. Este resultado confirma que *Tamarix gallica* contiene sustancias orgánicas adecuadas que actúan como agentes reductores y estabilizantes en la biorreducción de NpsAu.

La mejor forma de la curva de UV-Vis se obtiene empleando una concentración de extracto 0.0085 g/mL, dado que el pico es estrecho y representa casi la misma distribución de tamaños, un tamaño promedio de nanopartícula adecuado y una mayor densidad de nanopartículas, en comparación con el pico de la concentración de 0.01 g/mL que es más ancho y está desplazado hacia el rojo. A medida que se incrementa la concentración del extracto, se incrementa el pico de absorción de SPR lo que indica un aumento en la cantidad de NpsAu obtenidas, en la misma medida, la banda de absorción de SPR presenta un corrimiento hacia el rojo, acompañado del ensanchamiento de los picos manifestándose claramente a partir de 0.01 g/mL, lo que se atribuye al aumento del tamaño promedio de nanopartícula, así como, al incremento de la distribución de tamaños, respectivamente. Esto está de acuerdo con la síntesis por reducción química

convencional, en donde, a mayor cantidad de agentes reductores una mayor cantidad de nanopartículas son obtenidas. Por el contrario, no coincide con respecto al tamaño promedio de nanopartícula obtenido, ya que la teoría expresa que a medida que hay más agente reductor, la nucleación se favorece y consecuentemente el tamaño promedio de NpsAu disminuye.

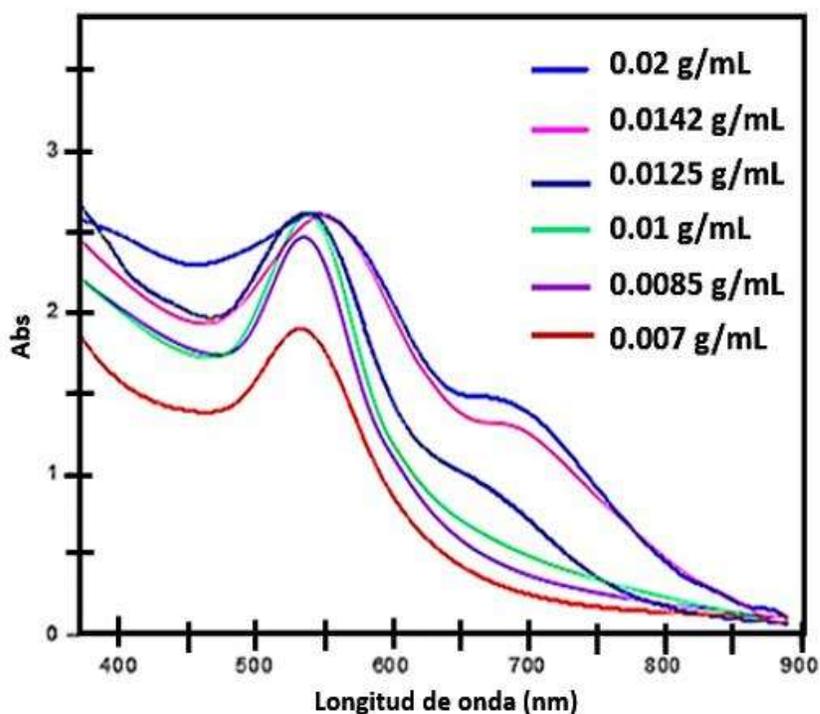


Figura 5.4: Espectros de UV-Vis en función de la concentración del extracto usando una concentración de 2.5 mM de HAuCl_4 y de 0.007 a 0.02 g/mL de extracto de *Tamarix gallica* obtenidos en un tiempo de 60 minutos.

Este comportamiento puede ser explicado de acuerdo a la maduración de Ostwald, la cual indica que en la medida que el tiempo de la reacción se incrementa, el tamaño promedio de la nanopartícula aumenta debido a que la cantidad de sal precursora se agota. Estas deducciones llevan a determinar que la velocidad de reducción empleando *Tamarix gallica* fue aceptablemente rápida en comparación con otros autores [45-52].

En referencia a la ampliación de tamaños, en concentraciones mayores a 0.01 g/mL, también se ve afectada por el proceso de envejecimiento arriba mencionado, debido a que se presenta una nucleación secundaria que implica que las nanopartículas coalescen formando agregados relativamente pequeños combinados con nanopartículas en crecimiento.

A partir de la concentración de 0.0125 g/mL, se presenta una banda de absorción alrededor de los 700 nm, este fenómeno ocurre debido a la formación de nanotriángulos, los cuales a medida que se incrementa la concentración del extracto la intensidad de la banda aumenta, indicando una mayor formación, lo cual está relacionado de manera directa a la cantidad de sustancias que funcionan como modificadores de forma. Estos resultados coinciden con los obtenidos por Malheiro y Col. [88], en donde sus suspensiones coloidales de oro presentan al igual 2 bandas del plasmón superficial, la primera característica del oro coloidal con morfología esférica presente en 540 nm, y la otra alrededor de los 720 nm, característica de morfologías de tipo triangular.

Autores como Langille y col., [82] coinciden con el papel que tiene el tipo de crecimiento en el desarrollo de diversas morfologías, manifestando que hay que definir el crecimiento como uno del tipo capa por capa, o polinuclear. Si es un crecimiento en este caso desde la superficie (polinuclear), es dependiente directamente con las sustancias presentes en el extracto (ciertos ligandos) que sean afines a los átomos del oro, y el crecimiento se desarrolla preferentemente en los planos de mayor densidad planar de la estructura *fcc* del oro, es por ello, que empleando diferentes metales hay diversidad de morfologías usando extractos naturales.

Correspondientemente se observan imágenes de MEB en la Figura 5.5, cuando se usó una concentración de 0.007 g/mL de extracto acuoso de *Tamarix gallica* y manteniendo constante la concentración en 2.5 mM de la sal precursora de HAuCl_4 , se aprecian NpsAu lo que confirma los resultados de UV-Vis, se muestran nanopartículas con un tamaño inferior a 50 nm, no se aprecian agregados de nanopartículas, aunque no están estrictamente dispersas homogéneamente. Esto indica que hay suficiente cantidad de sustancia estabilizante para mantener a las NpsAu estabilizadas.

Otros autores [45-59], también confirman la presencia de picos de oro en 2.2 keV. Además, existe la presencia de un pico de Cu que corresponde a la rejilla (portamuestras); un pico de Cl debido a la sal precursora empleada; y picos de K y O, que corresponden a los componentes orgánicos encargados de estabilizar a las nanopartículas.

La biosíntesis empleando extractos de plantas, contienen una alta cantidad de compuestos solubles en agua, que una vez llevada a cabo la reducción de los iones metálicos, tienden a estabilizar a los cúmulos de átomos metálicos mediante impedimento estérico. Algunas de estas sustancias son moléculas de largas cadenas de arilos, principalmente taninos, flavonoides y proteínas que la planta posee [44-54].

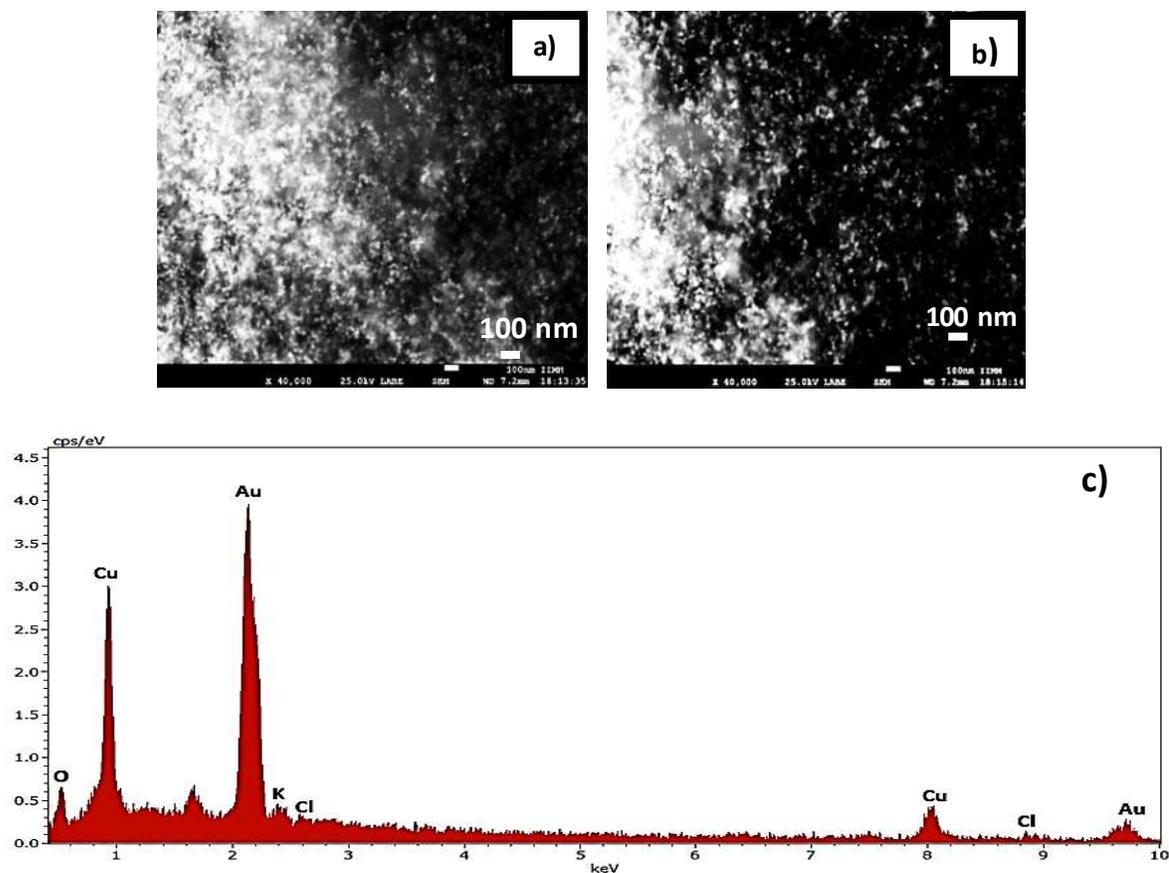


Figura 5.5: Imágenes de MEB a: 40,000 ampliificaciones (a y b); usando la técnica de LBE; c) Análisis EDX. Usando una concentración de 0.007 g/mL de extracto acuoso de *Tamarix gallica* y manteniendo constante la concentración en 2.5 mM de la sal precursora de HAuCl_4 .

En la imagen de MET de campo claro de la Figura 5.6 (a), se observaron NpsAu con un tamaño promedio entre 12 y 26 nm, como se observa en el histograma de tamaños de la Figura 5.6 (b). La

muestra presentó en su totalidad nanopartículas de morfología esférica y tamaño promedio de 18 nm.

Así mismo, en la Figura 5.6 (c), se muestra un gráfico de barras donde se analizan las diversas morfologías, donde se contabilizó el porcentaje de la cantidad total de nanopartículas observadas siendo la mayoría de morfología esférica (24 %), triangular (21%), hexagonal (17 %), tetraedral (15%), octaedral (10 %), pentagonal (7%), triangular truncada (5 %) y rodillos (1%).

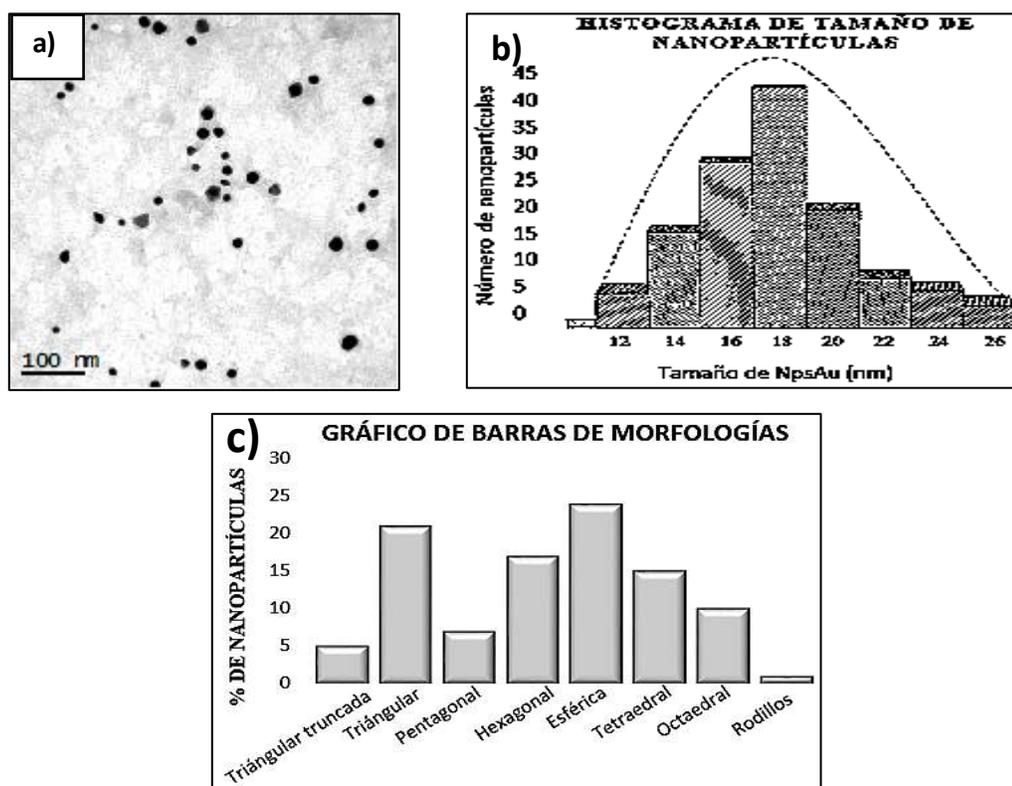


Figura 5.6: Imagen de campo claro en MET (a); histograma de tamaños (b); Gráfico de barras de morfologías (c). Usando una concentración de 0.007 g/mL de extracto acuoso de *Tamarix gallica* y manteniendo constante la concentración en 2.5 mM de la sal precursora de HAuCl_4 .

En la Figura 5.7 se observan imágenes de HRTEM dónde observamos nanopartículas de aproximadamente 8 nm que presentaron un crecimiento polinuclear, y que indica una velocidad de difusión muy rápida durante la etapa de crecimiento, adquiriéndose así los defectos de maclado y facetas truncadas que presentaron las nanopartículas. Estos fenómenos son atribuibles

al crecimiento rápido de las nanopartículas por medio de un crecimiento multicapa, donde los átomos se van depositando sobre la superficie de las nanopartículas ya formadas deformando la estructura de la misma. Así mismo, a menores tamaños de nanopartículas más defectos se generan y más defectos hay en la superficie por lo que les da esa característica de ser tan reactivas en la superficie.

Analizando las morfologías observamos nanopartículas con múltiple maclado en las Figuras 5.7 (a, b y c) debido a las sustancias presentes en el extracto que actúan como modificadores de forma. En la Figura 5.7 (a y d), se pueden distinguir patrones de Moiré que se producen cuando existe interferencia entre dos conjuntos de líneas con periodicidades similares. Se llegó a esta conclusión debido a que, en comparación con las otras imágenes, se pueden apreciar líneas muy separadas que son características de los patrones de Moiré, y son formados por redes que difieren muy poco en el periodo de líneas de red.

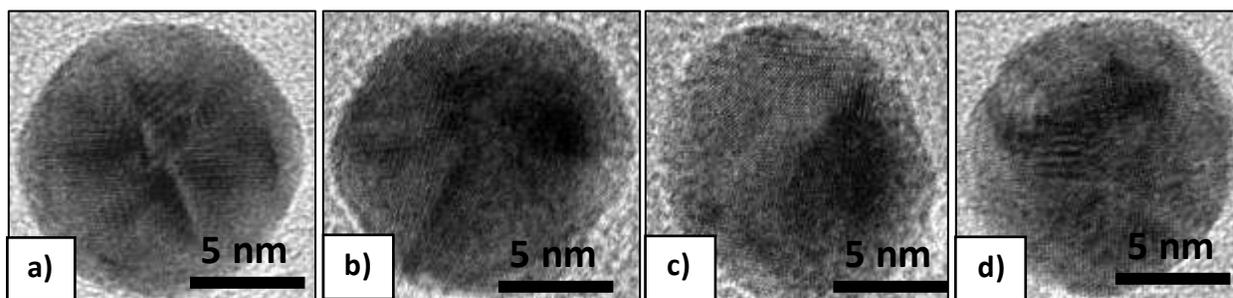


Figura 5.7: Imágenes de HRTEM (a, b, c y d). Usando una concentración de 0.007 g/mL de extracto acuoso de *Tamarix gallica* y manteniendo constante la concentración en 2.5 mM de la sal precursora de HAuCl_4 .

En las imágenes obtenidas por medio de MEB que se pueden apreciar en la Figura 5.8, las NpsAu presentaron un tamaño menor a 100 nm, usando una concentración de 2.5 mM de HAuCl_4 y de 0.0085 g/mL de extracto de *Tamarix gallica*.

No se presenta ningún fenómeno de coalescencia o de agregación, así como formaciones de “racimos de uvas” que indiquen floculación, se observa también que se encuentran dispersas homogéneamente en la gota del líquido.

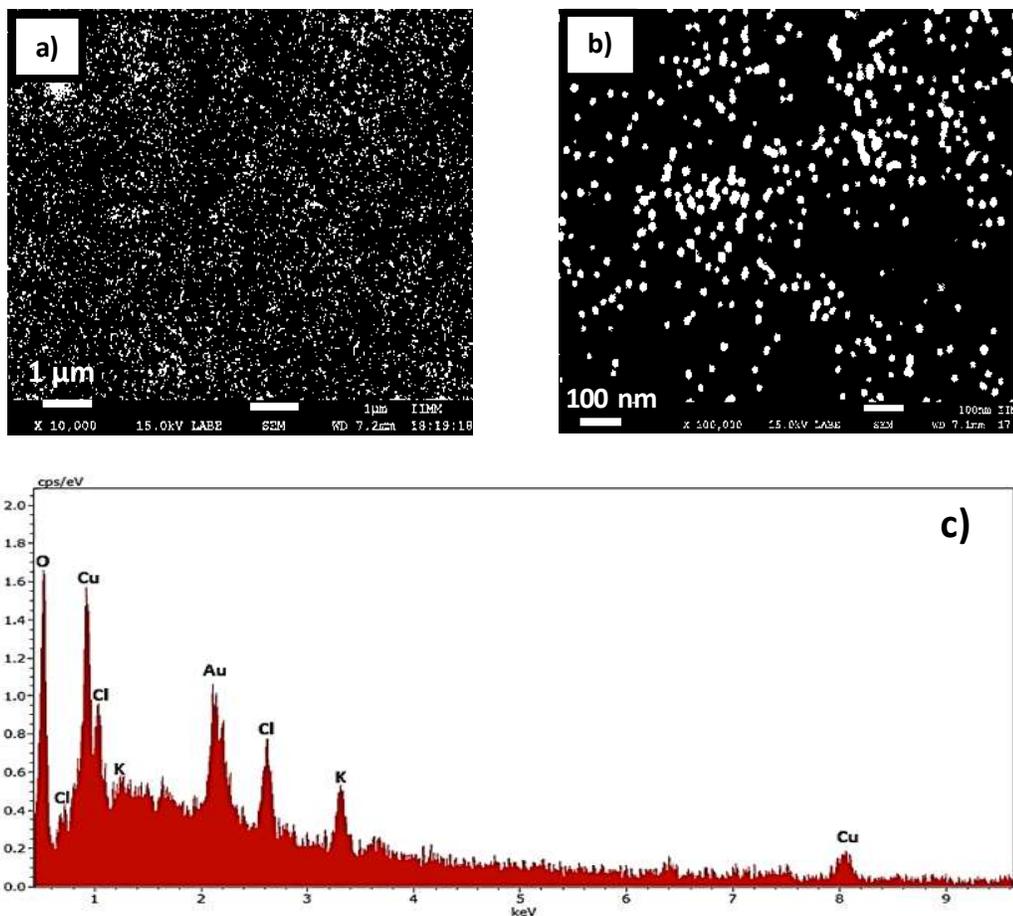


Figura 5.8: Imágenes de MEB a 10,000 ampliaciones (a) 100,000 ampliaciones (b), usando la técnica de LABE; c) Análisis EDX. Usando una concentración de 2.5 mM de HAuCl_4 y de 0.0085 g/mL de extracto de *Tamarix gallica*.

Lo anterior se puede atribuir a que la planta no solo contiene excelentes agentes reductores, sino además contiene la cantidad de sustancias adecuadas, que actúan como buenos agentes estabilizantes. Estas sustancias son los arilos, o moléculas de cadenas largas de carbonos que una vez donados los electrones para reducir la valencia de la sal precursora, como se ha mencionado anteriormente, buscan contrarrestar la carga y estabilizarla colocándose en la superficie de las nanopartículas, a medida que más sustancias orgánicas se coloquen en la superficie mayor impedimento estérico se obtendrá.

El impedimento estérico logra que las nanopartículas se repelan entre sí y se evite la coalescencia entre ellas frustrando las fuerzas de atracción de tipo Van der Waals. De igual forma, se anexa el

análisis químico obtenido por EDS-MEB que nos muestra la presencia de oro en la solución coloidal, indicando la fluorescencia de las líneas secundarias pertenecientes al oro alrededor de los 2.6 keV, y como ya fue mencionado los picos de Cu y O.

En la Figura 5.9 (a), se muestra una micrografía de transmisión de campo claro, así como un histograma de tamaños en la Figura 5.9 (b), que indican un rango de tamaños entre 7.3 nm y 33.2 nm, siendo el tamaño promedio de 18.2 nm. De igual manera, en la Figura 5.10 (c) se muestra un gráfico de barras donde se contabiliza el porcentaje de nanopartículas con distintas morfologías, arrojando los siguientes resultados: esférica (20%), hexagonal (19%), tetraedral (17%), pentagonal (15%), octaedral (13%), triangular (10%), triangular truncada (5%) y rodillos (1%).

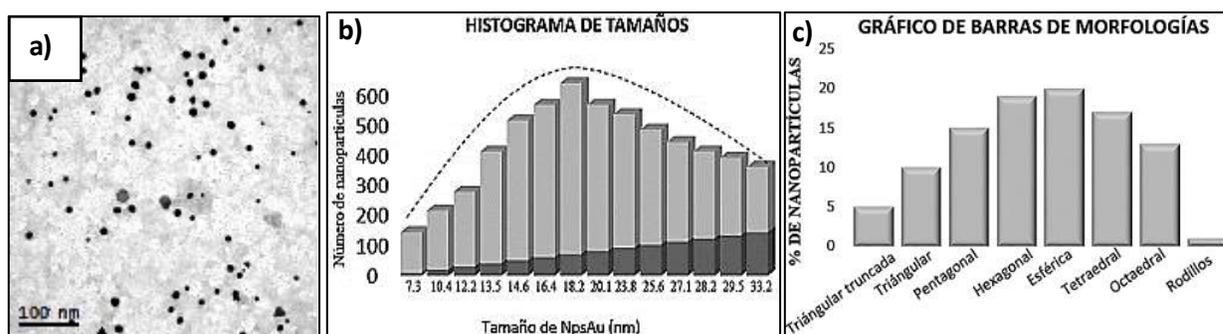


Figura 5.9: Imagen de campo claro en MET (a); histograma de tamaños (b); gráfico de barras de morfologías (c). Usando una concentración de 2.5 mM de HAuCl_4 y de 0.0085 g/mL de extracto de *Tamarix gallica*.

En la Figura 5.10 se observan imágenes de HRTEM donde observamos nanopartículas de aproximadamente 12 nm que presentaron un crecimiento polinuclear, y que indicó una velocidad de difusión muy rápida durante esta etapa, adquiriéndose así los defectos de maclado y facetas truncadas. Por ejemplo, a partir de semillas tetraédricas, se desarrollan nanocristales con una variedad de formas incluyendo triángulos, triángulos truncados, cuboctaedros, tetraedros truncados, octaedros y octaedros truncados, estas morfologías pueden ser obtenidas alterando las energías libres superficiales de diferentes facetas con un agente de modificador de forma [88].

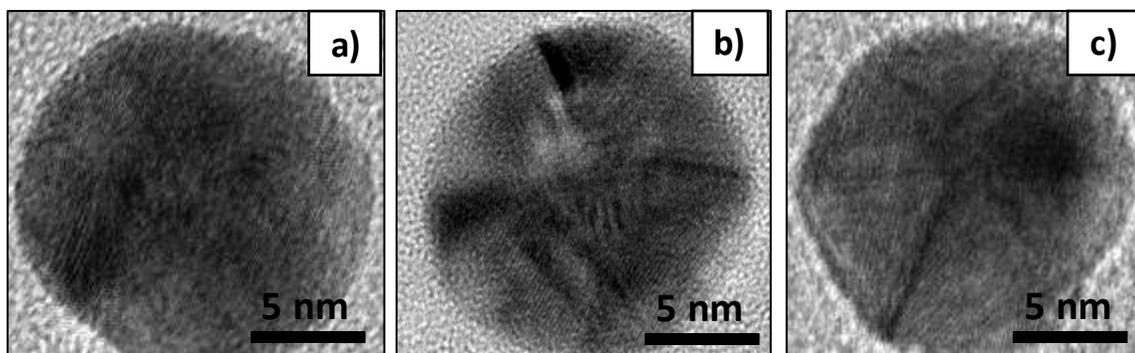


Figura 5.10: Imágenes de HRTEM (a, b y c). Usando una concentración de 2.5 mM de HAuCl_4 y de 0.0085 g/mL de extracto de *Tamarix gallica*.

En la Figura 5.11, imágenes de MEB usando una concentración 0.0142 g/mL de extracto acuoso de *Tamarix gallica* y manteniendo constante en 2.5 mM la concentración de la sal precursora de HAuCl_4 .

Las NpsAu obtenidas presentan un mayor tamaño e incluso se observa la presencia de nanotriángulos que confirma la existencia de una segunda morfología, correspondiente al pico de absorción ubicado en 720 nm presente en el espectro de UV-Vis (Figura 5.4).

A medida que se incrementa la concentración del extracto, se presenta un crecimiento anisotrópico inducido debido a que alguna sustancia surfactante puede actuar como modificador de forma como se ha mencionado previamente.

Mirkin y col., [90], resumen los principales factores cristalográficos y químicos, que son importantes para el crecimiento de diversas morfologías en nanopartículas de oro y plata. Propusieron que un factor cristalográfico importante, es la formación de defectos de múltiple maclado durante la nucleación inicial. Aunque la importancia del tipo de semillas parece innegable, también indican que otros factores tales como la concentración del agente surfactante, la concentración del agente reductor, y el tipo de sal empleada como precursor metálico, también afectan la morfología de las nanopartículas.

Se han propuesto dos mecanismos para explicar la formación de láminas triangulares nanométricas, en suspensiones coloidales de oro y plata [88 y 90]. El primero es un mecanismo de auto-reparación de láminas nanométricas porosas triangulares, y, el segundo es la agregación y

fusión de semillas formando nanoagregados dendríticos y radiales que luego evolucionan en nanotriángulos. Así, el tipo de mecanismo de crecimiento, parece ser un factor crítico en la velocidad de formación de nanotriángulos regulares. Una característica común, en los dos mecanismos descritos anteriormente para la formación de nanotriángulos, empleando una síntesis basada en química convencional [89], es que estos procesos se desarrollan en un tiempo no menor a las 48 horas de reacción, y, comparando con los resultados obtenidos en este trabajo en un tiempo aproximado de 60 minutos, resulta claramente una ventaja emplear extracto de plantas como el taray, debido a las moléculas que actúan como modificadores de forma para disminuir el tiempo de reacción.

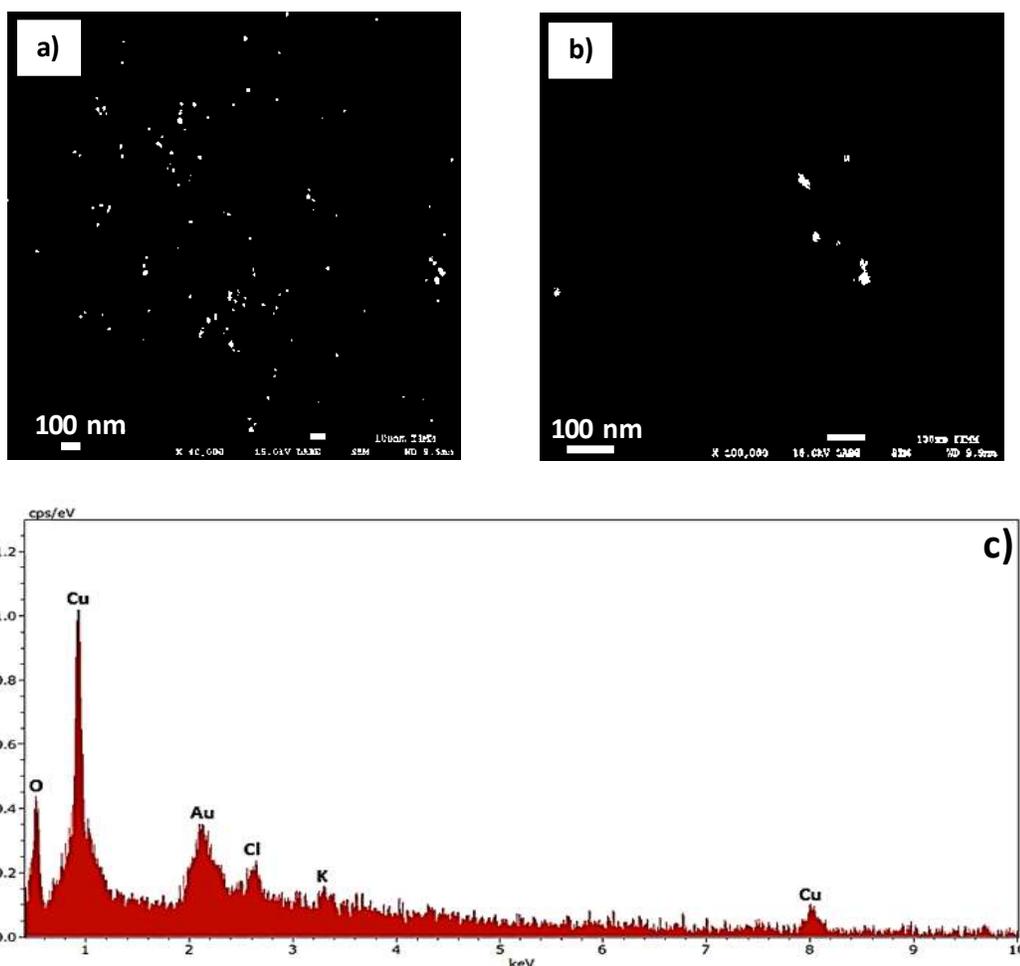


Figura 5.11: Imágenes de MEB a: 40,000 ampliaciones (a), 100,000 ampliaciones (b), usando la técnica de LABE; c) Análisis EDX. Usando una concentración 0.0142 g/mL de extracto acuoso de *Tamarix gallica* y manteniendo constante en 2.5 mM la concentración de la sal precursora de HAuCl_4 .

En la imagen de MET de campo claro de la Figura 5.12 (a), se observan NpsAu con una composición de 2.5 mM, y con una composición de extracto de 0.0142 g/mL. Se obtuvieron NpsAu con un rango de tamaños entre 18.3 y 73.2 nm, siendo el tamaño promedio 55.6 nm como se observa en la Figura 5.12 (b). Se observan diversas morfologías como triángulos truncados, tetraedrales, triangulares, esféricas, hexagonales, octaédricas, pentagonales y diversos rodillos. Se puede apreciar un tamaño mayor de las NpsAu, además también se aprecia menor dispersión debido al tamaño de las nanopartículas.

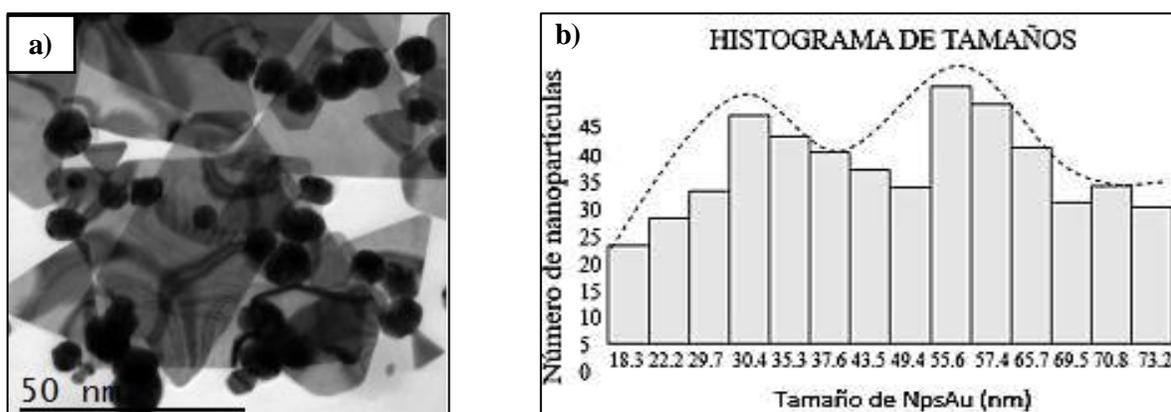


Figura 5.12: Imagen de campo claro en MET (a) e histograma de tamaños (b). Usando una concentración 0.0142 g/mL de extracto acuoso de *Tamarix gallica* y manteniendo constante en 2.5 mM la concentración de la sal precursora de HAuCl_4 .

Otros autores [73-77], han obtenido resultados similares de morfología y tamaños a los mostrados en la figura anterior, empleando como agentes reductores y estabilizantes extractos de otras plantas diferentes a *Tamarix gallica* para la obtención de NpsAu. Ellos indican que, debido a las diferentes sustancias y compuestos presentes en el extracto, tales como polifenoles, taninos y flavonoides, se promueven diferencias en la unión de cada una de las biomoléculas diferentes con la superficie de las nanopartículas de oro. Una unión más débil de estas sustancias promueve un crecimiento isotrópico de los nanocristales y, por lo tanto, la formación de nanopartículas con morfología diferente, a que si la unión es un poco más fuerte. Lo anterior es directamente función de la concentración del extracto, debido a que cuando es mayor se obtuvieron nanopartículas de mayor tamaño y predominantemente con morfología triangular. Kumar y col., [76] indican que

cuando hay un exceso de extracto, las biomoléculas actúan como agentes de formación de morfologías triangulares o hexagonales en lugar de la formación de nanopartículas esféricas. En cambio, Khalil y col., [74] mencionan que bajas cantidades del extracto pueden reducir a los iones cloroaurato, pero no protegen la mayoría de las nanopartículas cuasi-esféricas debido a la deficiencia de las biomoléculas para evitar la agregación de las nanopartículas.

De igual forma, observamos en las imágenes de HRTEM de la Figura 5.13 defectos de maclado usando una concentración de 0.0142 g/mL de extracto, estos fenómenos son atribuibles al crecimiento rápido de las nanopartículas por medio de un crecimiento multicapa. Esto también se ha mencionado por otros autores [73-75], que indican formación de morfologías triangulares como efecto de la concentración del extracto.

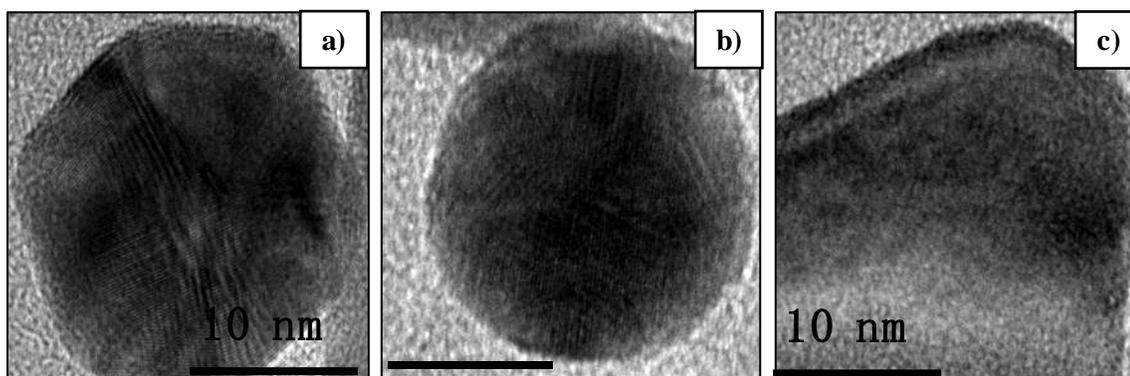


Figura 5.13: Imágenes de alta resolución en MET (a, b y c). Usando una concentración 0.0142 g/mL de extracto acuoso de *Tamarix gallica* y manteniendo constante en 2.5 mM la concentración de la sal precursora de HAuCl_4 .

De igual forma, se muestra una imagen de la Transformada Rápida de Fourier (FFT) en la Figura 5.14 aplicada a la imagen digital de alta resolución, obtenida con el microscopio electrónico de transmisión.

Para poder indexar los planos requerimos el uso de la tarjeta archivada de rayos X correspondiente al oro, con número 96-901-1613 del software MATCH 2.0 de Crystal Impact, para usar después el software de Digital Micrograph que contiene la FFT. Se encontró que la distancia interplanar era de 2.351 Å correspondiente al plano (111) del oro, y se investigó que

difiere de la distancia interplanar del KCl de 3.2462 Å correspondiente al plano (111), de la distancia de 2.224 Å que corresponde al plano (220), y de la distancia de 1.8164 Å que corresponde al plano (222), obteniéndose esta información de la tarjeta 96-100-0051 del software MATCH. Se investigó además que las NpsAu poseen un grupo de simetría Fm3m (JCPDS-ICDD 4-784).

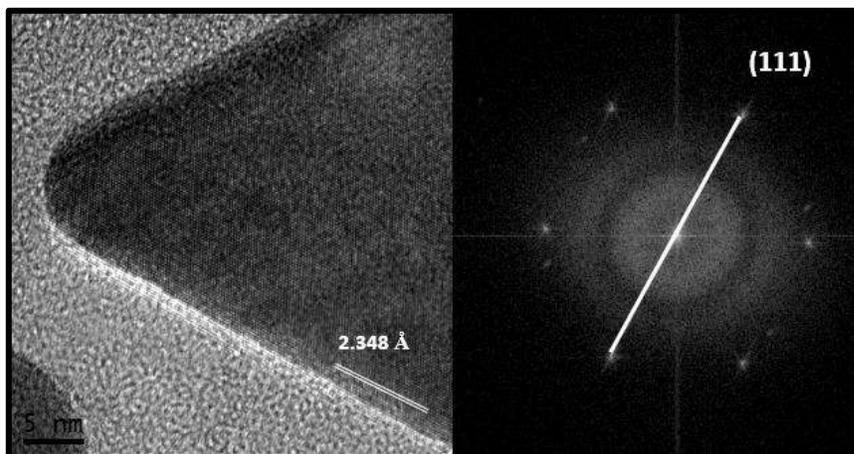


Figura 5.14: Imagen de alta resolución en MET (a); imagen de FFT (b). Usando una concentración de 0.007 g/mL de extracto acuoso de *Tamarix gallica* y manteniendo constante la concentración en 2.5 mM de la sal precursora de HAuCl_4 .

A su vez, también difiere de la distancia interplanar de 3.2573 Å correspondiente al plano (111) del NaCl, de 2.8208 Å que corresponde al plano (200) y de 1.9946 Å que es correspondiente al plano (220), los datos anteriores se obtuvieron de la tarjeta 96-900-0630 de la base de datos del software MATCH 2.0. Por lo anterior, podemos afirmar que las nanopartículas triangulares y hexagonales presentadas anteriormente son de oro y no son nanocristales de KCl ó NaCl.

5.5 Efecto de la concentración de la sal precursora de HAuCl_4

En la Figura 5.15 se observan los espectros de UV-Vis variando la concentración de la sal precursora de ácido tetracloroaurico (HAuCl_4), manteniendo constante en 0.0085 g/mL la concentración del extracto acuoso de hojas y tallo de la planta *Tamarix gallica*. En las curvas se

presenta la absorción característica de la resonancia del plasmón superficial (SPR) de las nanopartículas de oro (NpsAu), alrededor de los 530 nm.

En dicha figura, también se observa que a medida que se incrementa la concentración de la sal precursora, se incrementa el pico de absorción de SPR, lo que indica un aumento en la cantidad de NpsAu obtenida, lo que se encuentra de acuerdo a la síntesis realizada por reducción química convencional. En la misma medida, la banda de absorción de SPR presenta un corrimiento hacia el rojo, acompañado del ensanchamiento de los picos manifestándose a partir de 3.20 mM, lo que se atribuye al aumento del tamaño promedio de nanopartícula, así como, al incremento de la distribución de tamaños, respectivamente.

La mejor forma de la curva de UV-Vis se obtiene empleando una concentración de 2.50 mM, dado que el pico presenta casi la misma distribución de tamaños, un tamaño promedio de nanopartícula menor y una buena densidad de nanopartículas.

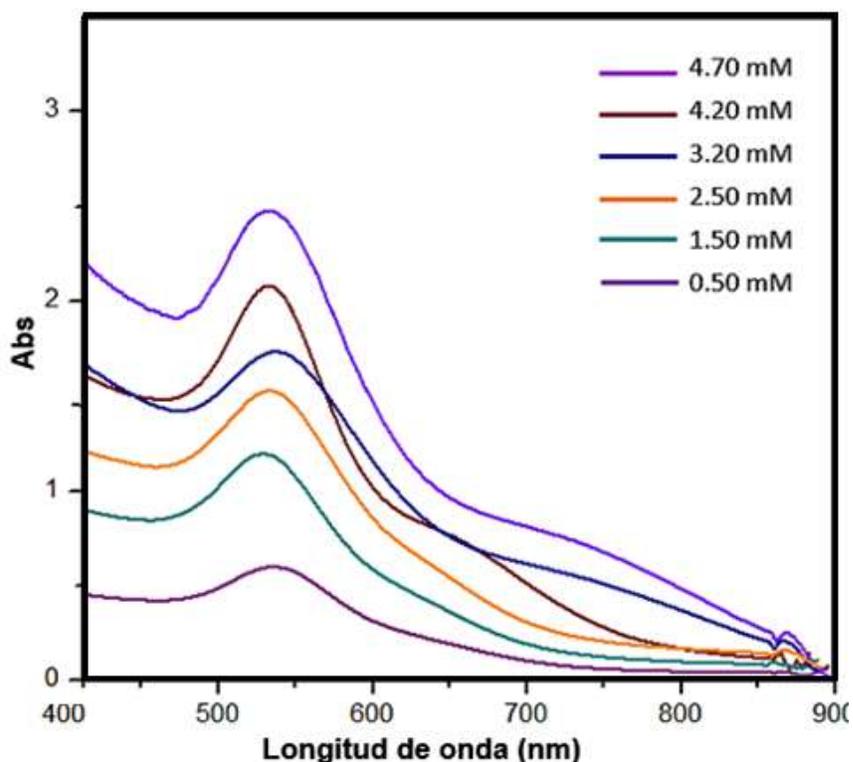


Figura 5.15: Espectros de UV-Vis en función de la concentración de sal precursora (0.50 mM – 4.70 mM) usando una concentración constante 0.0085 g/mL de extracto de *Tamarix gallica* obtenidos a 60 min.

Se observa que las curvas correspondientes a partir de 4.2 mM, presentan un semiancho del pico mayor con respecto a las demás, lo que indica mayores distribuciones de tamaño, además, presentan un segundo pico alrededor de los 680 nm, correspondiente a morfologías secundarias.

En la Figura 5.16 se confirma de las imágenes de MEB, que usando una concentración constante de extracto acuoso de *Tamarix gallica* de 0.0085 g/mL, y 1.5 mM de concentración de sal precursora, se obtienen NpsAu pequeñas y dispersas. Lo anterior es debido a que, al usar una concentración baja de la sal precursora se agota más rápido, existiendo una formación de núcleos más explosiva.

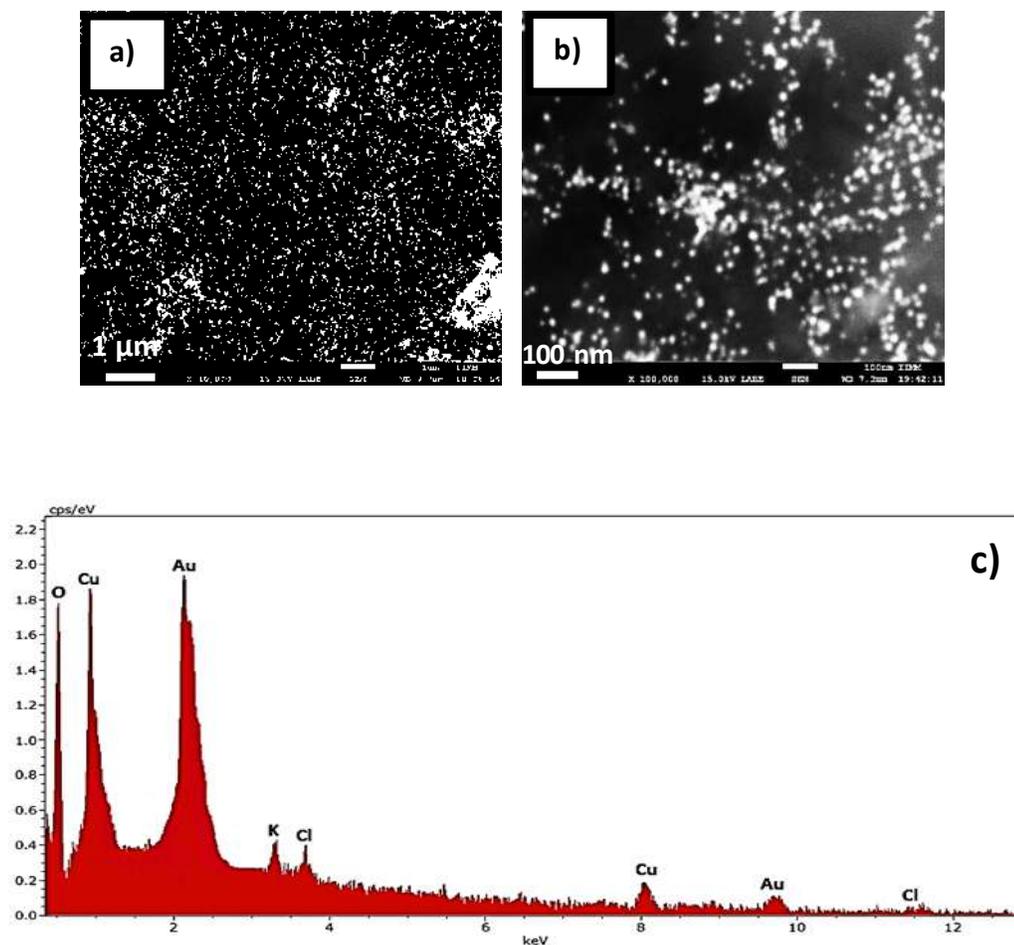


Figura 5.16: Imágenes de MEB a: 10,000 ampliaciones (a), 100, 000 ampliaciones (b); usando la técnica de LABE; c) Análisis EDX., usando una concentración constante de extracto acuoso de *Tamarix gallica* de 0.0085 g/mL, y una concentración de sal precursora de 1.5 mM.

En la Figura 5.17 se observan las imágenes de MEB de una solución coloidal que tenía una concentración de 3.2 mM de HAuCl_4 , y una concentración de extracto de 0.0085 g/mL.

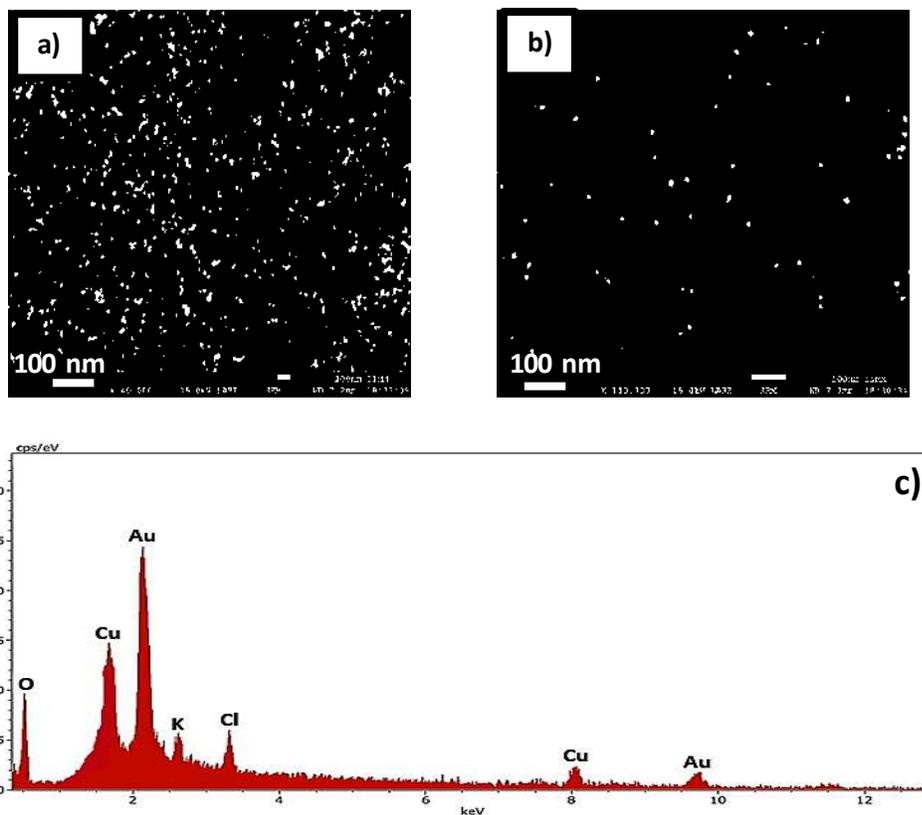


Figura 5.17: Imágenes de MEB a: 40,000 ampliaciones (a), 100,000 ampliaciones (b) usando la técnica de LBE; c) Análisis EDX.

De la misma forma, en la imagen de MET de campo claro de la Figura 5.18 (a), se observaron NpsAu con un tamaño entre 10.5 y 31.9 nm. La muestra presentó en su totalidad nanopartículas de morfología esférica y tamaño promedio de 23.5 nm, como se observa en el histograma de dicha figura, y a su vez, se muestra un gráfico de morfologías, donde se contabilizó el porcentaje de cada una observada, siendo la mayoría de morfología hexagonal (19 %), octaedral (17%), pentagonal (16%), esférica (15%), tetraedral (13%), triangular (11 %), triangular truncada (8 %) y rodillos (1%).

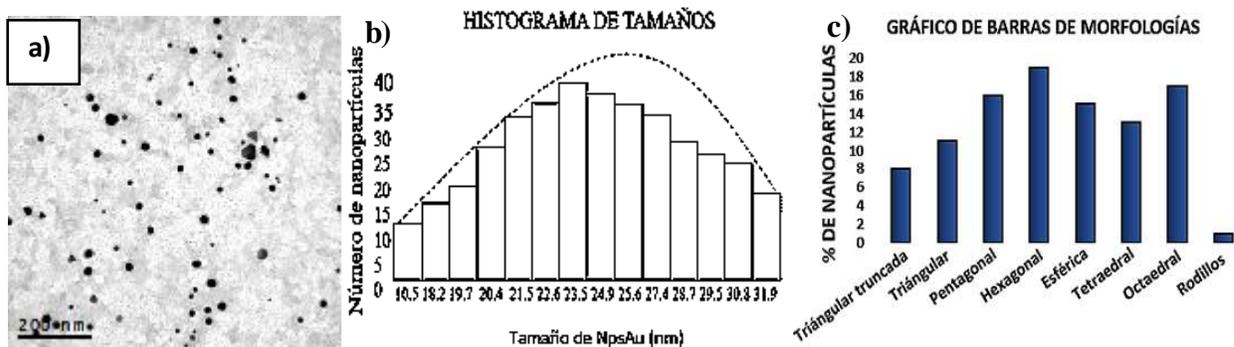


Figura 5.18: Imagen de campo claro en MET (a); histograma de tamaños (b); gráfico de morfologías (c). Usando una concentración de 3.2 mM de HAuCl_4 , y una concentración de extracto de 0.0085 g/mL.

En la Figura 5.19 se observan imágenes de HRTEM dónde apreciamos nanopartículas de aproximadamente 18 nm. Se observan defectos de maclado y facetas truncadas.

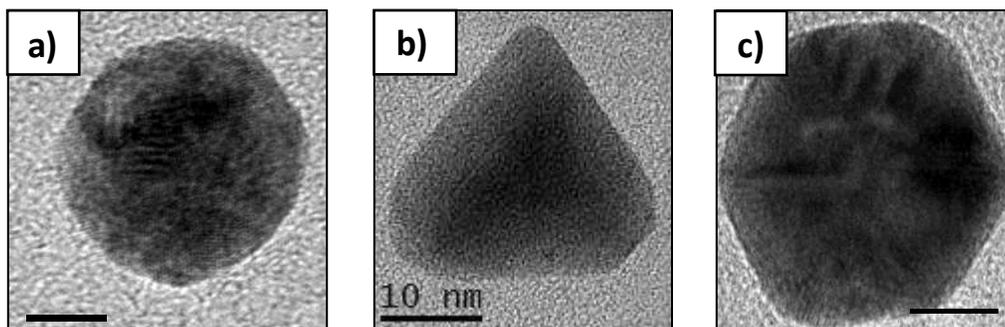


Figura 5.19: Imágenes de alta resolución en MET (a, b y c). Usando una concentración de 3.2 mM de HAuCl_4 , y una concentración de extracto de 0.0085 g/mL.

En la Figura 5.20 se observan las imágenes de MEB de una solución coloidal que tiene una de HAuCl_4 de 4.2 mM, y se usó una concentración de extracto de 0.0085 g/mL. Se observa un mayor tamaño de las NpsAu con respecto a la concentración de 3.2 mM de la sal precursora, así mismo se encuentran menos dispersas.

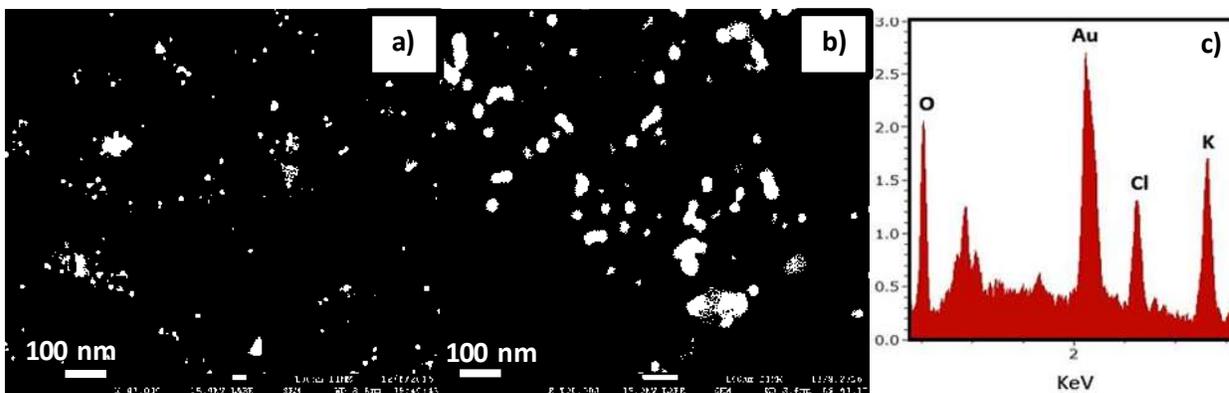


Figura 5.20: Imágenes de MEB a: 40,000 ampliificaciones (a) y 100,000 ampliificaciones (b), usando la técnica de LABE; c) Análisis EDX.

Así mismo en la imagen de MET de campo claro de la Figura 5.21 (a), se observaron NpsAu con un tamaño entre 18.9 y 72.3 nm, siendo la tendencia bimodal con un tamaño promedio de 46.1 nm.

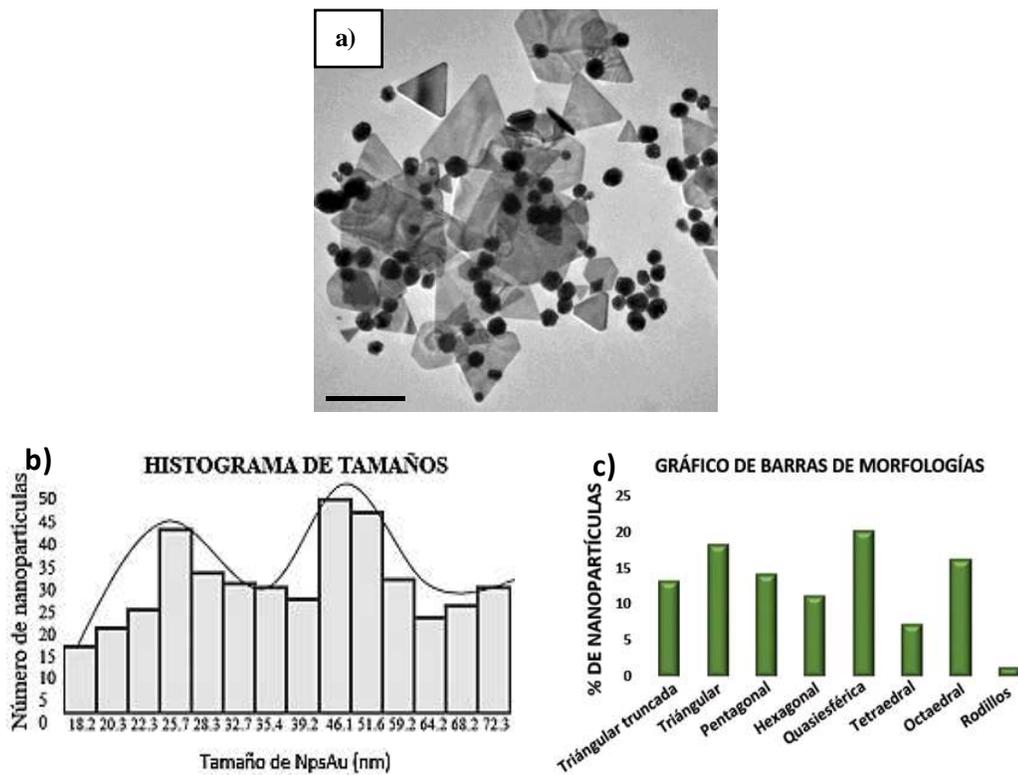


Figura 5.21: Imagen de campo claro en MET (a); histograma de tamaños (b); gráfico de morfologías (c). Usando una concentración de HAuCl_4 de 4.2 mM, y una concentración de extracto de 0.0085 g/mL.

Se contabilizó el porcentaje de cada morfología: quasisférica o múltiple macla (20 %), triangular (18%), octaedral (16%), pentagonal (14%), triangular truncada (13%), hexagonal (11 %), tetraedral (7%) y alargada (1%).

En la Figura 5.22, se observan las imágenes de MEB de una solución coloidal que tiene una concentración de 4.7 mM de HAuCl_4 , y se usó una concentración de extracto de 0.0085 g/mL.

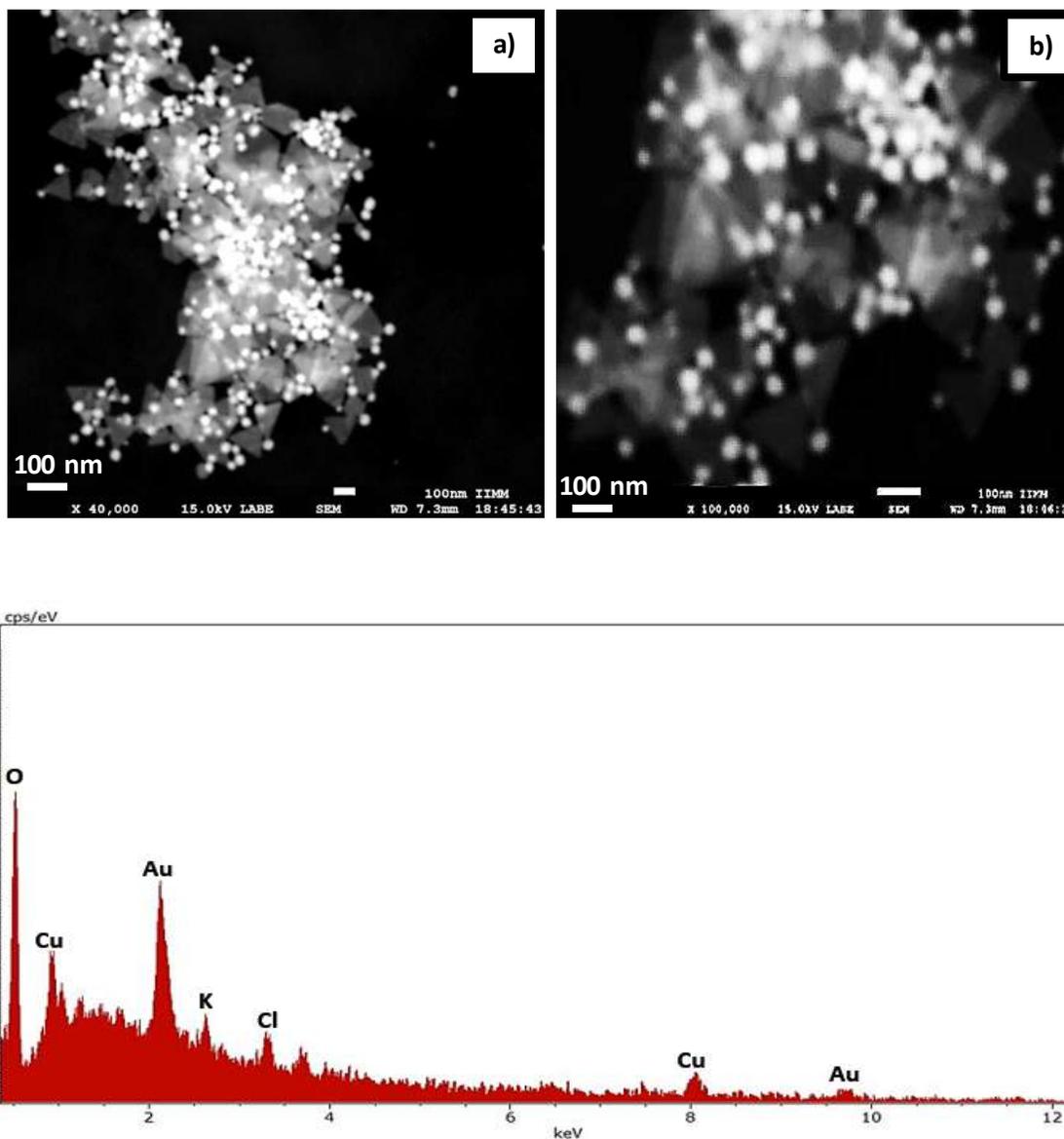


Figura 5.22: Imágenes de MEB a: 40,000 ampliificaciones (a), 100,000 ampliificaciones (b); Análisis EDX (c).

Complementariamente, se muestra una imagen de MET de campo claro en la Figura 5.23 (a), correspondiente a la muestra que tenía una concentración de 4.7 mM de HAuCl_4 , y una concentración de *Tamarix gallica* de 0.0085 g/mL. Se observan NpsAu con un tamaño entre 16.2 y 77.8 nm como se observa en la Figura 5.23 (b). Se contabilizó el porcentaje de cada morfología observada, dando los siguientes resultados: quasiesférica (21 %), triangular (18%), octaedral (16%), pentagonal (13%), triangular truncada (12%), hexagonal (10 %), tetraedral (6%) y alargada (4%) y este gráfico de morfologías se observa en la Figura 5.28 (c).

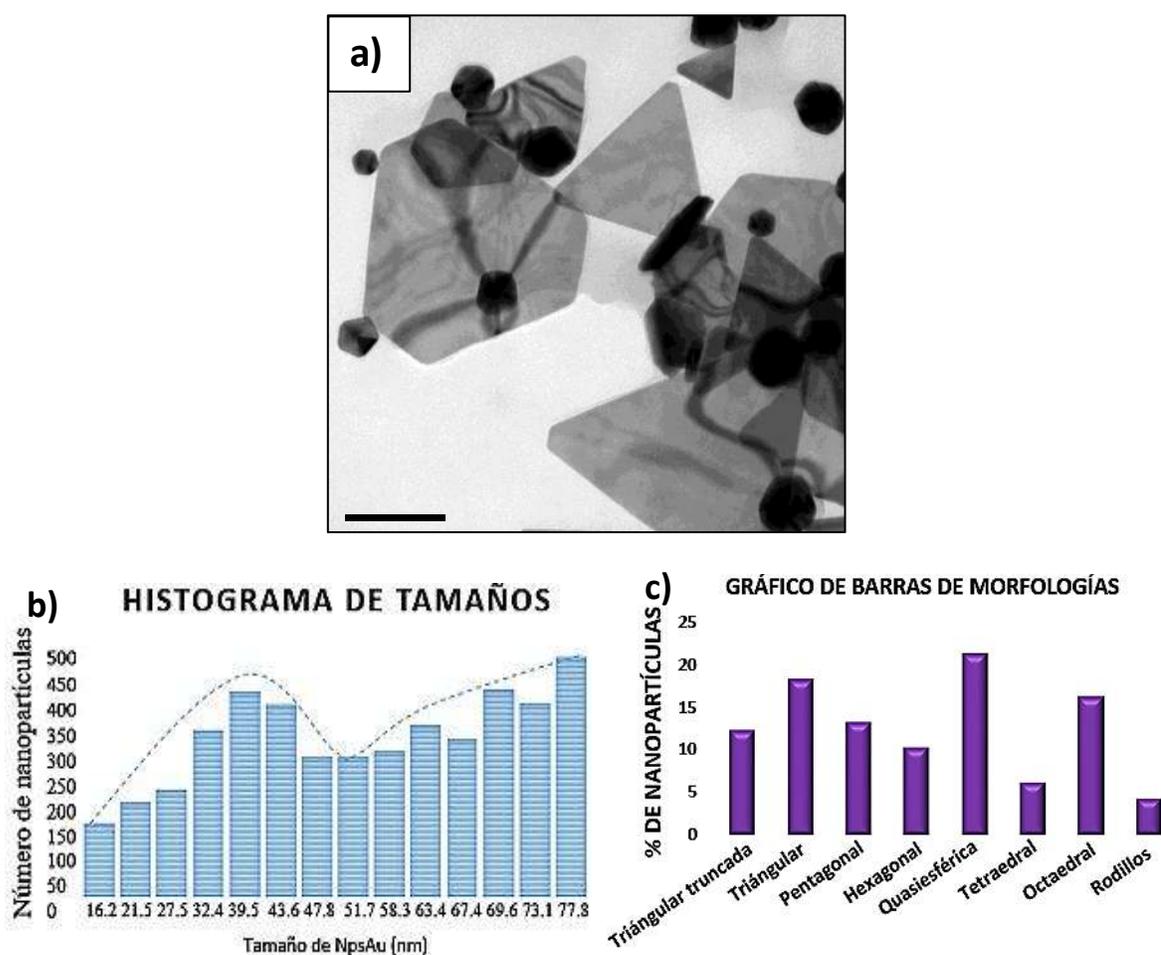


Figura 5.23: Imagen de campo claro en TEM (a); histograma de tamaños (b); gráfico de morfologías (c).

En la Figura 5.24, se observan imágenes de HRTEM dónde se aprecian nanopartículas de aproximadamente 45 nm, que presentaron un crecimiento polinuclear.

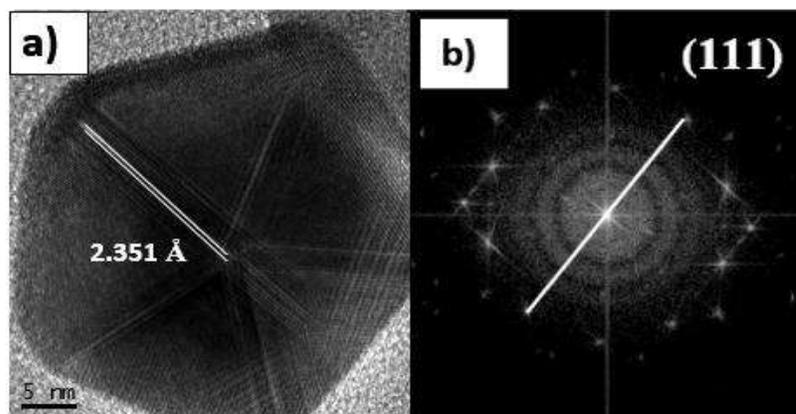


Figura 5.24: Imagen de alta resolución en TEM (a); imagen de FFT (b). Usando una concentración de 4.7 mM de HAuCl_4 y una concentración de *Tamarix gallica* de 0.0085 g/mL.

Se encontró por medio de la FFT que las distancias interplanares fueron de 2.351 Å correspondiente a los planos (111) del oro de la estructura *fcc* del oro. Los datos anteriores se obtuvieron de usar la tarjeta con número 96-901-1613, del software MATCH 2.0 de Crystal Impact, para posteriormente obtener la imagen FFT empleando el software de Digital Micrograph. Nuevamente las distancias interplanares que se obtuvieron, difieren de las correspondientes a la estructura *fcc* del KCl, cuyas distancias interplanares y planos son los siguientes: 3.2462 Å (111), 2.224 Å (220) y 1.8164 Å (222). La información anterior se obtuvo de la tarjeta 96-100-0051 del software MATCH.

A su vez, las distancias interplanares que se obtuvieron también difieren de las que presenta la estructura *fcc* del NaCl, cuyas distancias interplanares y planos son los siguientes: 3.2573 Å (111), 2.8208 Å (200) y 1.9846 Å (220). Los datos anteriores se obtuvieron de la tarjeta 96-900-0630 de la base de datos del software MATCH 2.0. Nuevamente se afirma que las nanopartículas triangulares y hexagonales presentadas anteriormente son de oro y no son nanocristales de KCl ó NaCl.

En cuanto a la estructura de la nanopartícula resulta muy interesante, ya que posee 5 maclas, siendo del tipo decaedral, este tipo de nanopartículas son consideradas como un conjunto de 5 nanocristales tetraédricos compartiendo un lado entre sí [88]. Cada tetraedro está separado de sus dos vecinos por los límites gemelos en los planos {111} de la estructura *fcc* del oro. Puesto que el ángulo teórico entre dos planos {111} de un tetraedro es 70.53° , cinco tetraedros unidos con

planos gemelos {111} dejarán una brecha de 7.35° . Por lo tanto, después de unir los tetraedros, se desarrollan grandes tensiones elásticas. Este campo de tensión puede liberado por la formación de dislocaciones. Se ha revelado también, que este mecanismo de crecimiento puede dar lugar a partículas de icosaedros que comprenden veinte tetraedros [88 y 89].

Por otra parte, otros autores [48 y 73] mencionan que obtuvieron formación de nanopartículas metálicas de oro con morfología triangular empleando diferentes extractos acuosos de plantas. El monitoreo de la formación de nanotriángulos de oro en función la concentración de extracto acuoso de *Tamarix gallica* y sal precursora (HAuCl_4) se llevó a cabo mediante MEB.

En los resultados anteriores se observa que al incrementar las relaciones extracto/sal y sal/extracto, se obtenía una mayor cantidad de nanopartículas con múltiple macla (mtp) y, por ende, mayor formación de morfologías diferentes siendo más evidente la formación de nanotriángulos.

En los siguientes análisis se observa que la formación de nanotriángulos se ve más afectada al aumentar la relación extracto/sal, y se atribuye que la rapidez de la reacción y el efecto de dirección de la forma de los constituyentes del extracto son responsables de la formación de nanopartículas de morfología triangular.

Sin embargo, debe tenerse en cuenta que las formaciones de tales morfologías dependen de la fuerza impulsora de la reacción, que es consecuencia como se demostró en este trabajo, de la concentración del extracto y la concentración de la sal precursora, porque influyen en la velocidad de la reacción.

Así mismo en la Figura 5.25 se observa un mapeo químico de la muestra que presentó concentración de 4.7 mM de HAuCl_4 y una concentración de *Tamarix gallica* de 0.0085 g/mL, dónde observamos presencia de nanopartículas de oro morfología triangular, el contraste en rojo corresponde a las NpsAu, en verde corresponde al cloro y en azul corresponde al elemento potasio.

Analizando las imágenes, se puede concluir que hay nula interacción del potasio y cloro con las nanopartículas de oro, siendo evidente que presentan como sub-productos de la biosíntesis en la suspensión coloidal.

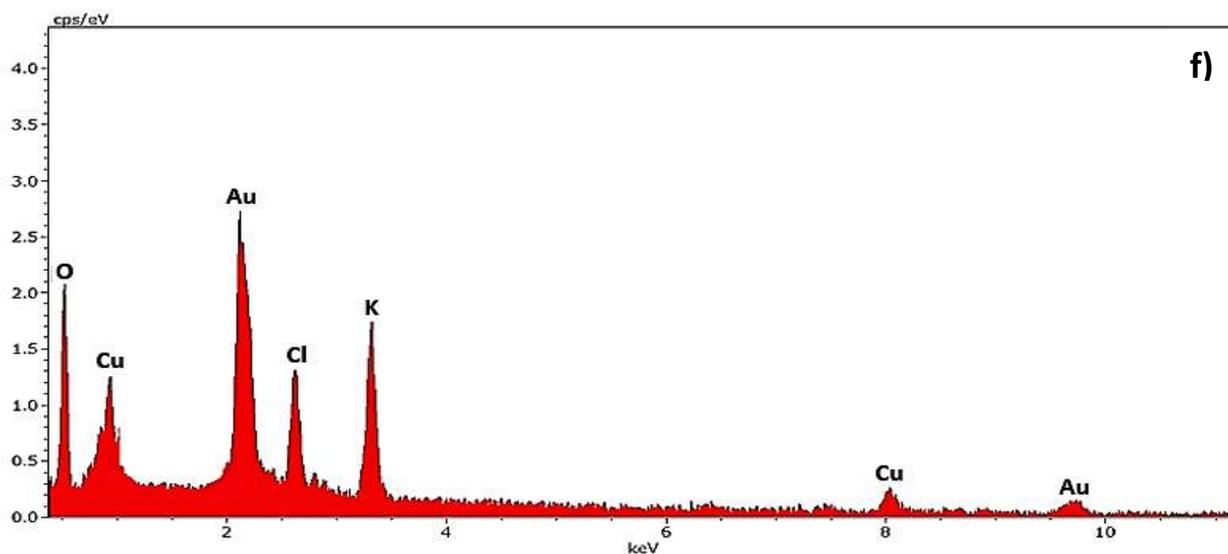
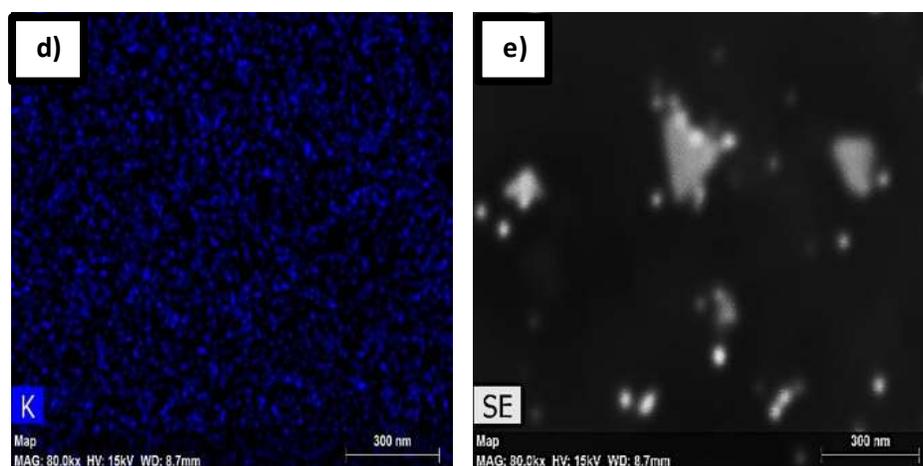
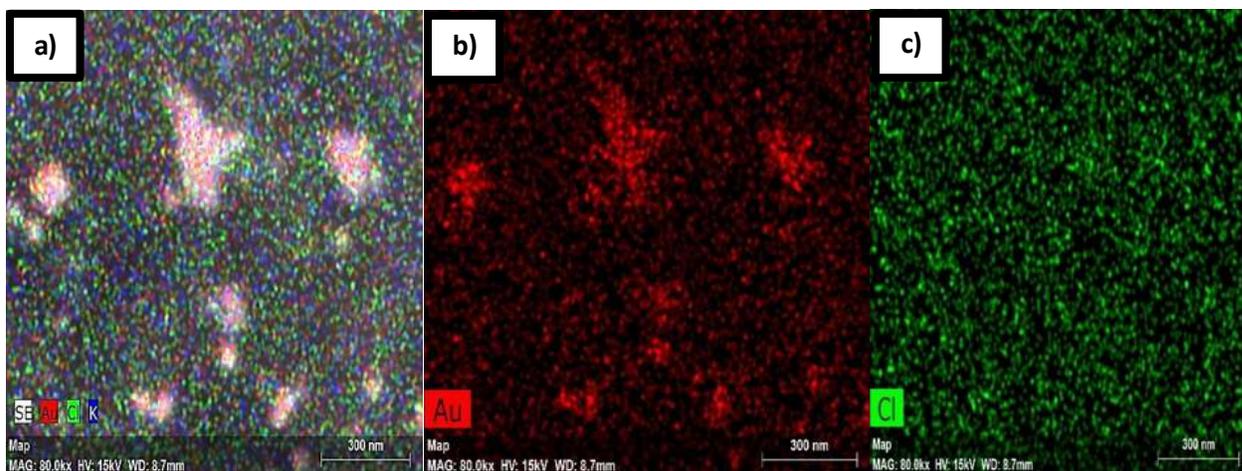


Figura 5.25: Mapeo químico elemental de Au, Cl y K (a); de Au (b); de Cl (c); de K (d); SE (e); Análisis EDX (f). Usando una suspensión coloidal con concentración de 4.7 mM de HAuCl_4 y una concentración de *Tamarix gallica* de 0.0085 g/mL.

En el análisis por difracción de rayos X de la muestra que presentó una concentración de 2.5 mM de HAuCl_4 , así como una concentración de 0.0085 g/mL de extracto acuoso de *Tamarix Gallica* en un rango de $30\text{-}80^\circ$ en la Figura 5.26, se obtuvieron las siguientes reflexiones y planos característicos del oro: 38.12° (111), 44.14° (200), 64.78° (220), 77.60° (311) cuya estructura es cúbica centrada en las caras (*fcc*). El pico ubicado en 2θ igual a 38.12° corresponde al pico 100%. También se obtuvieron reflexiones de una estructura *fcc* del cloruro de sodio (NaCl) ubicadas en: 32.5° , 50.3° , 61.1° , 77.2° y 86.1° . Además, se encontraron cristales de KCl con estructura *fcc* en 26.1° , 40.08° , 66.1° , 76.3° . Esto se puede explicar dado que la sal precursora de HAuCl_4 , contiene cloro además de que la planta de *Tamarix gallica* es de naturaleza halófila que contiene sales, así como iones potasio y sodio, ya que la planta puede resistir al estrés abiótico.

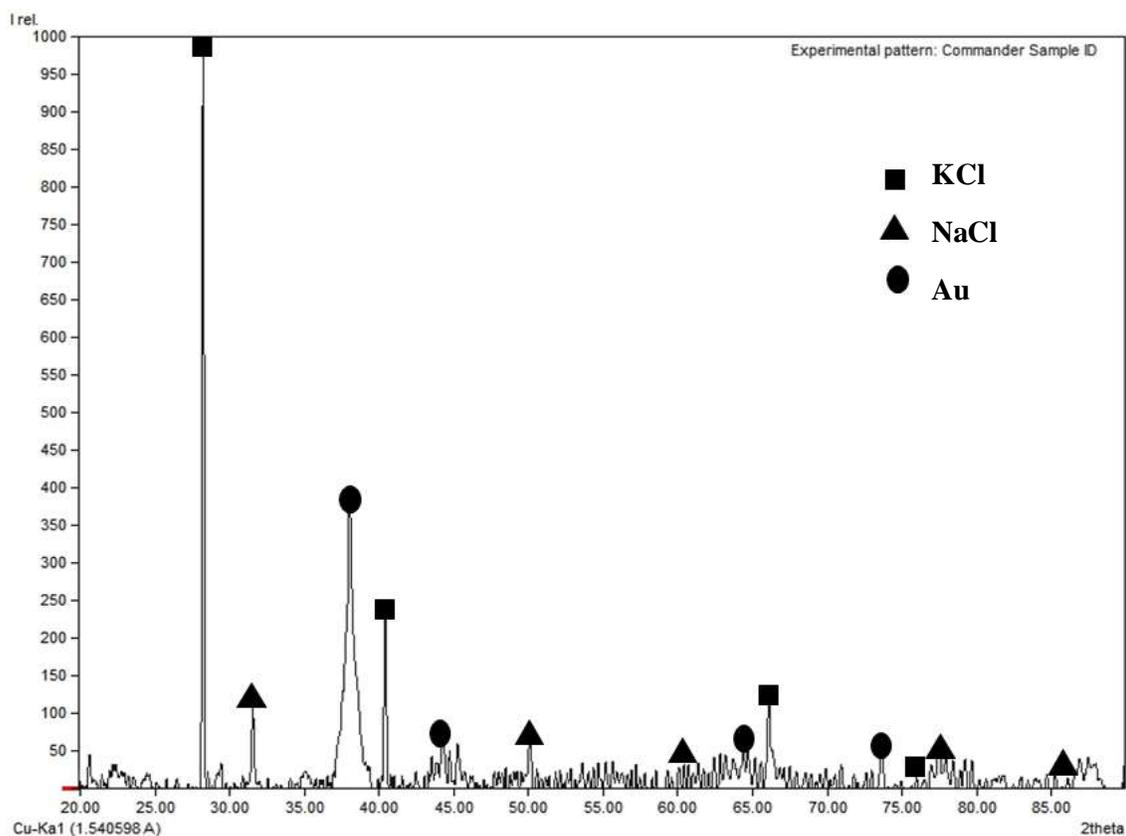


Figura 5.26: Patrón de Difracción de Rayos X que muestra las reflexiones características de la estructura *fcc* del oro.

Para poder indexar los planos requerimos el uso de las tarjetas archivadas de rayos X correspondiente al oro con número 96-901-1613; al KCl con número 96-100-0051 y del NaCl con número 96-900-0630 de la base de datos del software MATCH 2.0 de Crystal Impact.

Se observa que los picos correspondientes al oro son picos anchos y pequeños, recordando que la relación del ancho y altura media del pico da información sobre el tamaño de cristal, esto indica que el ancho del pico es inversamente proporcional al tamaño del cristal. En el difractograma si comparamos los picos correspondientes a los nanocristales de oro con los picos obtenidos de cristales de KCl y NaCl, se observa que la anchura del pico es relativamente nula, por lo que para los cristales de ambas sales (NaCl y KCl) la $FWHM = B_i$.

Dónde: $FWHM =$ Ancho en relación a la altura media;

$B_i =$ Ancho instrumental del equipo de DRX $\sim 0.001^\circ$

Lo anterior indica que los cristales de KCl y NaCl están por lo tanto fuera del rango nanométrico, es decir, los tamaños de los cristales son mayores a 100 nm, y en ninguna de las imágenes de alta resolución se presentaron cristales de tales tamaños.

Es importante recalcar que la presencia de estas sales (NaCl y KCl), son una consecuencia directa del secado de las muestras, por lo que no tienen ninguna influencia en la química de la reacción de la reducción de los iones de interés. Además, al ser ambas sales solubles en agua, no existen en la suspensión coloidal como cristales.

A su vez, por medio de la ecuación de Debye-Scherrer (1) se determinó el tamaño del cristal de oro:

$$d = \frac{0.9\lambda}{\beta(^{\circ})\cos\theta} \quad (2)$$

Dónde: $\theta =$ Ángulo de Bragg $= 38.7^\circ$;

$d =$ Tamaño de cristal;

$\lambda =$ Longitud de onda de rayos X $= 1.54 \text{ \AA}$;

Factor de forma $= 0.9$;

$\beta = \text{FWHM} = \text{Ancho en relación a la altura media} = 0.521 \text{ rad};$

$\beta (^{\circ}) = [0.521(2) (3.1416)]/360 = 0.00909^{\circ}$

Sustituyendo los datos anteriores en (2):

$$d = \frac{0.9(1.54 \text{ \AA})}{(0.00909^{\circ})\text{Cos}(38.7)} = 203.987 \text{ \AA} = 20.3987 \text{ nm}$$

Se observa que el resultado casi concuerda con el tamaño promedio de 18.2 nm para la misma muestra obtenido mediante MET.

De igual manera en la Figura 5.27 se presenta el patrón de difracción de electrones de área selecta (SAED) en MET, de naturaleza policristalina, obtenido de la misma muestra empleada en el análisis por DRX confirmando los planos característicos de la estructura *fcc* del oro.

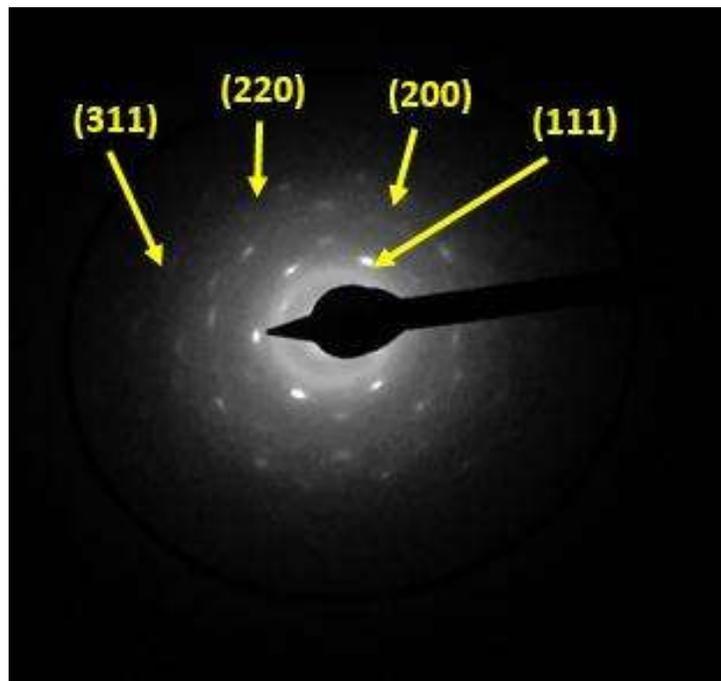


Figura 5.27: Patrón de Difracción de electrones que muestra las reflexiones características de la estructura *fcc* del oro.

Así mismo, en la Figura 5.28 mediante espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier, se obtuvo información referente a los grupos funcionales que componen el extracto de *Tamarix gallica*, cuya muestra presentó una concentración de 0.0085 g/mL antes y después de formar la solución coloidal con una concentración de 2.5 mM de H_{Au}Cl₄.

El objetivo de presentar ambos espectros FTIR, es para poder observar con más facilidad los cambios en las bandas antes y después de llevar a cabo la síntesis de NpsAu.

En tal figura se observa una banda intensa de 3700 cm⁻¹ a 3100 cm⁻¹ correspondiente a las vibraciones del grupo funcional -OH del agua, se observa que después de llevar a cabo las reacciones la banda disminuye considerablemente, lo que nos indicaría que posiblemente de todas las sustancias presentes en el extracto, los encargados de llevar a cabo la reducción de la valencia en los iones de oro son los polifenoles.

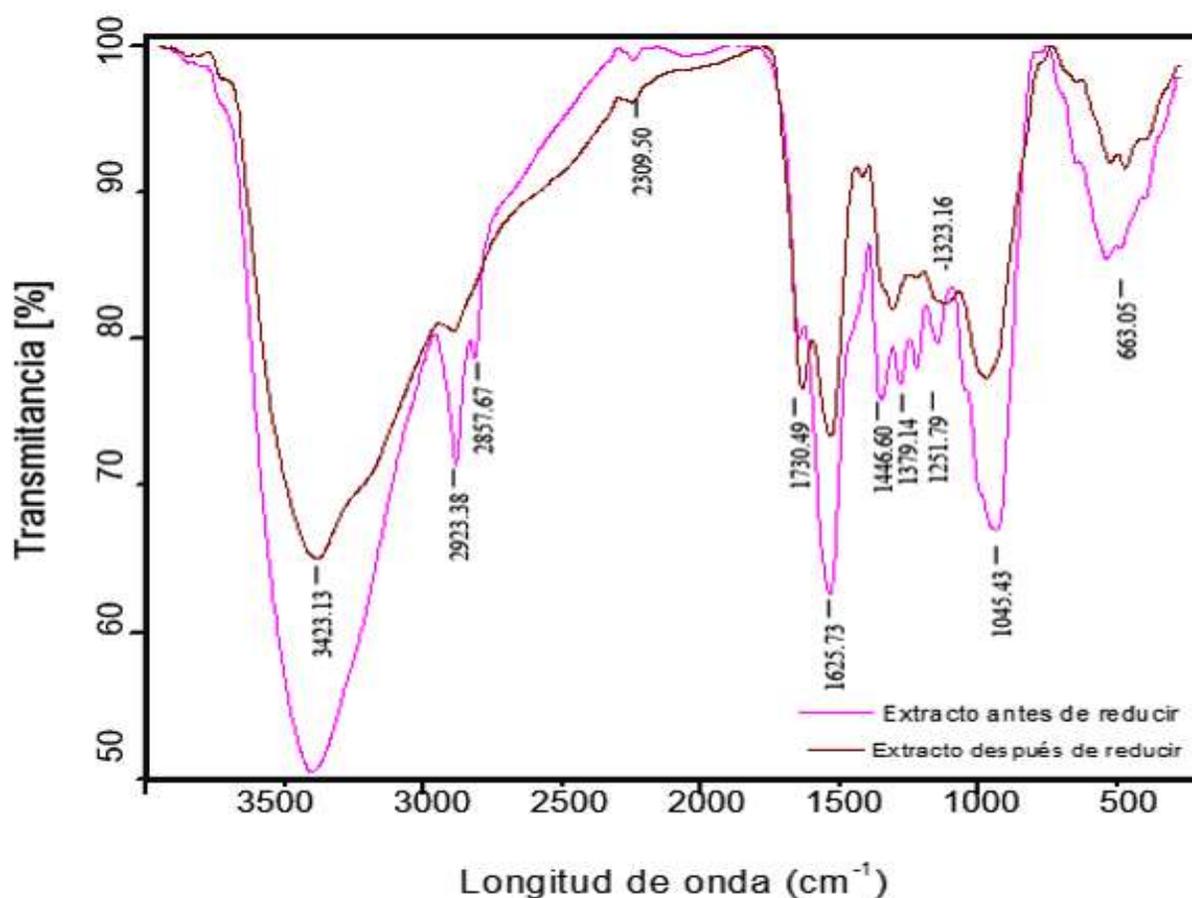


Figura 5.28: Espectro FTIR del extracto de *Tamarix Gallica* antes y después de la formación de NpsAu.

Existe a su vez, una banda ubicada a 2923.38 cm^{-1} que indica la presencia del enlace C-H de los alcanos, se observa que nuevamente tal banda disminuye considerablemente, lo que indicaría que posiblemente estas sustancias al ser químicamente compuestas por largas cadenas de hidrocarburos, las responsables de la estabilización de las nanopartículas. Es interesante observar la banda alrededor de 2857.67 cm^{-1} , ya que después de reducir desaparece y esta banda indica la vibración del enlace $-\text{CH}_2-$, posiblemente este grupo funcional es parte de las moléculas encargadas de estabilizar a las nanopartículas.

La banda que aparece en 2309.5 cm^{-1} pertenece a enlaces de tipo HI y no presenta cambios significativos antes y después de biosintetizar a las NpsAu. Posteriormente, se encuentra una banda intensa alrededor de 1625.73 cm^{-1} correspondiente a los enlaces C=N, y, la banda a 1446.6 cm^{-1} corresponde a enlace del tipo amino $-\text{NH}_2-$, ambas bandas nuevamente disminuyen considerablemente después de llevar a cabo las reacciones, la información que tenemos de estos grupos funcionales es que contienen enlaces insaturados, lo que posiblemente hacen que actúen como donadores de electrones y como agentes reductores de los iones metálicos de oro.

Se observa la presencia de una banda poco intensa en 1379.14 cm^{-1} correspondiente al ácido clorogénico del extracto de taray. Por otra parte, enlaces C=O se identificaron en 1045.43 cm^{-1} y pertenecen al grupo de los éteres o flavonoides presentes en el extracto, observamos nuevamente que la banda disminuye considerablemente su intensidad, debido a que este tipo de enlace nuevamente nos da información sobre donación de electrones, los flavonoides serían responsables de la reducción de los iones de oro presentes en la sal precursora.

Se demuestra además la presencia de una banda entre $730\text{-}550\text{ cm}^{-1}$ perteneciente al enlace del tipo C-Cl que comprueba la presencia de cloro en el extracto, incluso debido a la misma naturaleza halófila de la planta.

5.6 Formación de nanopartículas de paladio usando extracto de *Tamarix gallica*

Los resultados de UV-Vis que indican la reducción utilizando una solución de K_2PdCl_4 cuya concentración fue de 2.31 mM , y extracto acuoso de *Tamarix gallica* con concentración de 0.01 g/mL , se presentan en la Figura 5.29 (a), en un tiempo de 60 minutos. La curva correspondiente a la solución precursora de paladio indica la presencia de un pico de absorbancia alrededor de los

420 nm puntualizando la existencia de iones de Pd (II) [83]. La curva correspondiente al extracto presenta tres picos de absorción a 238, 322 y 440 nm correspondientes a sustancias cromóforas y fitoquímicas como el ácido tánico [28], ácido clorogénico [29] y crocetina [30], respectivamente. Estos compuestos son antioxidantes [30-32] y contienen grupos carbonilo, carboxilo e hidroxilo. Una vez llevada a cabo la biosíntesis, el color de la solución cambió gradualmente del marrón claro a una tonalidad más oscura (Figura 5.29 (b)), lo que indica la reducción del Pd^{+2} a Pd^0 , debido a la desaparición de la banda de absorción debido a los iones Pd^{+2} localizada en 440 nm [91], formándose así las nanopartículas de paladio (NpsPd), lo que confirma que el extracto acuoso de *Tamarix gallica* actúa como agente reductor y estabilizante. Otros autores [52, 53, 55, 58, 79 y 83], han comprobado la presencia de nanopartículas de paladio mediante UV-Vis, comparando el espectro de la sal precursora antes y después de agregar extracto de diversas plantas.

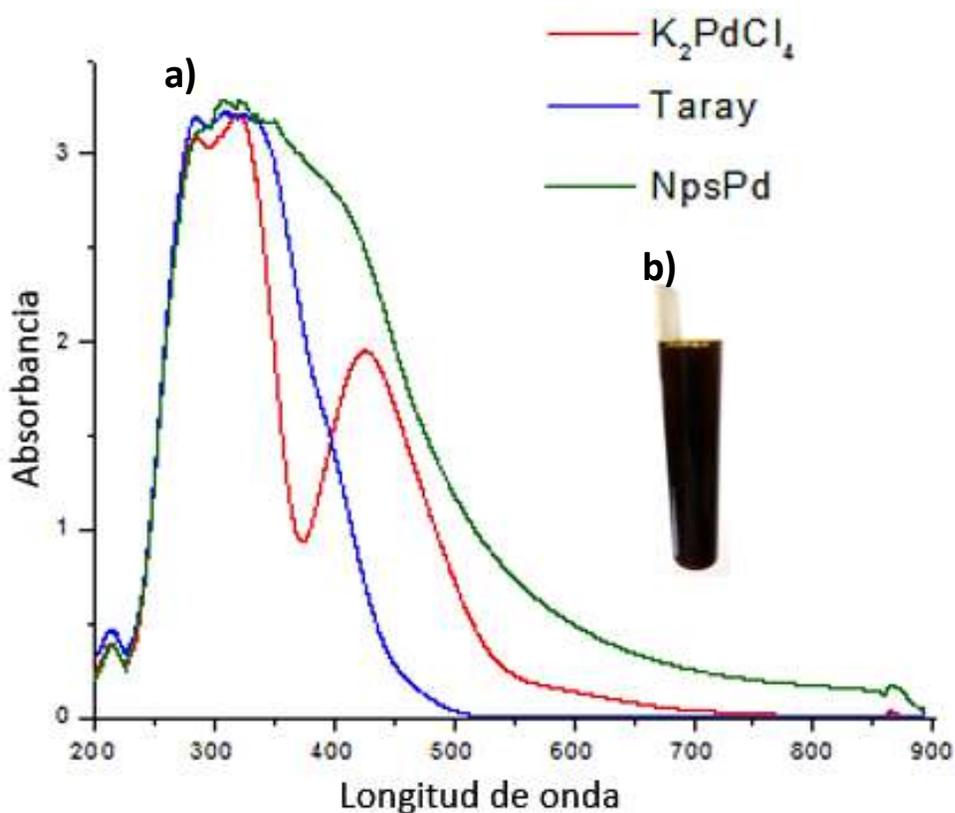


Figura 5.29: Espectros de UV-Vis del extracto acuoso de taray antes de reaccionar; Sal precursora de K_2PdCl_4 (a) y la solución coloidal de NpsPd indicando también su coloración característica (b).

5.7 Formación de las NpsPd en función del tiempo

En la Figura 5.30 se muestra cómo varía el color de la solución coloidal de NpsPd con respecto al tiempo. Esta solución presenta una concentración de 2.31 mM de K_2PdCl_4 , así como una concentración de 0.01 g/mL de extracto acuoso de *Tamarix Gallica*. Se observa que la coloración característica marrón de la solución coloidal de paladio, se presenta desde los 5 minutos de llevada a cabo la reducción.

Así mismo, se observa que, entre 5 y 10 minutos, el tono de la solución se oscurece y se intensifica a los 30 minutos siendo el color permanente de la solución coloidal de NpsPd. Estos cambios en la coloración pueden ser atribuidos al cambio de tamaño de las NpsPd, en la medida que transcurre la reacción [83], hasta que el sistema se aproxima al equilibrio.

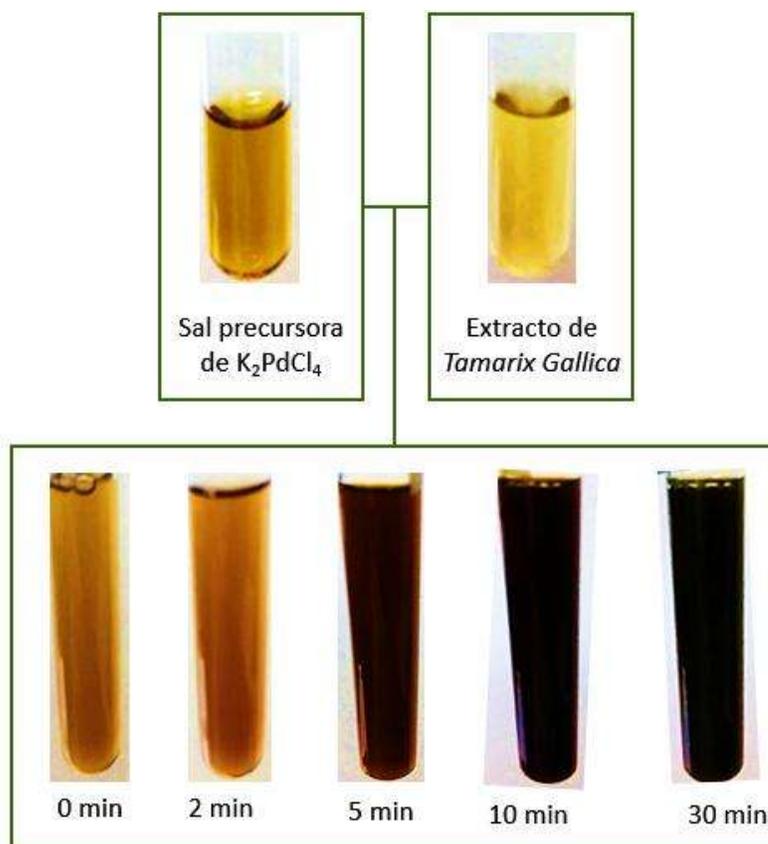


Figura 5.30: Variación de la coloración en función del tiempo de la solución de NpsPd.

Se observa que el extracto de *Tamarix gallica* ejerce un crecimiento un poco más lento en las NpsPd que empleado en la biorreducción de NpsAu, ya que a los 20 minutos en las soluciones coloidales de oro se observaba a los 20 minutos el color púrpura oscuro permanente de la solución coloidal, y en el caso de las soluciones coloidales de paladio se observa hasta los 30 minutos el color marrón oscuro que ya queda perenne en la solución de NpsPd.

Es importante señalar la rápida velocidad de biorreducción de los iones de Pd^{+2} a Pd^0 obtenida bajo el uso de *Tamarix gallica* anteriormente probada en la biorreducción de nanopartículas de plata [72]. En comparación con otros trabajos [79 y 83] también se aprecia que es una planta muy rápida y efectiva, ya que en solo 30 minutos lleva a cabo la biorreducción de NpsPd equiparándola por ejemplo con el extracto de *Evolvulus alsinoides* que requiere de calentamiento constante a 60°C y dos horas de reacción [79].

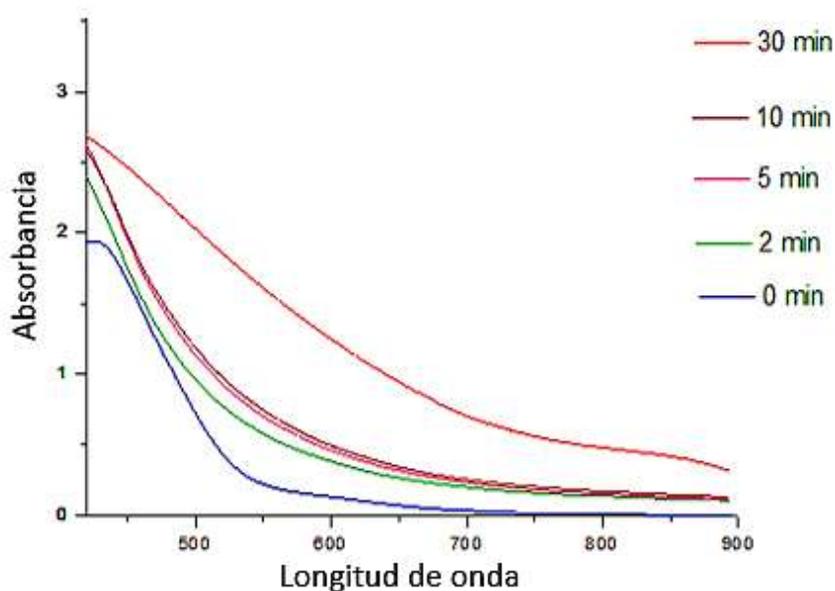


Figura 5.31: Espectros de UV-Vis de NpsPd en función del tiempo.

En la Figura 5.31 se presentan los correspondientes espectros de UV-Vis de la muestra anterior, en donde se evalúa el cambio de la coloración en función del tiempo. Se puede observar que a los 2 minutos de reacción desaparece el pico de absorción de los iones de $\text{Pd}(\text{II})$, en UV-Vis se

presentaba el pico de absorción alrededor de los 420 nm [79] y esto indica la formación de NpsPd.

En las soluciones coloidales de paladio no se presenta un pico de absorción bien definido como en las NpsAu, debido a que el efecto de la resonancia del plasmón de superficie es más definido en metales tales como el oro, plata y cobre [52, 53, 55, 58, 79]. De los espectros de UV-Vis se deduce que el aumento en la intensidad de las curvas es debido a la formación de NpsPd con respecto al tiempo.

Se observa en las curvas que a medida que transcurre el tiempo, desaparece la curva que asemeja a una asíntota inicialmente, esto indica presencia de iones de Pd(II) en la solución, a medida que transcurre la reacción desaparece la asíntota y es a los 2 minutos dónde se evidencia la formación de NpsPd en un crecimiento rápido. Se ha comentado anteriormente que la planta posee más sustancias antioxidantes que, de alguna manera, interactúan para acelerar el proceso de crecimiento, incluso a los 30 minutos comienza a aparecer una absorbancia alrededor de los 800 nm lo que indicaría formación de segundas morfologías, formación de agregados o incluso maduración de Ostwald.

5.8 Efecto de la concentración de la sal precursora de K_2PdCl_4

En la Figura 5.32, se observan los espectros de UV-Vis variando la concentración de la sal precursora de tetracloropaladato (II) de potasio ($K_2[PdCl_4]$), marca Sigma-Aldrich grado reactivo, manteniendo constante en 0.01 g/mL la concentración del extracto acuoso de hojas y tallo de la planta *Tamarix gallica*. En las curvas se presenta la absorción característica de las NpsPd alrededor de los 370–440 nm [83].

A medida que se incrementa la concentración de la sal precursora, se incrementa el pico de absorción SPR, lo que indica un aumento en la cantidad de sólidos nanométricos en la solución, en la misma medida, la banda de absorción de SPR presenta un corrimiento hacia el rojo a partir de 0.25 mM acompañado del ensanchamiento de los picos, lo que se atribuye al aumento del tamaño promedio de nanopartícula, así como al incremento de la distribución de tamaños, respectivamente. La mejor forma de la curva de UV-Vis se obtiene empleando una concentración de 3.23 mM, ya que presenta absorción alrededor de los 420 nm, indicando

formación de NpsPd y comparando con la curva de UV-Vis cuya concentración es de 3.85 mM se observa que ocurre algo interesante, ya que se presenta un pico más intenso, más ancho, pero con una absorción alrededor de los 440 nm, lo que posiblemente indica formación de morfologías secundarias o distribución bimodal.

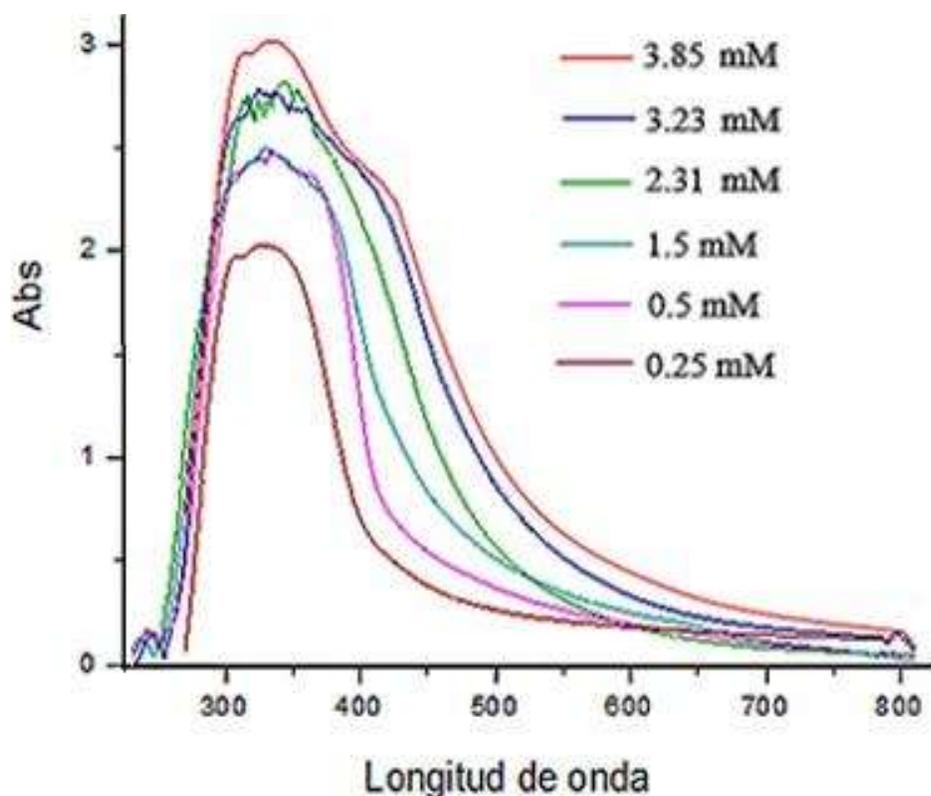


Figura 5.32: Espectros de UV-Vis en función de la concentración de sal precursora de paladio (0.25 mM – 3.8571 mM) usando una concentración constante 0.01 g/mL de extracto de *Tamarix Gallica* obtenidos a 60 min.

En la misma figura, se observa que, a medida que se incrementa la concentración de la sal precursora, se incrementa el tamaño, lo que se encuentra de acuerdo a la síntesis realizada por reducción química convencional. Es entonces cuando se confirma por medio de la técnica de UV-Vis la presencia de NpsPd en la solución coloidal, siendo más evidente la formación de las mismas usando una concentración superior a 2.31 mM de la sal precursora de paladio.

En la Figura 5.33 se observan imágenes de MEB, usando una concentración constante de extracto acuoso de *Tamarix gallica* de 0.01 g/mL, y 1.5 mM de concentración de la sal precursora de paladio.

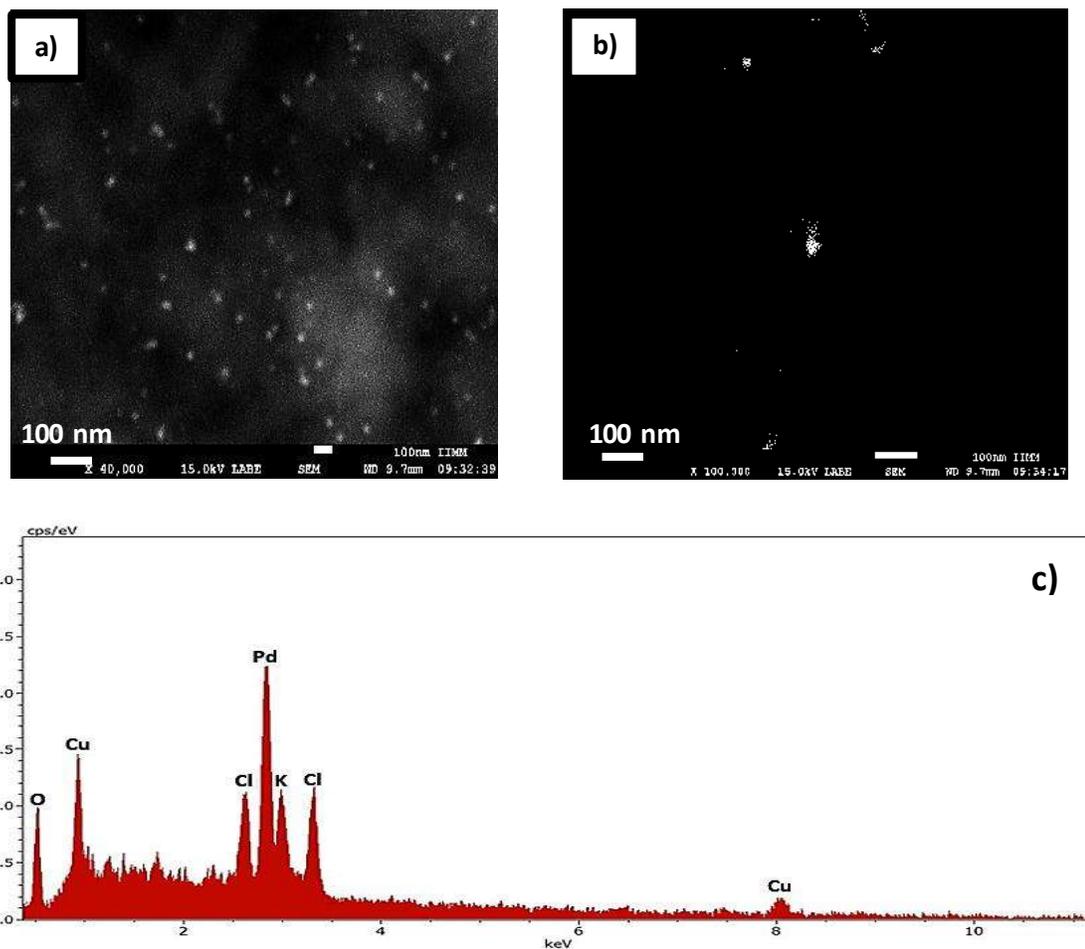


Figura 5.33: Imágenes de MEB a: 40,000 amplificaciones (a) 100,000 amplificaciones (b); usando la técnica de LABE; c) Análisis EDX.

En la imagen de MET de campo claro de la Figura 5.34 (a), se observaron NpsPd con un tamaño entre 5 y 18 nm. La muestra presentó en su totalidad nanopartículas de morfología quasiesférica y tamaño promedio de 11 nm. Así mismo, en la figura se muestra un gráfico de barras de morfologías, donde se contabilizó el porcentaje de morfologías obtenidas de la cantidad total de nanopartículas observadas siendo la mayoría de morfología quasiesférica (24%), hexagonal (19

%), cúbica (17%), icosaedra (14%), octaédrica (10 %), triangular (7%) tetraédrica (5 %), triangular truncada (4%).

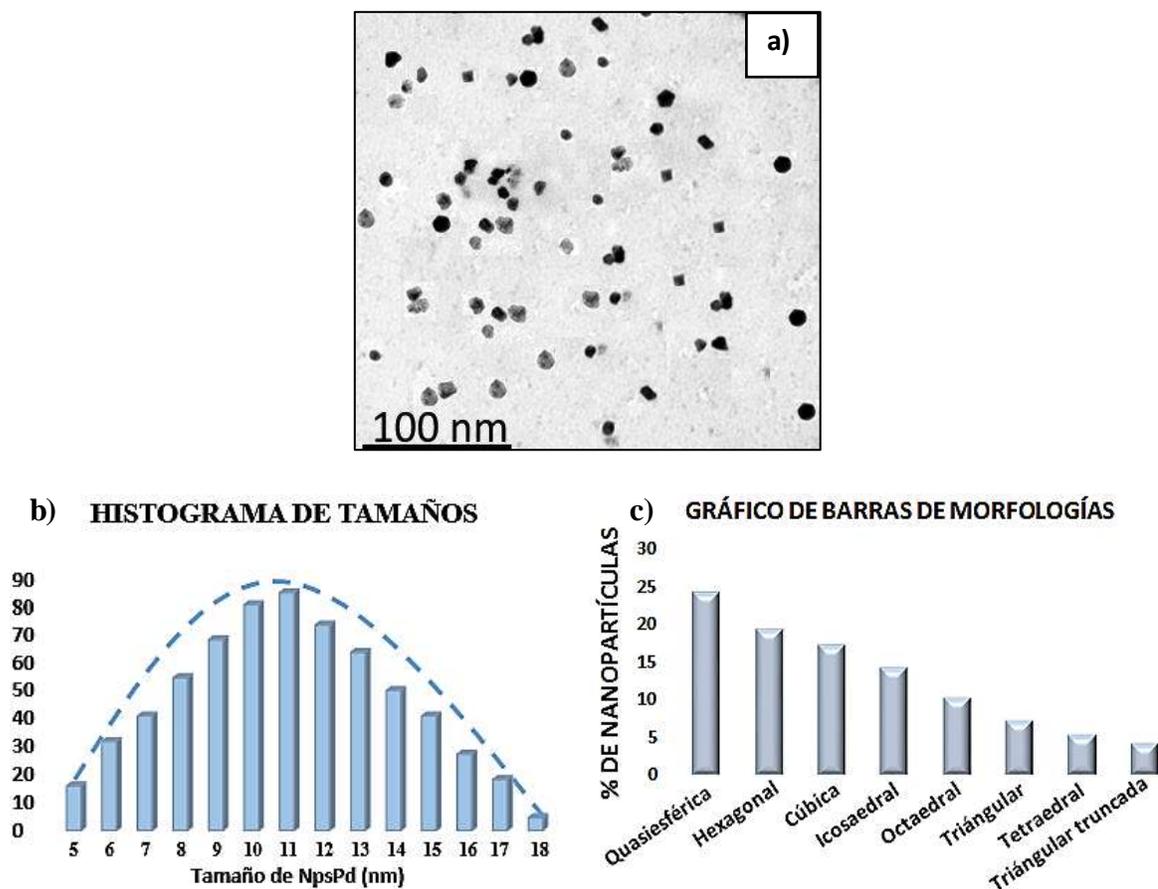


Figura 5.34: Imagen de campo claro en MET (a); histograma de tamaños (b); gráfico de morfologías (c).

En la Figura 5.35 se observan imágenes de HRTEM, de la muestra que tenía una concentración de 2.31 mM de K_2PdCl_4 y una concentración de extracto de 0.01 g/mL donde observamos nanopartículas de aproximadamente 11 nm, y que además presentaron un crecimiento polinuclear, lo anterior indica una velocidad de difusión muy rápida durante la etapa de crecimiento, adquiriéndose así los defectos de maclado que se observan en las nanopartículas. Esto también se debe a la maduración de Ostwald donde las nanopartículas se juntan entre sí en el fenómeno de coalescencia para formar nanopartículas de un mayor tamaño ya que no hay cantidad suficiente de agentes estabilizantes que disminuyan las fuerzas de atracción de tipo Van der Waals.

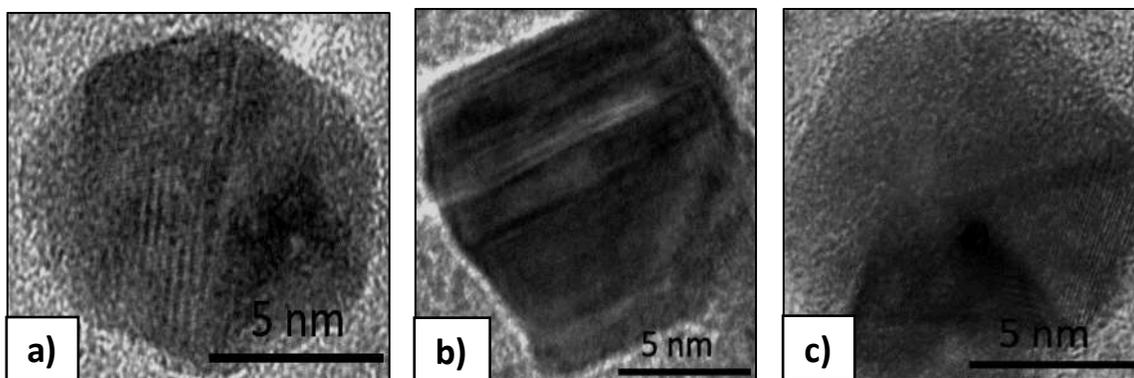


Figura 5.35: Imágenes de alta resolución en MET (a, b y c).

La morfología que presentan las NpsPd nuevamente está determinada por la forma de las semillas desde la etapa de nucleación, que principalmente está determinada por la minimización de la energía superficial.

Las semillas tienen inicialmente un perfil casi esférico y, en consecuencia, una pequeña superficie para mantener una baja energía superficial. Combinándose con otra semilla puede tomar un solo cristal para formar una macla, o en su defecto, varios cristales para formar una estructura de múltiple maclado.

Las energías superficiales correspondientes a diferentes facetas cristalográficas suelen aumentar en el orden de $\alpha_{\{111\}} < \alpha_{\{100\}} < \alpha_{\{110\}}$. Según lo dicta la termodinámica (es decir, la construcción de Wulff), se espera que los átomos de Pd en el vacío se nucleen y crezcan en cuboctaedros o cuasi-esferas con facetas $\{111\}$ y $\{100\}$ para minimizar la energía superficial total [92].

En las imágenes de alta resolución de la figura anterior se pueden observar la presencia de maclado en las NpsPd. Este defecto se forma en las semillas, debido a la existencia de una capa atómica en forma de macla, del plano (111) de la estructura *fcc* del paladio. Entonces, la energía de deformación adicional causada por el maclado puede compensarse maximizando la cobertura superficial con las facetas $\{111\}$, logrando así disminuir la energía superficial.

Empleando extractos de plantas ya hemos definido que las semillas crecen rápidamente en tamaño, eso indicaría que la baja energía superficial de las facetas $\{111\}$ ya no puede compensar la energía de la deformación excesiva, y las semillas evolucionan en cuboctaedros, que es lo que claramente se observa en la Figura 5.35 (c).

En la Figura 5.36, se observan las imágenes de MEB de una suspensión coloidal con una concentración de 3.23 mM de K_2PdCl_4 , y una concentración de extracto de 0.01 g/mL. Se observa una mayor cantidad de nanopartículas formadas, además de una menor dispersión de las mismas que cuando se usó la concentración de 2.31 mM.

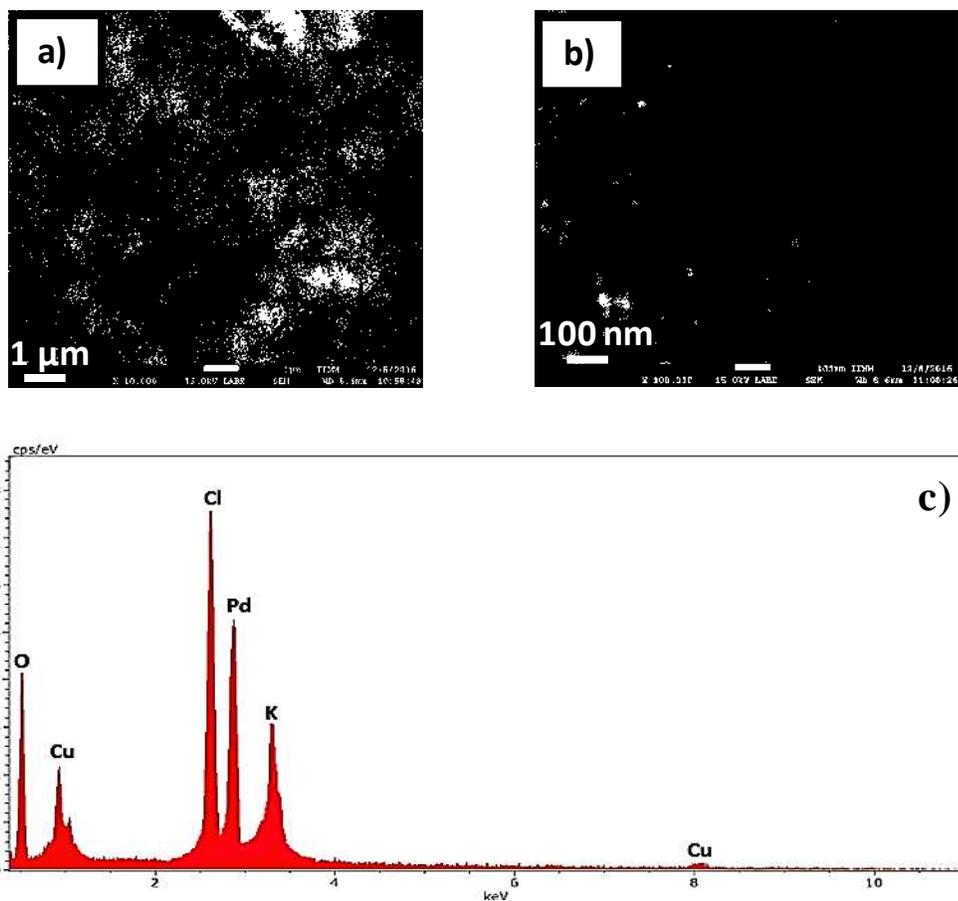


Figura 5.36: Imágenes de MEB a: 10,000 ampliaciones (a), 100,000 ampliaciones usando la técnica de LBE; c) Análisis EDX.

En la imagen de MET de campo claro de la Figura 5.37 (a), de una suspensión coloidal con una concentración de 3.23 mM de K_2PdCl_4 , y una concentración de extracto de 0.01 g/mL. Se observaron NpsPd con un tamaño entre 6.5 y 19.5 nm.

La muestra presentó en su totalidad nanopartículas de morfología quasiesférica y tamaño promedio de 11.5 nm, como se observa en la Figura 5.37 (b).

Así mismo en la Figura 5.37 (c), se muestra un gráfico de barras de morfologías, siendo la mayoría de morfología quasiesférica (19%), cúbica (18%), hexagonal (17%), icosaedral (15%), octaedral (13%), tetraedral (9%), triangular (5%) triangular truncada (4%). No se observa presencia de agregados de nanopartículas o fenómenos de coalescencia en las mismas.

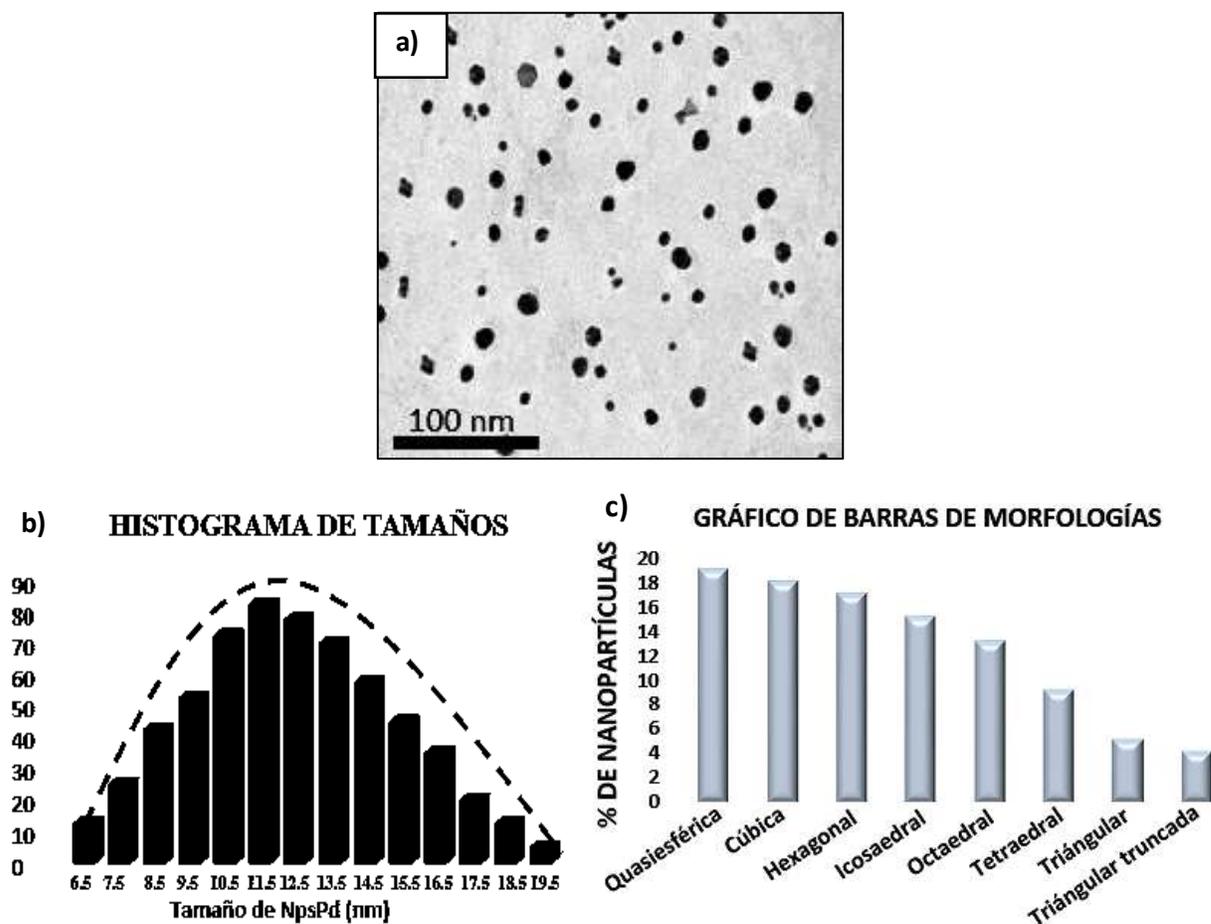


Figura 5.37: Imagen de campo claro en MET (a); histograma de tamaños (b); gráfico de morfologías (c).

De igual forma, se muestran imágenes de la Transformada Rápida de Fourier (FFT) en la Figura 5.38, aplicadas a las imágenes digitales de alta resolución, obtenidas con el microscopio electrónico de transmisión. Se encontró que las distancias interplanares eran de 2.32 Å, correspondiente al plano (111) de la estructura *fcc* del paladio, otros autores han mencionado también obtener dicha estructura en NpsPd [79]. La información correspondiente al paladio se

obtuvo a través de la tarjeta [96-101-1105], que se encuentra archivada en la base del software MATCH versión 2.0.

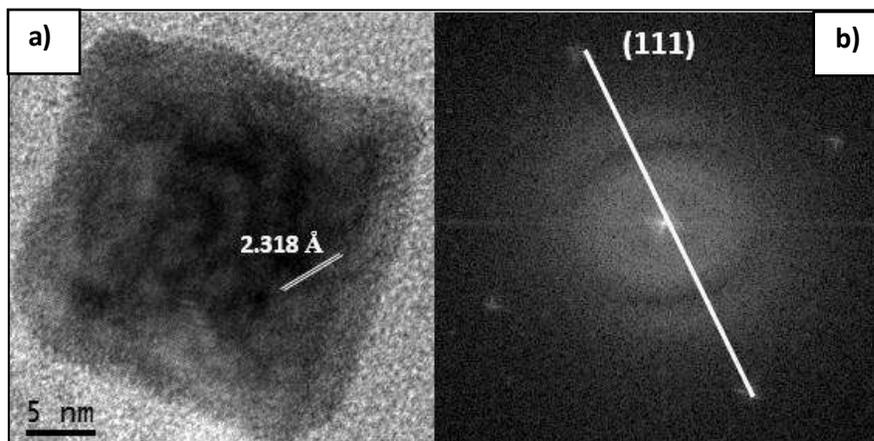


Figura 5.38: Imagen de alta resolución en MET (a); imagen de FFT (b). Usando una concentración de 3.23 mM de K_2PdCl_4 , y una concentración de extracto de 0.01 g/mL.

En las Figuras 5.39 (a y b), se observan las imágenes de MEB de una suspensión coloidal que tenía una concentración de 3.85 mM de K_2PdCl_4 y una concentración de extracto de 0.01 g/mL. Se anexa el análisis químico de la muestra en la Figura 5.39 (c).

Los resultados muestran nanopartículas de paladio con morfología casi esférica, y un tamaño que oscila entre 20 y 40 nm. Se observan nanopartículas con mayor agregación que en muestras anteriores. Al aumentar la concentración de sal precursora, se disminuye el efecto del impedimento estérico en las NpsPd, debido a que la sal se agota en menor tiempo y se nuclean semillas de mayor tamaño.

Mediante un análisis EDX se obtuvo la composición elemental de las suspensiones coloidales (Figura 5.47 (c)). Los resultados confirman sin ambigüedad la presencia de paladio. Sin embargo, también existe presencia de picos correspondientes a O y K, se ha comentado que provienen de la composición elemental del extracto, debido a las diversas moléculas constituyentes identificadas en diversos análisis fitoquímicos [35-37]. Cabe destacar que las NpsPd se purificaron antes del análisis mediante MEB.

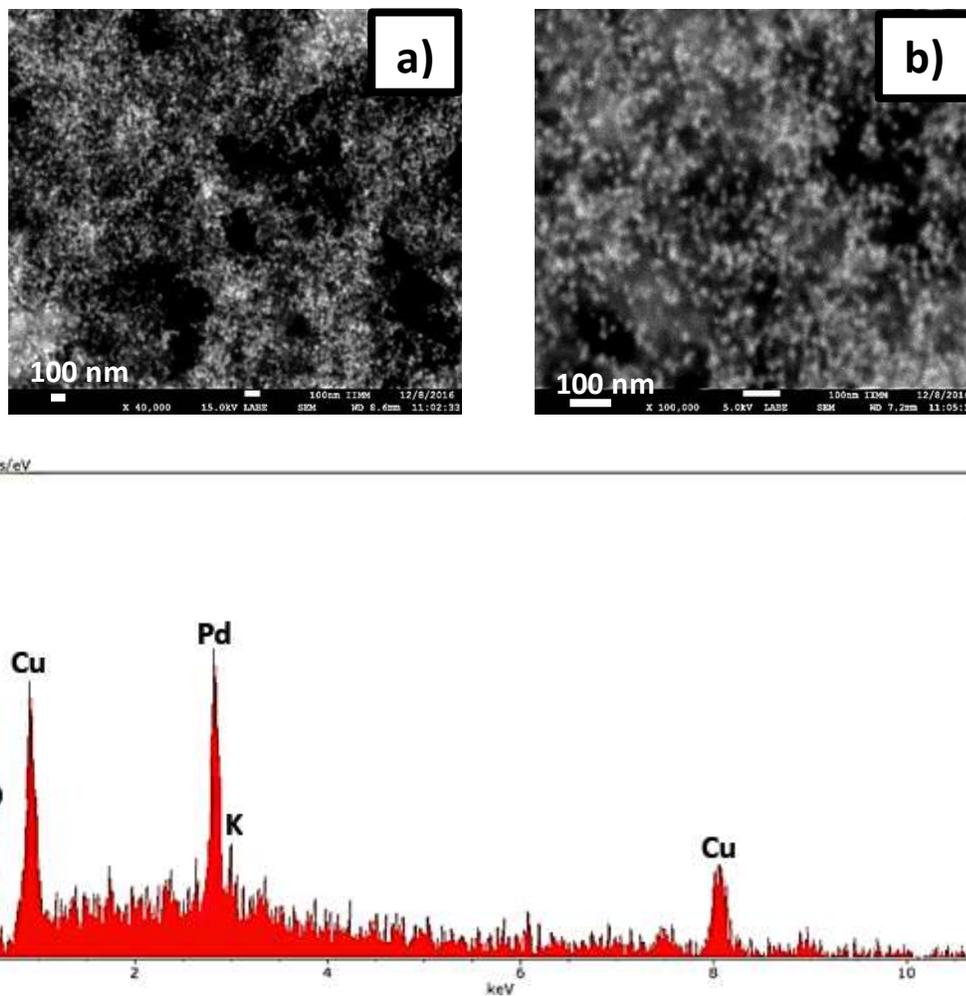


Figura 5.39: Imágenes de MEB a: 10,000 ampliaciones (a), 40,000 ampliaciones (b) y 100,000 ampliaciones (c), usando la técnica de LABE; d) Análisis EDX.

En la imagen de MET de campo claro de la Figura 5.40, se observaron NpsPd con un tamaño entre 5 y 31 nm. El tamaño promedio de nanopartículas se determinó en 17 nm.

Se obtuvieron NpsPd con las diferentes morfologías: quasiesférica (24%), octaedral (23%), hexagonal (21%), icosaedral (19%), cúbica (5%), tetraedral (4%), triangular (3%) triangular truncada (1%).

Otros autores como Kalaiselvi y col. [57], obtuvieron nanopartículas de forma semiesférica con un tamaño promedio de 38 nm empleando extracto acuoso de *Catharanthus roseus*.

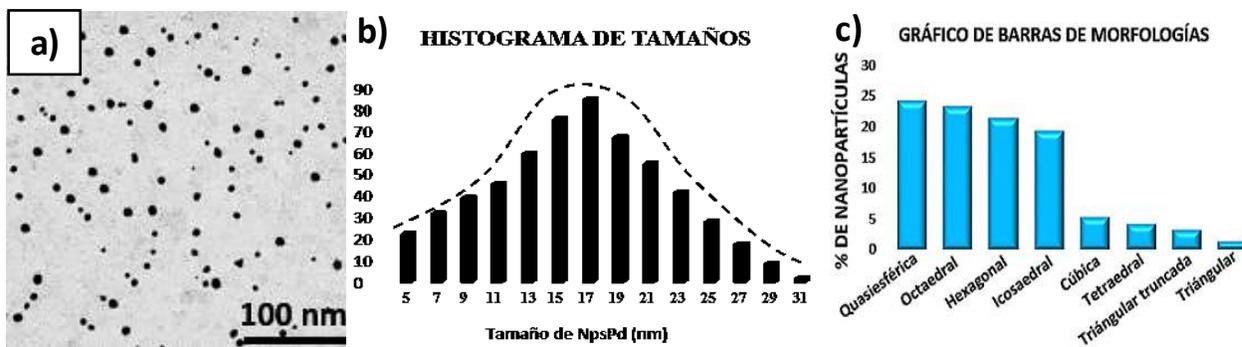


Figura 5.40: Imagen de campo claro en MET (a); histograma de tamaños (b); gráfico de morfologías (c).
Usando una concentración de 3.85 mM de K_2PdCl_4 y una concentración de extracto de 0.01 g/mL.

En la Figura 5.41 se observan imágenes de HRTEM de la muestra que tiene una concentración de 3.85 mM de K_2PdCl_4 y una concentración de extracto de 0.01 g/mL, donde se observan nanopartículas de aproximadamente 11 nm que presentaron un crecimiento polinuclear, nuevamente se generaron defectos de maclado en las NpsPd.

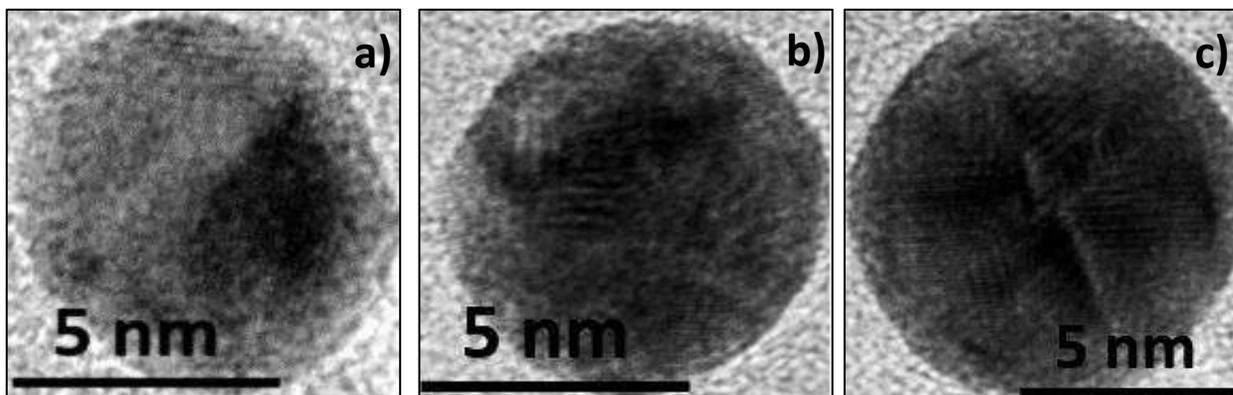


Figura 5.41: Imágenes de alta resolución en MET (a, b y c).

5.9 Efecto de la concentración del extracto de Taray en la formación de NpsPd

La Figura 5.42 contiene los espectros de UV-Vis de la variación de la concentración del extracto de hojas y tallo de la planta *Tamarix Gallica*, manteniendo constante la concentración de la sal precursora de paladio en 3.23 mM a los 60 min de reacción.

En las curvas se presenta la absorción característica de la resonancia del plasmón superficial (SPR) de las NpsPd, alrededor de los 380-440 nm lo cual está de acuerdo a lo reportado por varios autores [52, 53, 55, 58, 79]. Este resultado confirma que *Tamarix Gallica* contiene sustancias orgánicas adecuadas que actúan como agentes reductores y estabilizantes en la biorreducción de NpsPd.

La mejor forma de la curva de UV-Vis se obtiene empleando una concentración de 0.0142 g/mL, dado que el pico presenta mayor intensidad, además es más visible la banda de absorción alrededor de los 420 nm indicando presencia de NpsPd en la solución. A medida que se incrementa la concentración del extracto, se incrementa el pico de absorción de SPR lo que indica un aumento en la cantidad de nanopartículas obtenidas, en la misma medida, la banda de absorción de SPR presenta un corrimiento hacia el rojo, acompañado del ensanchamiento de los picos manifestándose a partir de 0.0065 g/mL, lo que se atribuye al aumento del tamaño promedio de nanopartícula, así como, al incremento de la distribución de tamaños, respectivamente. Lo dicho anteriormente está de acuerdo con la síntesis por reducción química convencional, en donde, a mayor cantidad de agentes reductores una mayor cantidad de sólidos nanométricos es obtenida.

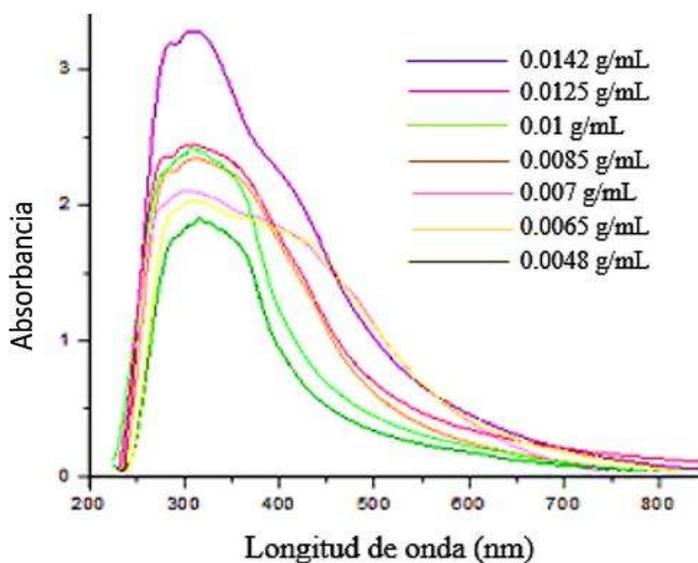


Figura 5.42: Espectros de UV-Vis en función de la concentración del extracto usando una concentración de 3.23 mM de K_2PdCl_4 y de 0.0048 a 0.0142 g/mL de extracto de *Tamarix gallica*.

Con respecto al tamaño promedio de nanopartícula obtenido, la teoría expresa que a medida que hay más agente reductor, la nucleación se favorece y, consecuentemente, el tamaño promedio de las NpsPd disminuye, pero aquí se observa un incremento en el tamaño de nanopartícula debido al incremento de la sal precursora.

Este comportamiento puede ser explicado de acuerdo al fenómeno de la maduración de Ostwald, la cual indica que en la medida que el tiempo de la reacción se incrementa, el tamaño promedio de la nanopartícula aumenta debido a que la cantidad de sal precursora se agota. Estas deducciones nos llevan a determinar que la velocidad de reducción empleando *Tamarix gallica* fue aceptablemente rápida interactuando con la sal precursora de paladio.

Recordando que, la nucleación es el proceso mediante el cual los núcleos (semillas) actúan como plantillas para el crecimiento de cristales. La nucleación primaria es el caso de nucleación sin la presencia de otro material cristalino.

Mientras tanto, la nucleación homogénea ocurre cuando los núcleos se forman uniformemente a través de la fase primaria, mientras que, formas heterogéneas de nucleación surgen en las inhomogeneidades estructurales (superficies de contenedores, impurezas, límites de grano, dislocaciones).

Si la fase es líquida, la heterogeneidad es mucho más fácil, ya que está presente una superficie de nucleación estable. El proceso de formación de núcleos homogéneos puede considerarse termodinámicamente como la energía libre total de una nanopartícula, siendo el total de la suma de la energía libre superficial y la energía libre en masa [35].

En referencia a la ampliación de tamaños, en concentraciones mayores a 0.0065 g/mL, también se ve afectada por el proceso de envejecimiento arriba mencionado, debido a que se presenta una nucleación secundaria que implica que las nanopartículas coalescen formando agregados relativamente pequeños combinados con nanopartículas en crecimiento.

En la Figura 5.43, se observan imágenes de MEB, de una solución coloidal con concentración de 0.0085 g/mL de extracto acuoso de *Tamarix gallica* y manteniendo constante la concentración en 3.23 mM de la sal precursora.

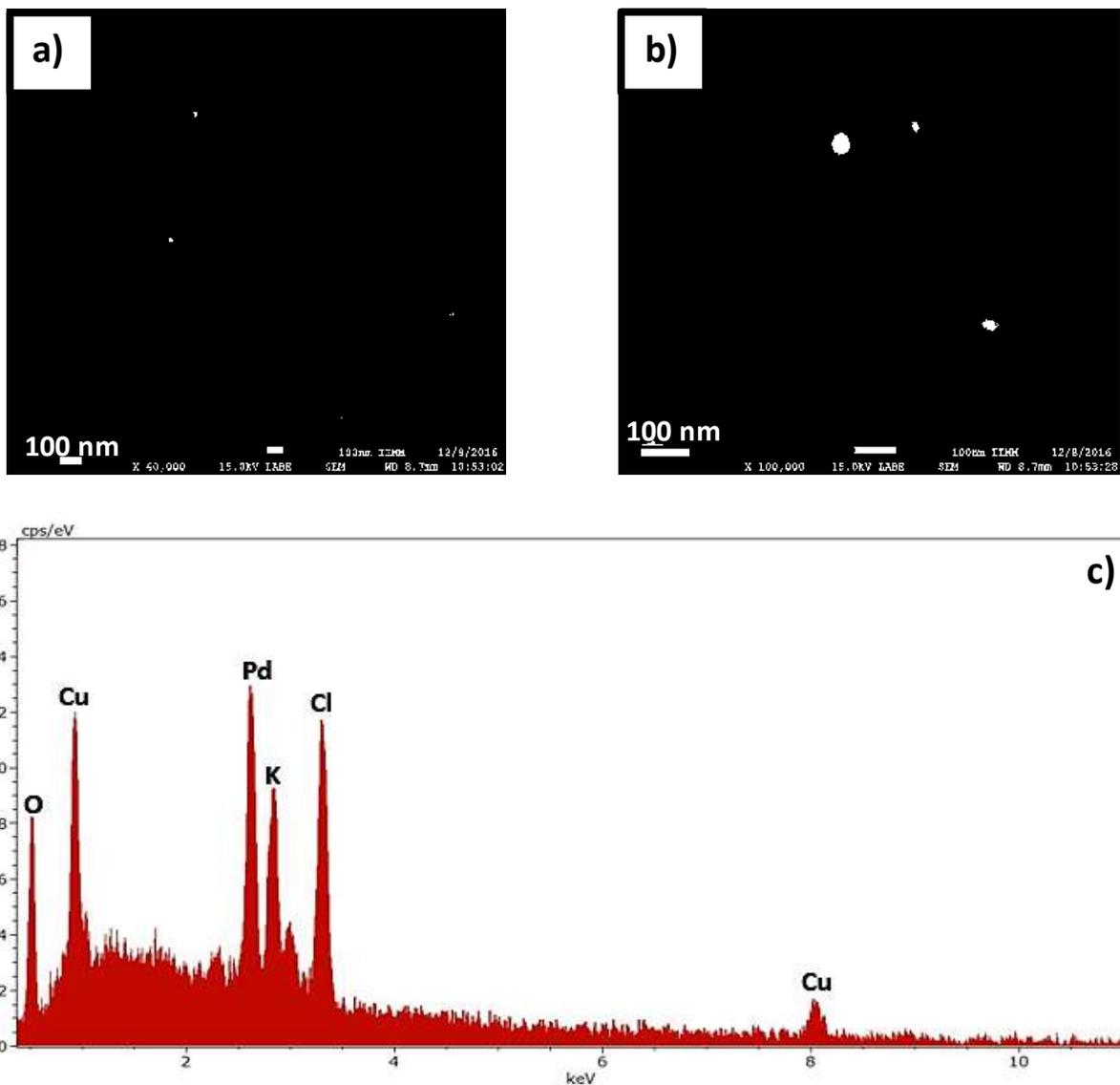


Figura 5.43: Imágenes de MEB a: 40,000 ampliificaciones (a); 100,000 ampliificaciones (b), usando la técnica de LABE; c) Análisis EDX.

En la Figura 5.44 se observan imágenes de MEB, de una suspensión coloidal que presentó una concentración de 0.0142 g/mL de extracto acuoso de *Tamarix gallica* y manteniendo constante la concentración en 3.23 mM de la sal precursora de paladio, se aprecian NpsPd menores a 100 nm.

Se observan mayor cantidad de NpsPd que en la muestra anterior, además también se observa una disminución en la cantidad de NpsPd agregadas.

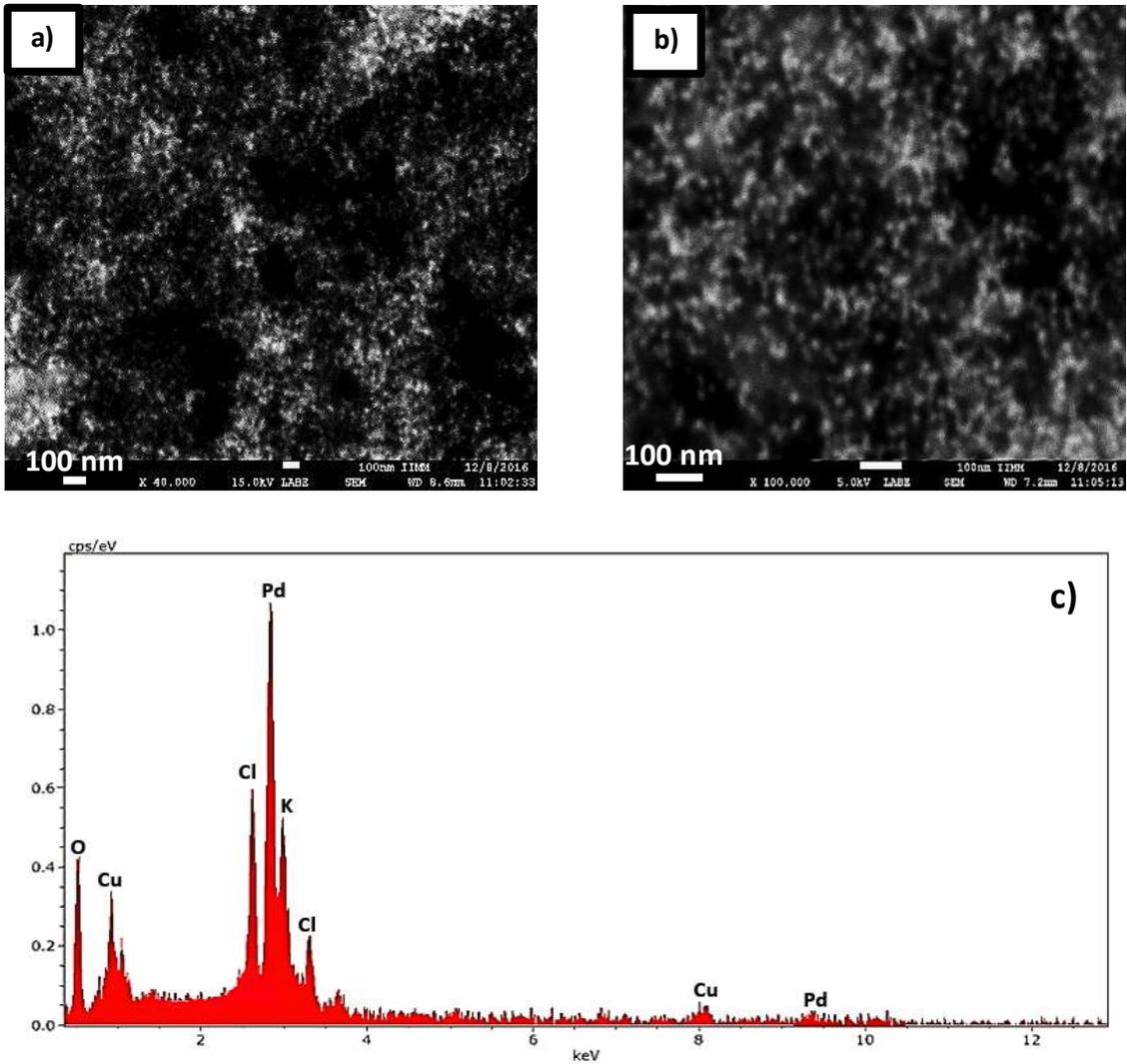


Figura 5.44: Imágenes de MEB a: 40,000 ampliificaciones (a); 100,000 ampliificaciones (b), usando la técnica de LAGE; c) Análisis EDX.

En la imagen de MET de campo claro de la Figura 5.45 (a), se observaron NpsPd con un tamaño entre 5 y 18 nm, como se observa en el histograma de tamaños de la Figura 5.45 (b). La muestra presentó en su totalidad nanopartículas de tamaño promedio de 13 nm. Así mismo en la Figura 5.45 (c), se muestra un gráfico de barras de morfologías, donde se contabilizó el porcentaje de morfologías obtenidas de la cantidad total de nanopartículas observadas siendo la mayoría de morfología quasisférica (26%), octaedral (25%), hexagonal (24%), icosaedral (18%), cúbica (3%), tetraedral (2%), triangular (1%) triangular truncada (1%).



Figura 5.45: Imagen de campo claro en MET (a); histograma de tamaños (b); gráfico de morfologías (c).

En la Figura 5.46 se observan imágenes de HRTEM de la muestra que tenía una concentración de 3.23 mM de K_2PdCl_4 y una concentración de extracto de 0.0142 g/mL.

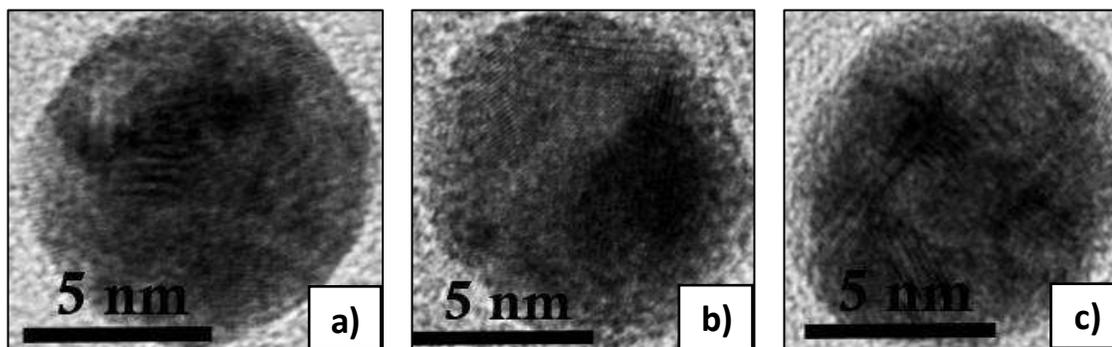


Figura 5.46: Imágenes de alta resolución en MET (a, b y c).

Además, se muestran imágenes de la transformada rápida de Fourier (FFT) en la Figura 5.47 aplicadas a las imágenes digitales de alta resolución, obtenidas con el microscopio electrónico de transmisión. Se encontró que las distancias interplanares eran de 2.331 Å correspondiente a los planos (111) de la estructura *fcc* del paladio y 1.426 Å que corresponde a los planos (220). Se puede observar que la distancia interplanar de 2.331 Å, está de acuerdo con el espaciado entre celdas correspondientes a {111} de las nanopartículas metálicas, con un grupo de simetría $Fm\bar{3}m$ (ICDD 05-0681).

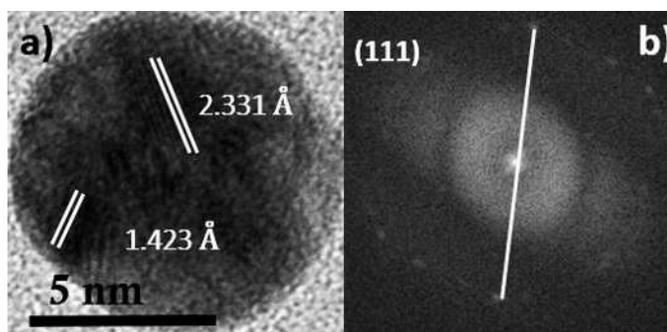


Figura 5.47: Imagen de alta resolución en MET (a); imagen de FFT (b). Usando una concentración de 3.23 mM de K_2PdCl_4 y una concentración de extracto de 0.0142 g/mL.

Los datos referentes a la estructura cristalina del paladio se obtuvieron de la base de datos del software MATCH 2.0 de Crystal Impact, específicamente con la tarjeta 96-101-1105, para posteriormente emplear el software de Digital Micrograph que contiene la FFT. Nuevamente las distancias interplanares que se obtuvieron difieren de las que presenta la estructura *fcc* del KCl cuyas distancias interplanares y planos son los siguientes: 3.2462 Å (111), 2.224 Å (220) y 1.8164 Å (222), obteniéndose esta información de la tarjeta 96-100-0051 del software MATCH.

A su vez, también difiere de los planos y distancias interplanares que presenta la estructura *fcc* del NaCl cuyos planos y distancias interplanares son los siguientes: 3.2573 Å (111), 2.8208 Å (200) y 1.9846 Å (220), los datos anteriores se obtuvieron de la tarjeta 96-900-0630, de la base de datos del software MATCH 2.0. Se investigó a otras sustancias como el PdO, para corroborar que efectivamente las nanopartículas corresponden únicamente a sólidos nanométricos de paladio. Usando la tarjeta 96-101-1330, correspondiente al PdO, nuevamente obtenida de la base de datos del software MATCH 2.0 previamente mencionado, se obtuvo información de la estructura cristalina que es de tipo tetragonal y cuyos planos y distancias interplanares son los siguientes: 3.046 Å (100), 2.667 Å (002), 2.644 Å (101), 2.153 Å (110), 1.674 Å (112), 1.536 Å (103), 1.522 Å (200), 1.335 Å (004) y 1.332 Å (202).

Así mismo en la Figura 5.48, se puede observar un mapeo químico elemental de la muestra que presentó una concentración de 0.0142 g/mL de extracto acuoso de *Tamarix gallica*, y una concentración de 3.23 mM de la sal precursora de paladio.

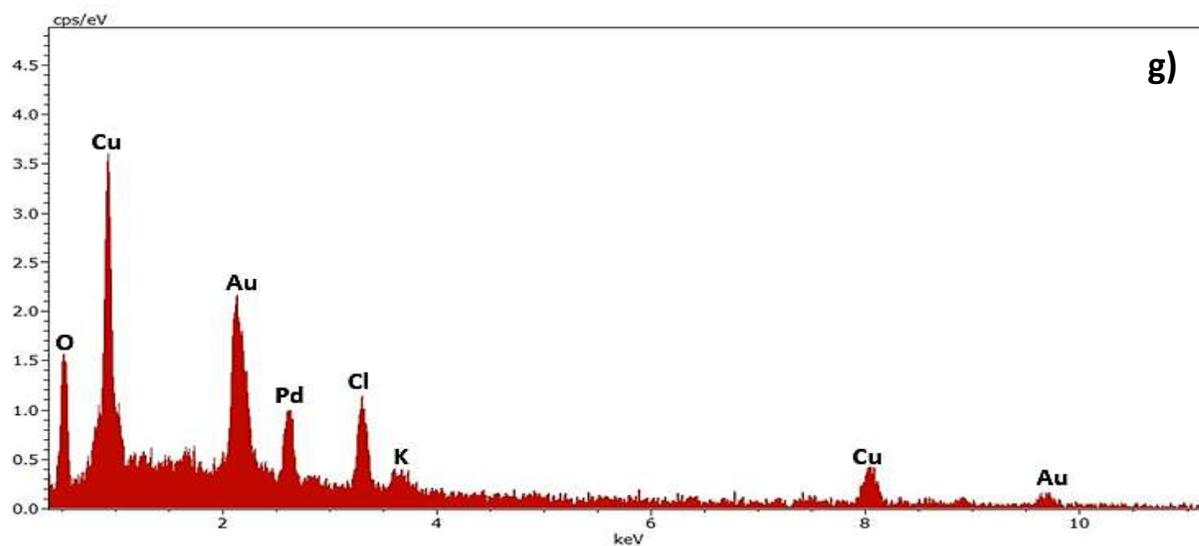
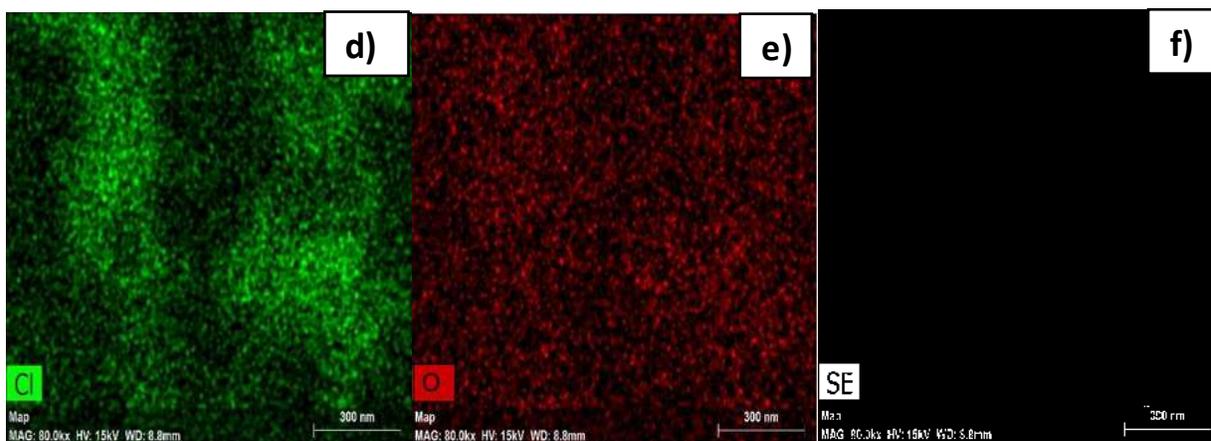
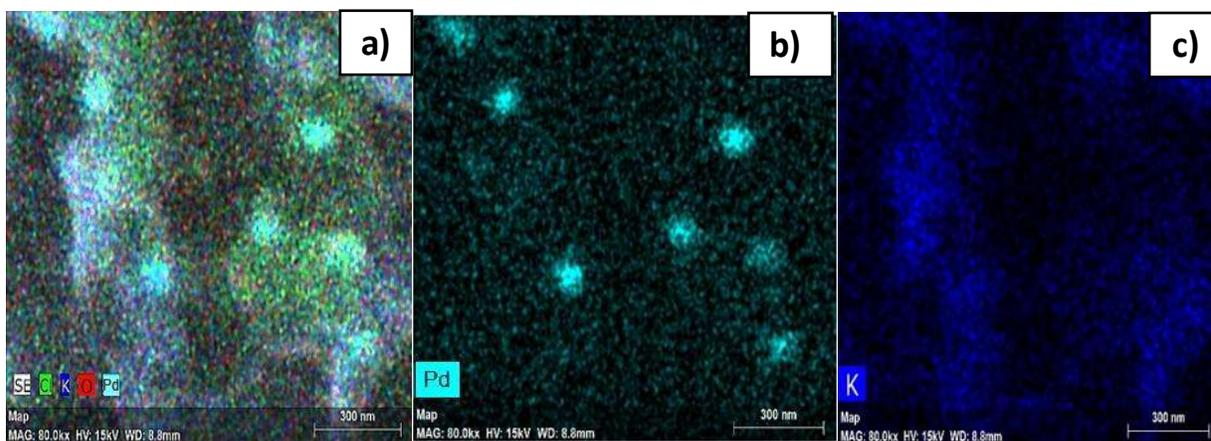


Figura 5.48: Mapeo químico elemental de Pd, K Cl y O (a); de Pd (b); de K (c); de Cl (d); de O (e); SE (f); Análisis EDX (g).

Se pueden apreciar la presencia de nanopartículas de paladio con morfología semiesférica. El contraste en color azul turquesa corresponde a las NpsPd, en verde corresponde al cloro y en azul rey corresponde al elemento potasio, y en rojo corresponde al oxígeno. Analizando las imágenes, se observa poca interacción del potasio y cloro con las nanopartículas de paladio, siendo más evidentemente que existen solamente como sub-productos de la biosíntesis en la suspensión coloidal. El oxígeno, como se ha comentado a lo largo de este trabajo, se encuentra en la superficie de las NpsPd, debido a las biomoléculas encargadas de la estabilización, mayormente polifenoles y flavonoides, lo anterior también lo han comentado diversos autores [55-76].

Así mismo, en la Figura 5.49 se puede observar el análisis por difracción de rayos X, realizado a la muestra que presentó una concentración de 3.23 mM de K_2PdCl_4 y una concentración de extracto de 0.0142 g/mL, en un rango de 30-80°, dónde se obtuvieron las siguientes reflexiones y planos característicos del paladio: 40.22° (111), 47.54° (200), 68.78° (220), 81.56° (311) y 86.49° (222), cuya estructura es cúbica centrada en las caras (*fcc*). El pico ubicado en 2θ igual a 40.22° corresponde al pico 100%.

También se obtuvieron reflexiones de una estructura *fcc* del cloruro de sodio (NaCl) ubicadas en: 25.52°, 37.32° y 61.16°. Además, también hay presencia de un pico correspondiente al KCl con estructura *fcc* en 29.12°. Esto se puede explicar dado que la sal precursora de K_2PdCl_4 , contiene cloro y potasio. Para poder indexar los planos requerimos el uso de la tarjeta archivada de rayos X correspondiente al paladio con número 96-101-1105; la número 96-100-0051 para el KCl y la tarjeta 96-900-0630 de la base de datos del software MATCH 2.0 de Crystal Impact.

Se observa que los picos correspondientes al paladio son picos anchos y pequeños, y recordando que la relación del ancho y altura media del pico da información sobre el tamaño de cristal, esto indica que el ancho del pico es inversamente proporcional al tamaño del cristal. En el difractograma si comparando los picos correspondientes a los nanocristales de paladio con los picos obtenidos de cristales de KCl y NaCl, se observa que la anchura del pico es relativamente nula, por lo que para los cristales de ambas sales (NaCl y KCl) la $FWHM = B_i$.

Dónde: $FWHM =$ Ancho en relación a la altura media;

$B_i =$ Ancho instrumental del equipo de DRX = 0.001°

Lo dicho anteriormente indica que los cristales de KCl y NaCl están por lo tanto fuera del rango nanométrico, es decir, los tamaños de los cristales son mayores a 100 nm, y en ninguna de las imágenes de alta resolución se presentaron cristales de tales tamaños. Tampoco existe la presencia de picos sin indexar en el difractograma, lo que descarta la presencia de óxidos como el PdO y K₂O.

Nuevamente se indica que la presencia de estas sales (NaCl y KCl) en el difractograma, son una consecuencia directa del secado de las muestras, además son compuestos solubles en agua y no existen por lo tanto en la suspensión coloidal como cristales.

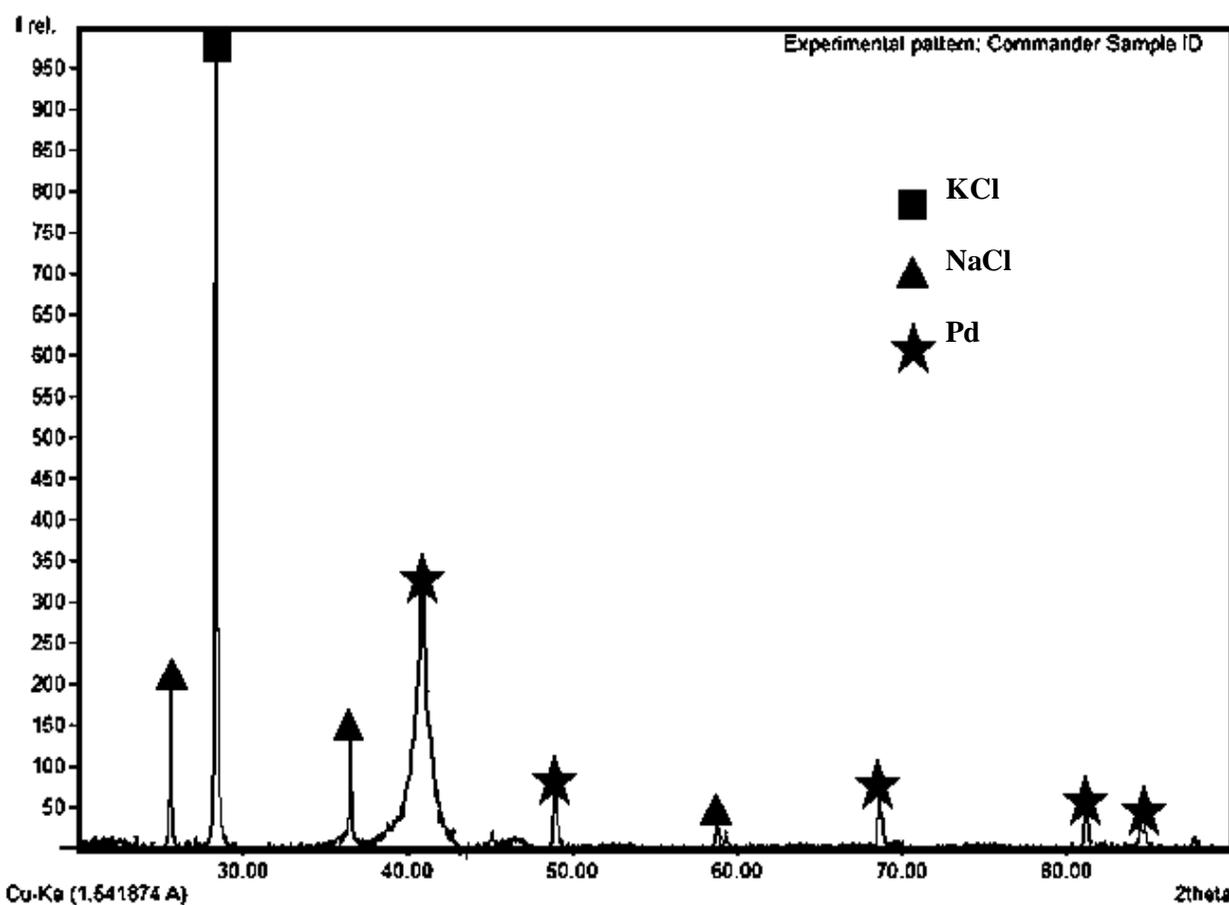


Figura 5.49: Patrón de Difracción de Rayos X que muestra las reflexiones características de la estructura *fcc* del paladio, empleando una concentración de 3.23 mM de K₂PdCl₄ y una concentración de extracto de 0.0142 g/mL.

A su vez, por medio de la ecuación de Debye-Scherrer (1) se determinó el tamaño del cristal de oro:

$$d = \frac{0.9\lambda}{\beta(^{\circ})\cos\theta} \quad (2)$$

Dónde: θ = Ángulo de Bragg=38.7°;

d = Tamaño de cristal;

λ =Longitud de onda de rayos X = 1.54 Å;

Factor de forma = 0.9;

β = FWHM = Ancho en relación a la altura media = 0.541 rad;

$\beta (^{\circ}) = [0.541(2) (3.1416)]/360 = 0.00944^{\circ}$

Sustituyendo los datos anteriores en (2):

$$d = \frac{0.9(1.54 \text{ \AA})}{(0.00944^{\circ})\cos(40.22^{\circ})} = 191.6737 \text{ \AA} = 19.167 \text{ nm}$$

De igual manera, empleando la concentración de 3.23 mM de K_2PdCl_4 y una concentración de extracto de 0.0142 g/mL se obtuvo el patrón de difracción de electrones de área seleccionada (SAED) en MET que se muestra en la Figura 5.50, corroborando los resultados con la estructura fcc del paladio como mencionan diversos autores [79 y 83].

El patrón de difracción de electrones de área seleccionada (SAED), presenta anillos concéntricos con puntos brillantes intermitentes, que, confirman la naturaleza altamente cristalina de las nanopartículas producidas.

Estos anillos pueden atribuirse a la difracción de los planos (111), (200), (220), (311) y (222) de la estructura cúbica centrada en las caras (fcc) del paladio. La cristalinidad de las nanopartículas sintetizadas, también fue corroborada en las franjas, debido a las distancias interplanares de los planos característicos de la estructura fcc en las imágenes de HRTEM anteriores.

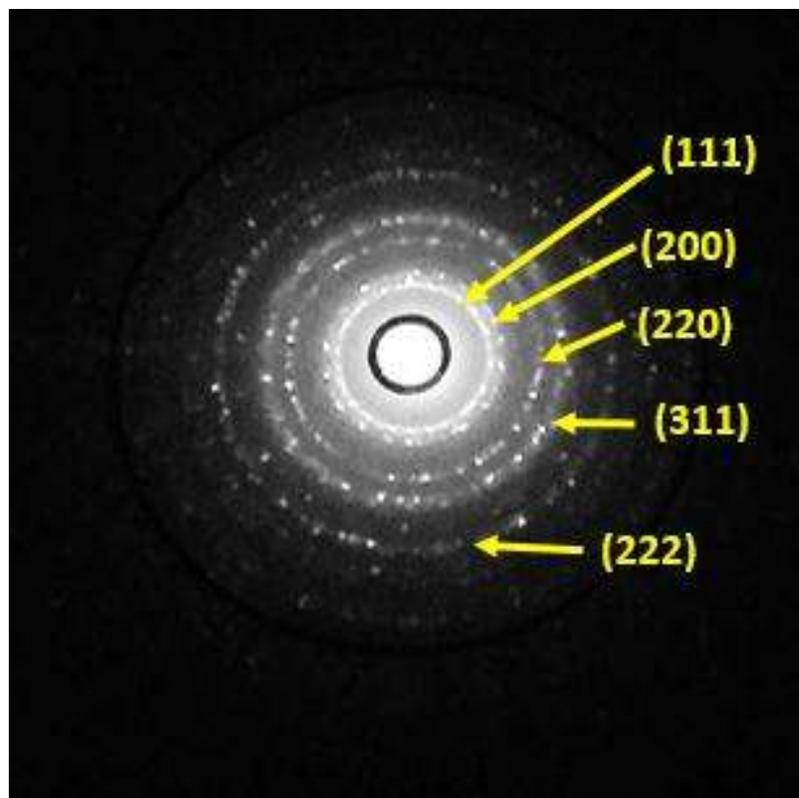


Figura 5.50: Patrón de difracción de electrones de área seleccionada (SAED) de las NpsPd. Usando una concentración de 3.23 mM de K_2PdCl_4 y una concentración de extracto de 0.0142 g/mL.

5.10 Síntesis de nanopartículas bimetalicas oro-paladio en función del tiempo

Los resultados de UV-Vis que indican la formación de NpsAu utilizando una solución precursora de oro de concentración 1.67 mM y extracto acuoso de *Tamarix gallica* con concentración de 0.0085 g/mL, se presentan en la Figura 5.51. Se observa el pico característico de la resonancia del plasmón de superficie alrededor de los 530 nm, acompañado por la aparición de un color rojo púrpura en la solución coloidal. Posteriormente, transcurridos 25 minutos de haber iniciado la reacción, se añade de manera paulatina la solución precursora de K_2PdCl_4 a una concentración de 0.5 mM. Una vez llevada a cabo la biosíntesis se presenta una banda de absorbancia entre los 220-320 nm, el color de la solución cambió gradualmente a una tonalidad marrón oscura lo que indica la reducción del Pd^{+2} a Pd^0 , y colocándose estos iones en la superficie de las NpsAu, formándose nanopartículas de oro-paladio (NpsAu-Pd), de tipo Core-Shell (núcleo-coraza)

debido a la excitación de la Resonancia del Plasmón de Superficie (SPR) localizado en el rango de 320-440 nm.

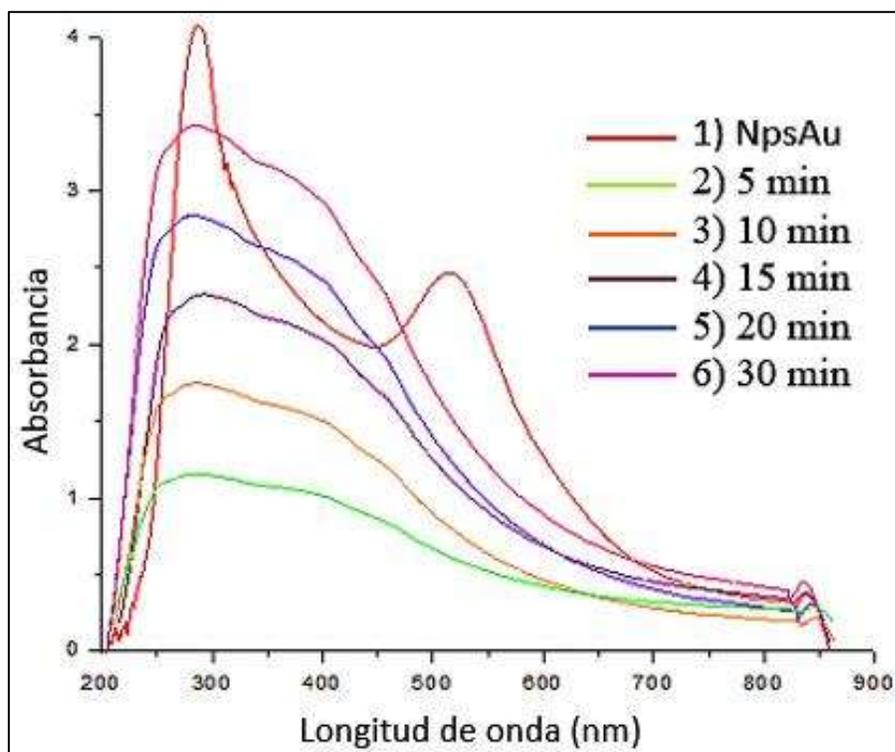


Figura 5.51: Espectros de UV-Vis en función del tiempo, (1) Semillas de oro con una concentración de HAuCl_4 de 1.67 mM; (2-6) NpsAu-Pd usando una concentración de 1.67 mM de HAuCl_4 , y 0.5 mM de K_2PdCl_4 manteniendo la concentración de taray en 0.085 g/mL.

Por lo tanto, se confirma con los resultados anteriores, que el extracto acuoso de *Tamarix gallica* actúa como agente reductor y estabilizante y es muy eficaz para emplearse en la biosíntesis de nanopartículas de este tipo. Otros autores [58, 80 y 81] han comprobado la presencia de NpsAu-Pd, cuyo pico característico de resonancia plasmónica superficial (SPR), coincide con los resultados aquí obtenidos. En la Figura 5.52, se muestra el cambio de la coloración de las soluciones precursoras para formar la solución coloidal, que como se ha mencionado con anterioridad presenta una coloración rojiza-púrpura una vez que se han formado las NpsAu, en un tiempo aproximado de 25 minutos.

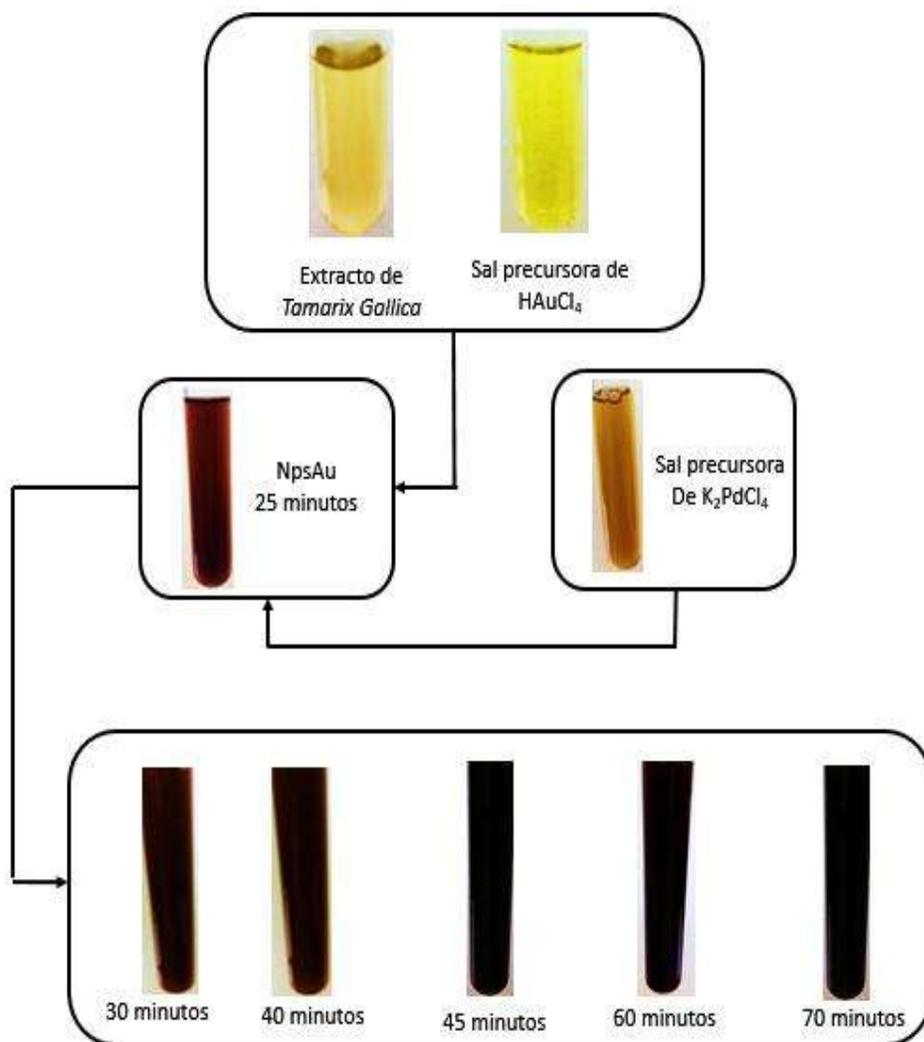


Figura 5.52: Variación de la coloración en función del tiempo de la solución de NpsAu-Pd.

Es entonces, cuando de una manera dosificada se agrega la solución precursora de paladio cuya concentración se mencionó con anterioridad, de una manera dosificada, es decir, por goteo. Como consecuencia, se observa que a los 30 minutos de iniciada la reacción la coloración púrpura de las NpsAu es reemplazada por una coloración de color marrón que se oscurece con el tiempo, como consecuencia, de la formación de NpsAu-Pd o la reducción de los iones, a medida que transcurre el tiempo el tamaño de las nanopartículas aumenta y como consecuencia sus propiedades ópticas se ven afectadas, siendo reflejada esta situación en el cambio de la coloración de las soluciones coloidales.

Lo anterior dicho es confirmado por diversos autores [58, 80 y 81], además es necesario acentuar la rapidez con la que la planta *Tamarix Gallica* ya que a los 70 minutos y a temperatura ambiente existen NpsAu-Pd.

5.11 Efecto de las concentraciones de las sales precursoras de HAuCl_4 y K_2PdCl_4

En la Figura 5.53, se observan los espectros de UV-Vis variando la concentración de la sal precursora de tetracloruro paladato de potasio (K_2PdCl_4), y del ácido tetracloroaurico (HAuCl_4) manteniendo constante en 0.01 g/mL la concentración del extracto acuoso de hojas y tallo de la planta *Tamarix gallica*. En la mayoría de las curvas se presenta la absorción característica de las NpsPd alrededor de los 270–440 nm [83]. A medida que se incrementa la concentración de ambas sales precursoras, se incrementa el pico de absorción SPR, lo que indica un aumento en la cantidad de nanopartículas obtenidas, en la misma medida, la banda de absorción de SPR presenta un corrimiento hacia el rojo, a partir de la solución coloidal que tenía una concentración de 0.333 mM HAuCl_4 y una concentración de 0.083 mM de K_2PdCl_4 , acompañado del ensanchamiento del pico, lo que se atribuye al aumento del tamaño promedio de nanopartícula, así como, al incremento de la distribución de tamaños, respectivamente.

Así mismo, es interesante analizar la curva de la solución coloidal que tenía una concentración de 0.333 mM HAuCl_4 y una concentración de 0.083 mM de K_2PdCl_4 , ya que la curva presenta el pico de absorción (SPR) característico de las NpsAu alrededor de los 555 nm, indicando un tamaño de nanopartícula mayor a 60 nm, más sin embargo esta solución no presenta la absorbancia de las soluciones coloidales de paladio de 370- 440 nm.

Se observa que empleando una solución coloidal que tenía una concentración de 1 mM de HAuCl_4 y 0.17 mM de K_2PdCl_4 , así como la concentración siguiente de 1.67 mM de HAuCl_4 y 0.5 mM de K_2PdCl_4 se presenta la absorbancia característica de las soluciones coloidales de paladio anteriormente mencionada. No obstante, el pico de absorbancia característico de las suspensiones coloidales de oro sigue apareciendo. Por la forma de las curvas de UV-Vis se llega a la conclusión que ambas suspensiones presentan distribución bimodal, habiendo una nucleación homogénea de NpsPd en ambas soluciones, en vez de la nucleación de tipo heterogénea de los iones de paladio.

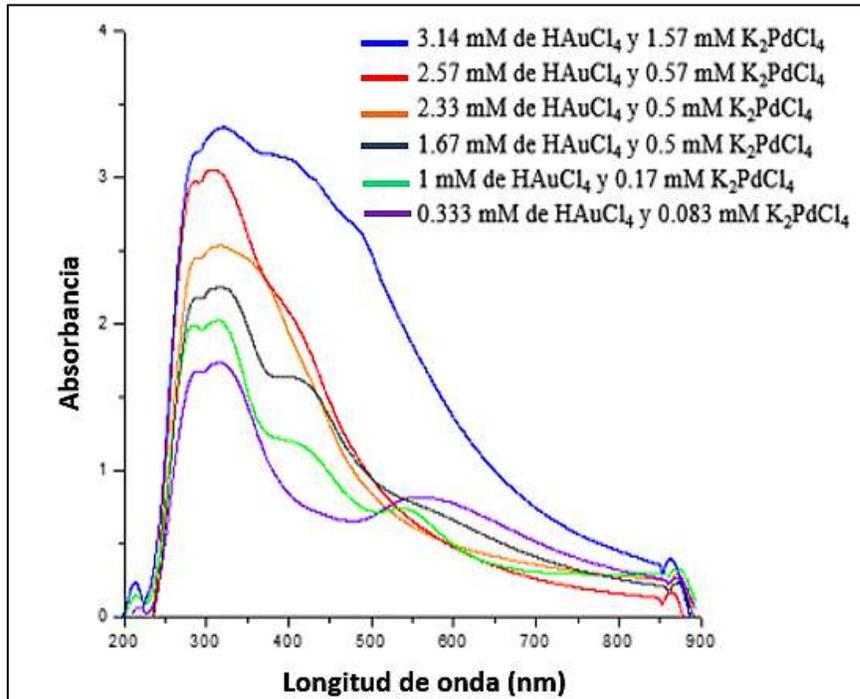


Figura 5.53: Espectros de UV-Vis en función de la concentración de las sales precursoras de oro paladio, y usando una concentración de 0.01 g/mL de extracto de *Tamarix gallica*.

En las posteriores curvas de UV-Vis, correspondientes a la concentración de 2.33 mM de HAuCl₄ y 0.5 mM de K₂PdCl₄, así como 2.57 mM de HAuCl₄ y 0.57 mM de K₂PdCl₄, respectivamente, se observa que no hay presencia del pico característico de SPR de las NpsAu, más sin embargo no hay una absorbancia tan acentuada de la banda de absorción característica del paladio. Se llega a la conclusión que, al emplear una concentración más alta de la sal precursora de oro inicial, se disminuye la sobresaturación de la solución, por ende, esto favorece una nucleación heterogénea una vez que se agrega el extracto.

La mejor forma de la curva de UV-Vis se obtiene empleando una concentración de 3.14 mM de HAuCl₄ y 1.57 mM de K₂PdCl₄, ya que presenta la absorción característica de las NpsPd de 380 a 420 nm, y no presenta el pico característico de las NpsAu alrededor de los 530 nm. Este resultado confirma que al emplear la misma concentración del extracto durante toda la reacción es necesario emplear una relación de concentraciones mayores de 2 a 1 con respecto a la sal de

paladio para obtener una banda de absorción referente al paladio, y disminuir el SPR generado por las NpsAu. Lo anterior indica que empleando esa concentración de extracto al aumentar la concentración de la sal de oro se disminuye la sobresaturación del sistema, y el remanente de la concentración de agentes reductores y estabilizantes es el adecuado para que los iones de paladio se depositen en la superficie de las nanopartículas de oro y no una de manera homogénea. En cuanto al aumento de la concentración de la solución precursora de paladio es necesario para aumentar la coraza de las nanopartículas en relación con la concentración del extracto.

En la Figura 5.54 se confirma de las imágenes de MEB, que usando una concentración constante de extracto acuoso de *Tamarix gallica* de 0.01 g/mL, una concentración de 0.333 mM HAuCl_4 y una concentración de 0.083 mM de K_2PdCl_4 .

En las imágenes presentadas de MEB anteriores puede apreciarse que existe una nucleación homogénea por parte de los iones de oro y paladio, se observan además fenómenos de agregación como una especie de “racimos de uvas”, es importante observar la diferencia de contraste entre cada elemento, ya que las nanopartículas con una coloración más tenue pertenecen al paladio, ya que el paladio tiene un número atómico de 46, y el oro se observa más brillante por el hecho de que posee un número atómico de 79, hay un poco cantidad de las mismas.

Esto concuerda con el espectro de UV-Vis (Figura 5.53) correspondiente a la muestra, ya que se presenta el pico característico de las NpsAu intenso y ancho, señalando dispersiones de tamaño amplias y poca cantidad de nanopartículas formadas, por otra parte, en cuanto al paladio no hay una presencia evidente del pico de absorción característico es muy poca la concentración del mismo. Por la localización del pico de NpsAu alrededor de los 550 nm observamos NpsAu con un tamaño superior a 50 nm y cercano a los 100 nm lo cual también se confirma en las imágenes de MEB y explicaría la poca intensidad del pico del paladio. En la Figura 5.54 (c), se anexa el análisis químico correspondiente realizado mediante la técnica de EDS, que muestra la presencia de un pico de oro en 2.06 KeV, y la presencia del pico de paladio en 2.8 KeV según lo indicado por varios autores [52, 58, 80 y 81] lo que comprueba la presencia de estos elementos en la solución coloidal. Además, en el espectro de EDS anterior se observa la presencia de los picos de Cu que corresponde respectivamente a la rejilla (portamuestras) y de O como parte de los residuos sólidos del extracto de la planta. Así mismo, existe presencia de K y Cl como elementos remanentes de la composición de las sales precursoras empleadas.

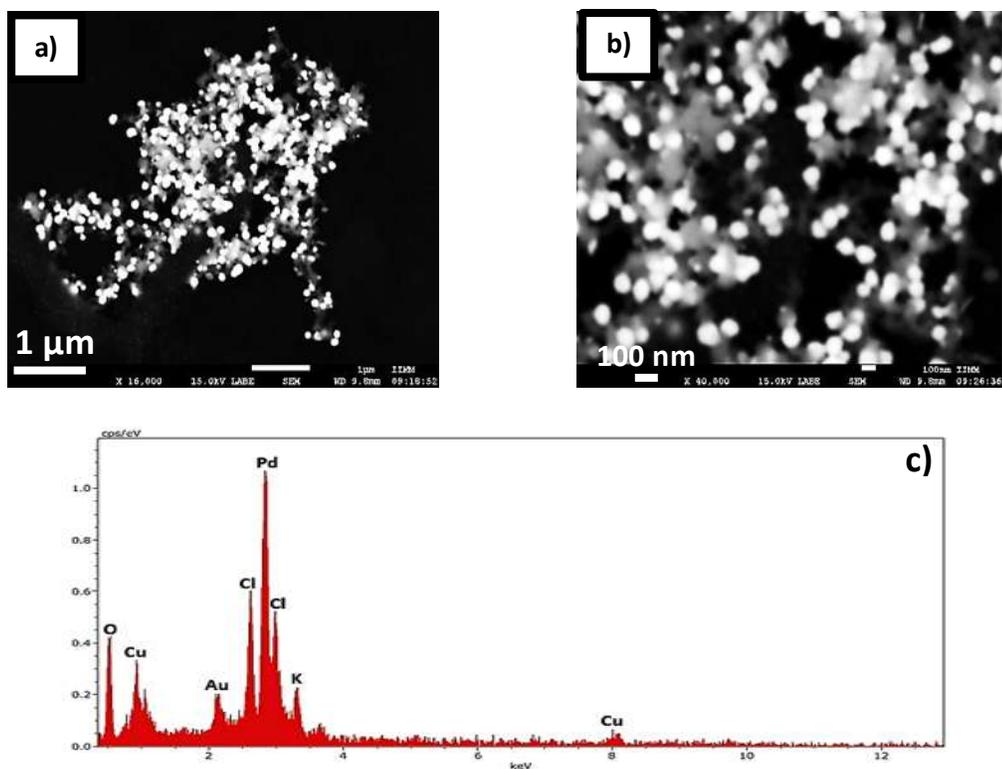


Figura 5.54: Imágenes de MEB a: 10,000 ampliificaciones (a); 40,000 ampliificaciones (b); usando la técnica de LABC; c) Análisis EDX. Usando una concentración constante de extracto acuoso de *Tamarix gallica* de 0.01 g/mL, una concentración de 0.333 mM HAuCl₄ y una concentración de 0.083 mM de K₂PdCl₄.

Así mismo, en la Figura 5.55 se observa un mapeo químico de la muestra analizada, donde observamos presencia de nanopartículas de oro y de paladio coexistiendo en la solución, el contraste verde corresponde a las NpsAu (Figura 5.55 (b)), y el contraste en rojo (Figura 5.55 (c)) corresponde a las NpsPd.

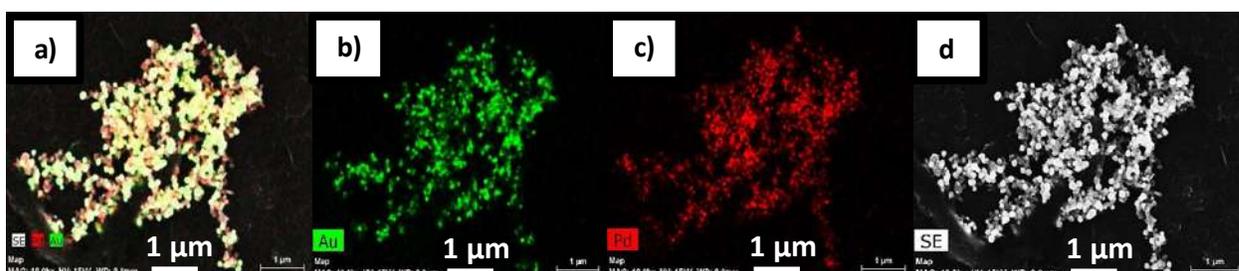


Figura 5.55: Mapeo químico elemental de Au y Pd (a); de Au (b); de Pd (c) y SE (d). Usando una concentración constante de extracto acuoso de *Tamarix gallica* de 0.01 g/mL, una concentración de 0.333 mM HAuCl₄ y una concentración de 0.083 mM de K₂PdCl₄.

En la Figura 5.56 se confirma de las imágenes de MEB, que usando una concentración constante de extracto acuoso de *Tamarix gallica* de 0.01 g/mL, así como una concentración de 1 mM H₂AuCl₄ y una concentración de 0.17 mM de K₂PdCl₄.

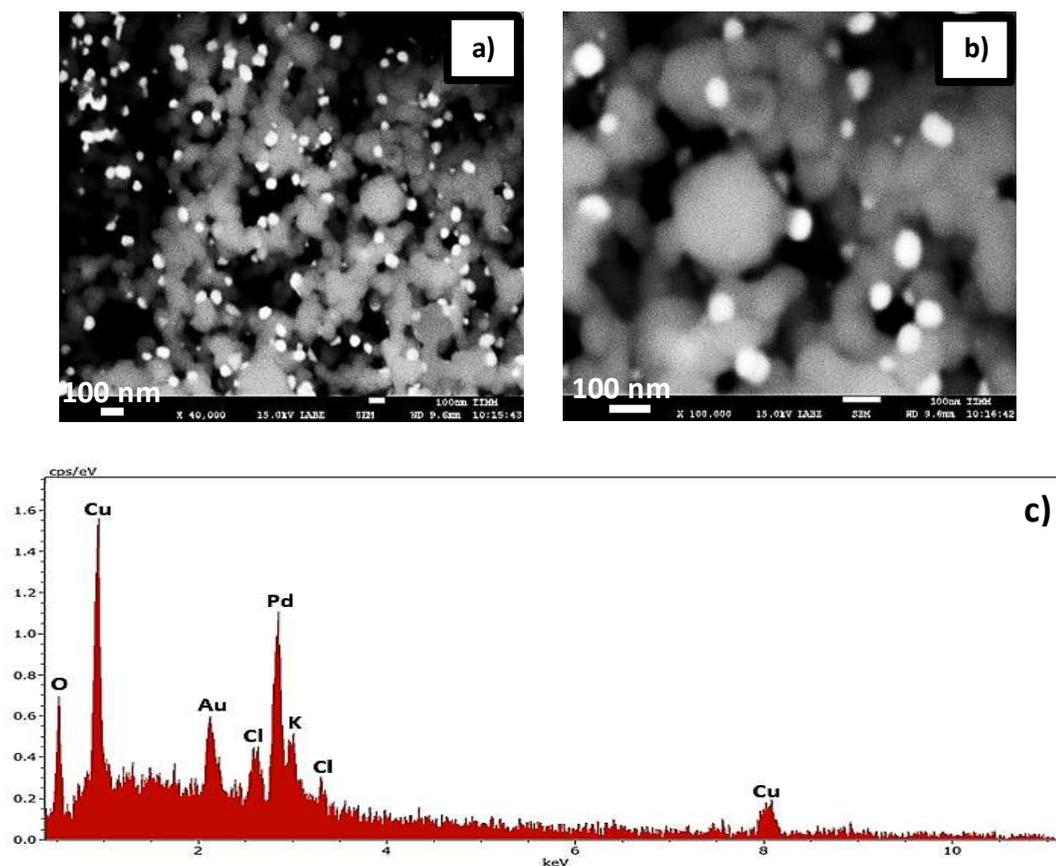


Figura 5.56: Imágenes de MEB a: 40,000 ampliificaciones (a); 100,000 ampliificaciones (b); usando la técnica de LAGE; c) Análisis EDX.

Se observan nanopartículas de un mayor tamaño que en la muestra analizada anteriormente, esto está de acuerdo con lo dicho por síntesis por química convencional, que señala que al aumentar la concentración de sal precursora se aumenta el tamaño de nanopartícula.

Se observa presencia de nanopartículas con tamaños menores a 100 nm, presencia de agregados, de hecho, estas imágenes resultan más interesantes ya nuevamente observamos diferencia de contraste señalando presencia de nanopartículas de oro y paladio, aquí se puede observar el

fenómeno de coalescencia entre ellas ya que la NpsAu mantiene una distribución de tamaños inferior respecto a las NpsPd. Esto nuevamente está de acuerdo con el espectro de UV-Vis (figura 5.53) correspondiente a la muestra analizada, se observa claramente la presencia del pico de absorción del paladio alrededor de los 380-440 nm, y la presencia del pico de absorción correspondiente a las NpsAu alrededor de los 530 nm.

En el análisis EDX de la figura anterior, se observa la presencia del pico de absorción de Au y Pd, además de la presencia del pico de Cu que corresponde respectivamente a la rejilla (portamuestras).

La presencia de O, Cl y K se debe a los residuos del extracto de la planta, esto ha sido presentado por diferentes autores [48, 74, 76 y 85]. El extracto contiene sustancias como polifenoles, taninos y flavonoides, que son responsables de la reducción y principalmente de la estabilización de nanopartículas.

Así mismo en la Figura 5.57, se observa un mapeo químico de la muestra analizada donde observamos presencia de nanopartículas de oro y de paladio coexistiendo en la solución, el contraste verde corresponde a las NpsAu (Figura 5.69 (b)), y el contraste en rojo (Figura 5.69 (c)) corresponde a las NpsPd.

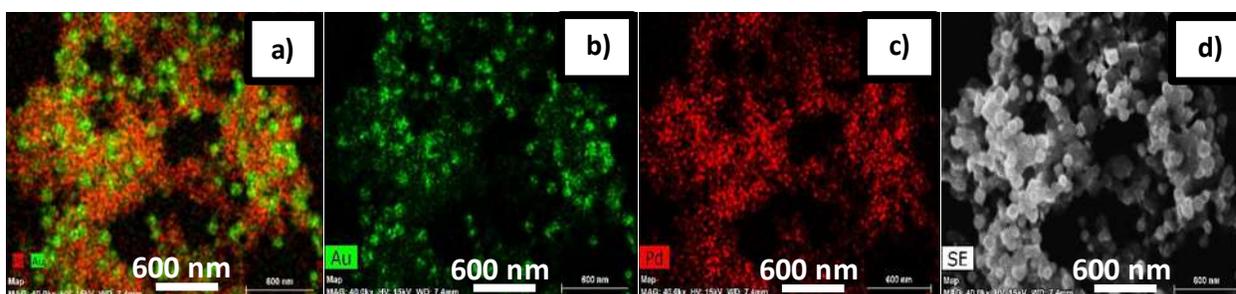


Figura 5.57: Mapeo químico elemental de Au y Pd (a); de Au (b); de Pd (c) y SE (d).

En la Figura 5.58, se observan las imágenes de MEB de una solución coloidal que tenía una concentración de extracto de 0.01 g/mL, una concentración de 1.67 mM HAuCl_4 y una concentración de 0.5mM de K_2PdCl_4 .

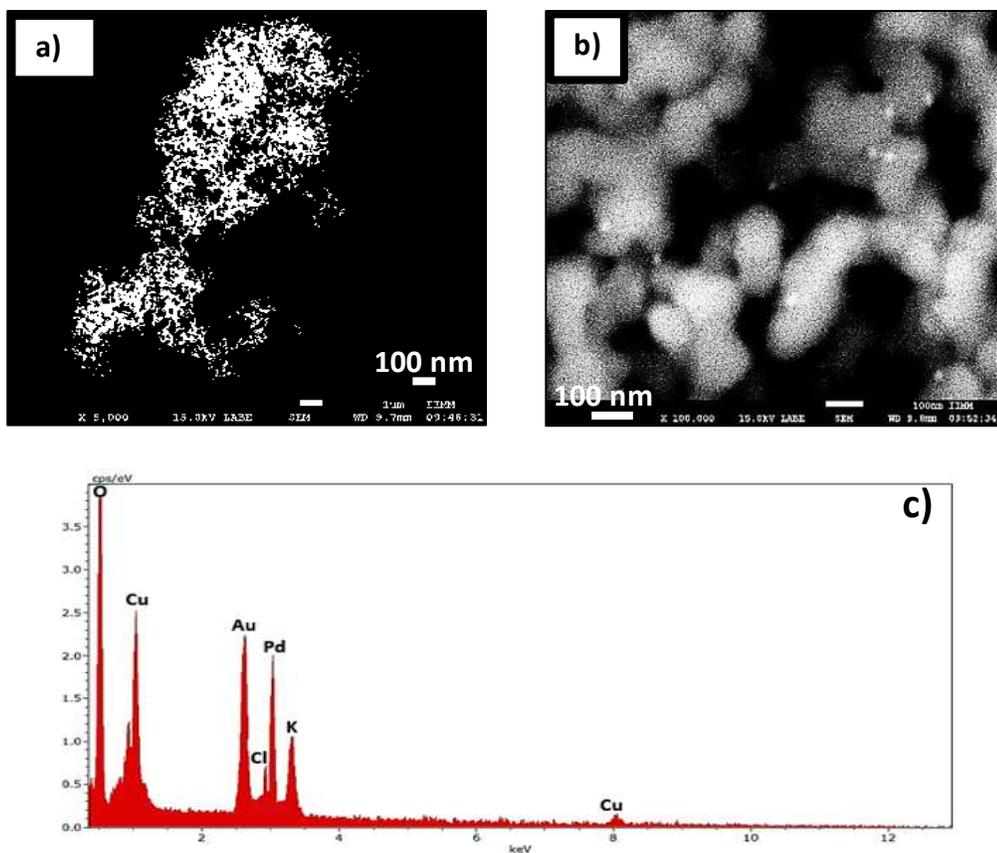


Figura 5.58: Imágenes de MEB a: 5000 ampliificaciones (a) y 100,000 ampliificaciones (b), usando la técnica de LABE; c) Análisis EDX.

En la Figura 5.59 se observan las imágenes de MEB de una suspensión coloidal que tenía una concentración de extracto de 0.01 g/mL, y una concentración de 2.57 mM HAuCl_4 y una concentración de 0.57 mM de K_2PdCl_4 . Se observa una disminución de tamaños de nanopartículas. También no existe una dispersión de tamaños ni hay una notable diferencia de contraste entre las nanopartículas como en los casos anteriores. Esto está de acuerdo con la curva del espectro de UV-Vis (ver Figura 5.53) correspondiente a la muestra analizada, ya que muestra solo la absorción correspondiente a las NpsPd entre los 380-440 nm.

Los resultados anteriores indican una nucleación de tipo heterogénea de los iones de paladio sobre las NpsAu, lo cual indicaría que el aumento de la concentración de oro de la sal ha disminuido la sobresaturación del sistema, para que la nucleación heterogénea se lleve a cabo, disminuyendo así la distribución de tamaños que se observó en las muestras anteriores.

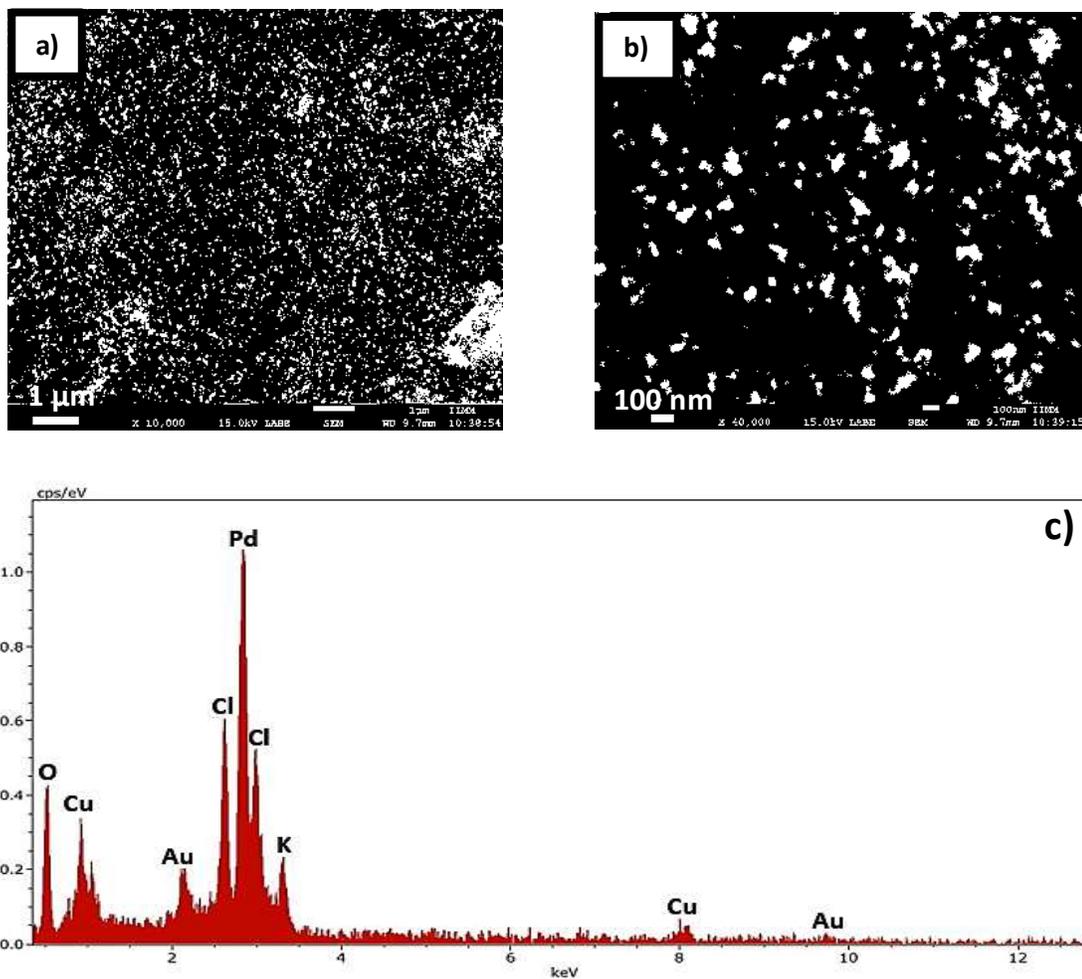


Figura 5.59: Imágenes de MEB a: 10,000 ampliaciones (a), 40,000 ampliaciones (b) usando la técnica de LAGE; c) Análisis EDX.

Sin embargo, en el análisis EDX de la figura anterior, se observa la presencia del pico de absorción de Au y Pd. Así mismo, también se observan picos de Cu correspondientes a la rejilla (portamuestras). Nuevamente existe la presencia del pico de O correspondiente al residuo del extracto, cómo también lo mencionan diversos autores [48, 51, 56, 59]. La presencia de K y Cl se le atribuye no sólo al extracto sino también a las sales precursoras empleadas.

En la Figura 5.60 se observan las imágenes de MEB de una solución coloidal que tenía una concentración de extracto de 0.01 g/mL, y una concentración de 3.14 mM de HAuCl_4 y una concentración de 1.57 mM de K_2PdCl_4 .

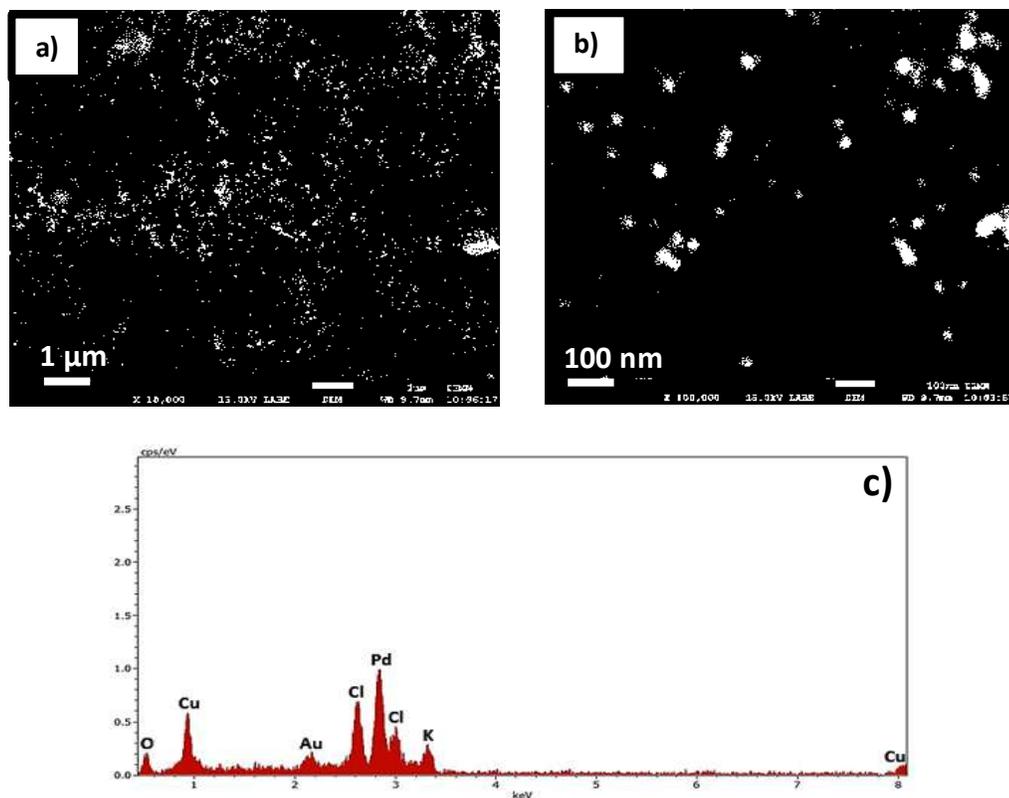


Figura 5.60: Imágenes de MEB a: 10,000 ampliaciones (a) y 100,000 ampliaciones (b); usando la técnica de LAGE; c) Análisis EDX. Usando una concentración de extracto de 0.01 g/mL, y una concentración de 3.14 mM de HAuCl_4 y una concentración de 1.57 mM de K_2PdCl_4 .

En la imagen de MET de campo claro de la Figura 5.61, se observaron NpsAu-Pd de la muestra anterior, con un tamaño entre 2 y 28 nm. La muestra presentó en su totalidad nanopartículas de morfología hexagonal y tamaño promedio de 18 nm.

Observamos que las nanopartículas están homogéneamente distribuidas en la gota del líquido, en algunas incluso se percibe el fenómeno de coalescencia. Sin embargo, se resalta que algunas presentan a simple vista diferencia de contraste entre el centro de la nanopartícula con respecto a la superficie, esto concuerda con lo mencionado por varios autores han mencionado en sus resultados de la obtención de nanopartículas bimetalicas de oro y paladio [58, 80 y 81]. Se ha comentado que el oro tiene un número atómico de 79 mayor al del paladio de 46, por lo tanto, es de esperarse que, si el centro la nanopartícula pertenece al oro, se vea de un mayor contraste que

la superficie de la misma si es de paladio, y esperamos un recubrimiento de tipo núcleo-coraza entre ambos elementos.

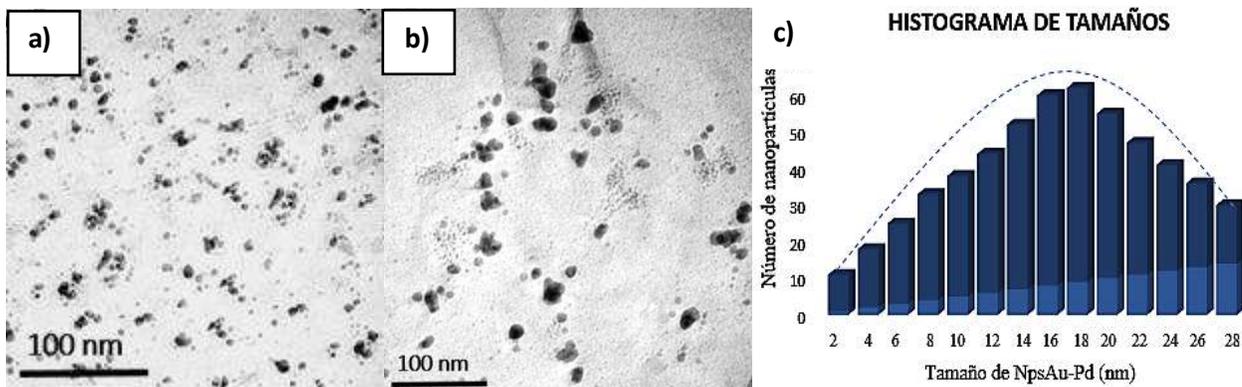


Figura 5.61: Imagen de campo claro en MET (a y b) e histograma de tamaños (c). Usando una concentración de extracto de 0.01 g/mL, y una concentración de 3.14 mM de HAuCl_4 y una concentración de 1.57 mM de K_2PdCl_4 .

En la Figura 5.62, se observan imágenes de HRTEM de la muestra que tenía una concentración de 3.14 mM de HAuCl_4 y una concentración de 1.57 mM de K_2PdCl_4 , así como una concentración de extracto de 0.01 g/mL, dónde se observan nanopartículas de aproximadamente 7 nm que presentaron un crecimiento polinuclear sobre la superficie de las mismas, formándose así los defectos de maclado y facetas truncadas que presentaron las nanopartículas.

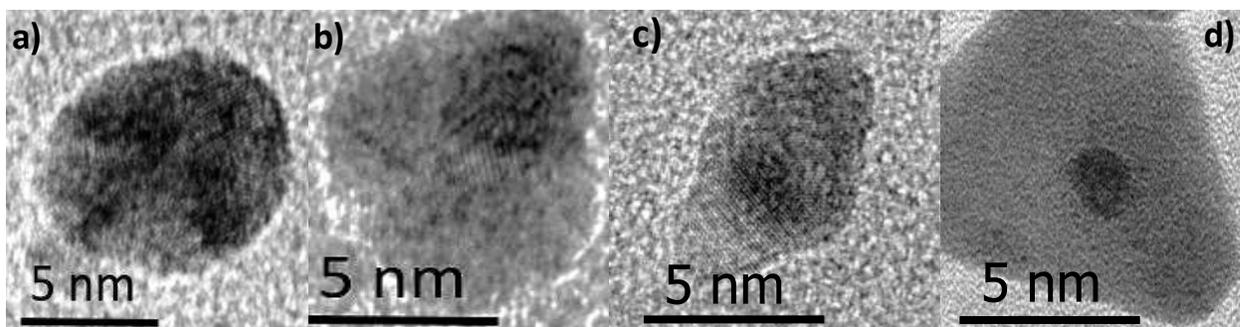


Figura 5.62: Imágenes de alta resolución en MET (a, b, c y d).

La morfología de las nanopartículas es de forma irregular, tiende a ser quasiesférica en algunas y en otras tiende a ser triangular truncada, esta distorsión de la morfología puede ser resultado del fenómeno de coalescencia de las nanopartículas producto de la maduración de Ostwald en las mismas, recordando que la reacción a los 70 minutos ya alcanza su estado estable, se ha comentado que una de las consecuencias de que la planta sea muy rápida en la etapa de reducción, es que produce también que de manera mas rápida se presente el fenómeno de la maduración de Ostwald.

Más sin embargo, nuevamente se observa que hay un núcleo cuyo centro es mas intenso que la superficie, comparando estos resultados con las imágenes de HRTEM que se obtenian de las NpsAu y NpsPd repectivamente, observamos que hay diferencia en la morfología y que aquéllas no presentaban el centro más oscurecido. A pesar de que la morfología es distorsionada por el fenómeno de coalescencia, aún cuando existe este fenómeno, se observan NpsAu-Pd de tamaños menores, que la nanopartícula esté en un rango intermedio entre los 5 y 28 nm también es indicativo de la formación de una estructura tipo núcleo-coraza como comentan diversos autores [52, 58, 80 y 81].

Además, se muestran imágenes de la Transformada Rápida de Fourier (FFT) en la Figura 5.63, aplicadas a las imágenes digitales de alta resolución, obtenidas con el microscopio electrónico de transmisión. Se encontró que las distancias interplanares eran de 2.331 Å correspondiente a los planos (111) de la estructura *fcc* del paladio y 1.421 Å que corresponde a los planos (220) de la estructura *fcc* del oro.

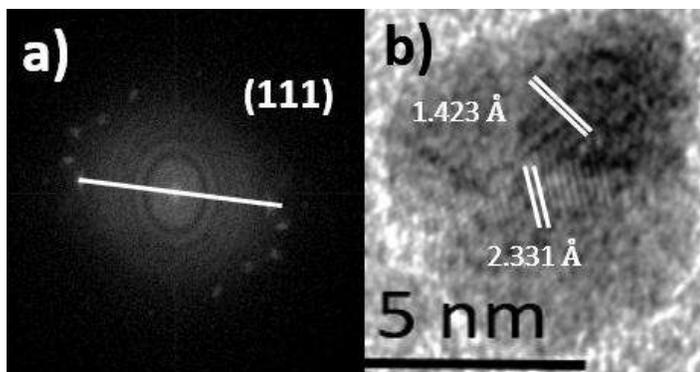


Figura 5.63: Imagen de alta resolución en MET (b) y FFT (a).

En la Figura 5.64 se presentan imágenes de campo oscuro anular de alto ángulo en MET (HAADF-MET), nuevamente recordando que una mayor intensidad en el centro de la nanopartícula corresponde al oro ya que posee un número atómico de 79, y es mayor al número atómico de 46 del paladio, es por eso que esta técnica nos da información muy confiable al llevar a cabo la caracterización de nanopartículas bimetalicas de oro-paladio de tipo núcleo-coraza.

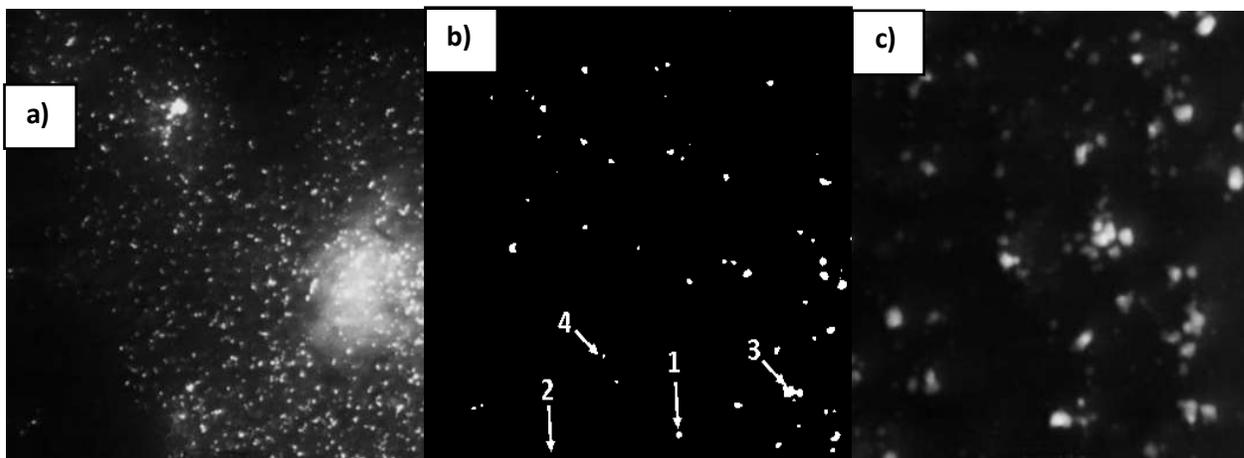


Figura 5.64: Imágenes de HAADF de las NpsAu-Pd (a, b y c). Usando una concentración de 3.14 mM de HAuCl_4 y una concentración de 1.57 mM de K_2PdCl_4 , así como una concentración de extracto de 0.01 g/mL.

En la Figura 5.64 (b) se pueden observar nanopartículas de Au (1); nanopartículas de Pd (2); agregados de nanopartículas monometálicas de Au y Pd (3) y nanopartículas bimetalicas de Au-Pd (4).

Existen dos tipos diferentes de modos de crecimiento de un metal que se nuclea en la superficie de un elemento metálico diferente, que depende de la diferencia de estructuras, y el exceso de energía total, además de la contribución de las energías de deformación, interfaciales y superficiales de estos dos metales. La primera es cuando el metal preferiblemente se depositará en las partículas de metal del núcleo, a menudo epitaxialmente en un modo capa por capa. Este modelo de crecimiento es el llamado Frank-van der Merwe (FM) o capa por capa. El segundo es cuando el metal debe crecer en sitios de alta energía de partículas de metal de sustrato y formar

islas para minimizar la energía del mismo [84]. En este caso observamos crecimiento polinuclear en las nanopartículas bimetálicas oro-paladio formadas.

5.12 Resultados de las pruebas de degradación fotocatalítica de colorantes

5.12.1 Actividad fotocatalítica de NpsAu en la degradación de naranja de metilo (NM)

La actividad fotocatalítica de las NpsAu se demostró por degradación del colorante naranja de metilo (NM) en presencia de las soluciones coloidales bajo radiación solar. La degradación se monitoreó mediante UV-Vis, como se muestra en la Figura 5.65. Inicialmente, el colorante naranja de metilo a una concentración de 0.00035 g/mL, presenta dos picos de absorción característicos ubicados a 290 nm y 450 nm siendo este último el pico cromóforo de la solución como comentan diversos autores [85].

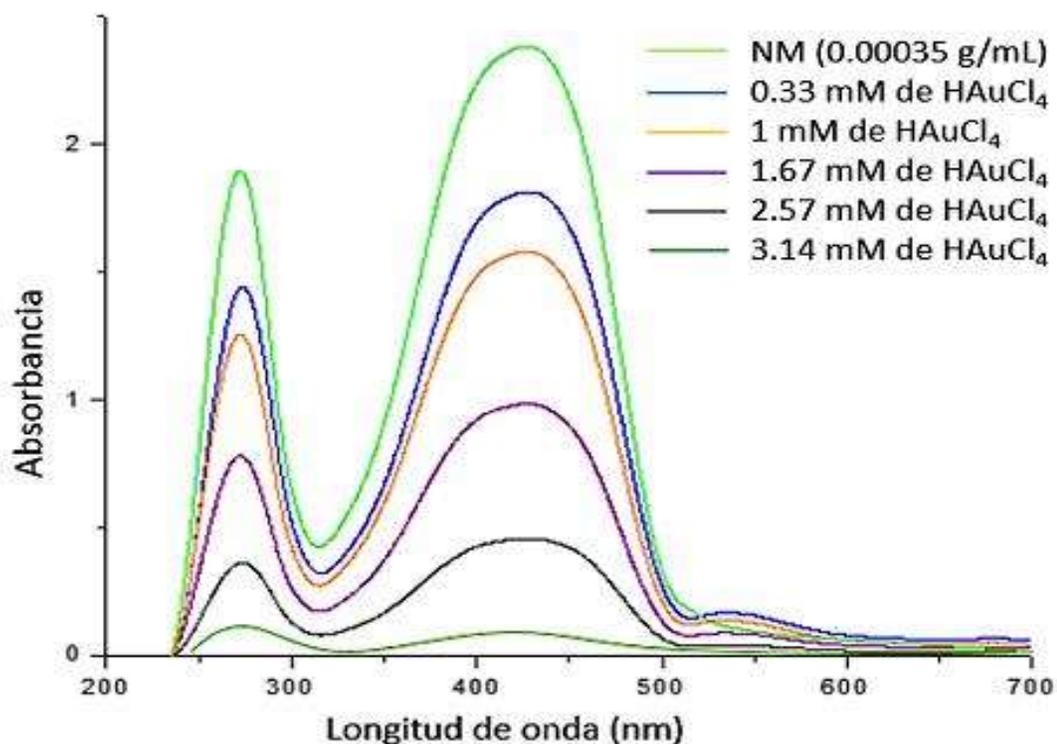


Figura 5.65: Espectros de UV-Vis de la degradación del colorante naranja de metilo a diferentes concentraciones de la suspensión coloidal de NpsAu, después de 36 h de exposición a la luz solar.

La banda de absorbancia ubicada en 450 nm se ensancha al aumentar las concentraciones de la sal precursora en la solución coloidal de oro en: 0.33, 1, 1.67, 2.57 y 3.14 mM. Además, se observa con poca intensidad la presencia del pico de absorción característico de las NpsAu alrededor de los 530 nm, que es más intenso al ser más alta la concentración de la solución coloidal posiblemente debido a que no todas las nanopartículas en la solución coloidal interactúan con el colorante NM. Se demuestra mediante UV-Vis, que la degradación del colorante es muy apreciable usando una concentración de 3.14 mM.

Así mismo observamos en la Figura 5.66 (a), cómo cambia el espectro de UV-Vis en función del tiempo, usando una concentración de la solución precursora de 3.14 mM, en la solución coloidal de las NpsAu, así como la variación de la coloración del NM en función del tiempo. El naranja de metilo es una sal sulfonada, se ha indicado que este colorante también puede ser degradado mediante el empleo de compuestos como el NaBH_4 para formar moléculas orgánicas de tamaño pequeño, y formar especies no tóxicas después, pero la velocidad de reducción es muy lenta. Las nanopartículas metálicas tienen una elevada reactividad y elevada área superficial, que puede acelerar la velocidad de degradación de colorantes incrementando de este modo su eficiencia.

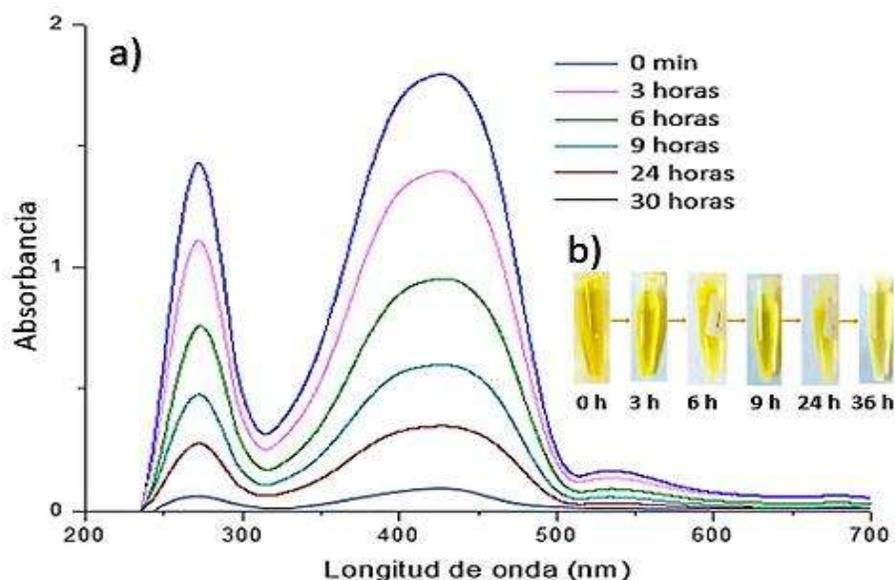


Figura 5.66: Espectros de UV-Vis de la degradación del colorante naranja de metilo a diferentes tiempos (a); Variación de la coloración del colorante usando la misma solución de NpsAu en función del tiempo (b).

Observamos que al comienzo de la reacción existe la presencia del pico característico de las suspensiones coloidales de oro y a medida que la reacción se lleva a cabo el pico desaparece. De igual manera se disminuye la intensidad y el semiancho del pico del colorante NM a medida que transcurre del tiempo de reacción. Se observó que el pico de absorción característico (observado a 445 nm) estaba disminuyendo con el tiempo de exposición y se acercó a la línea de base después de 30 horas de exposición.

El porcentaje de degradación del colorante se determinó mediante la siguiente fórmula (3) y su valor se encontró a casi el 78% después de 48 horas. La Figura 5.66 (b), muestra la degradación gradual del colorante (%) con el tiempo de exposición por irradiación solar.

$$\text{Degradación del colorante (\%)} = [(C_0 - C_t)/C_0] \times 100 \quad (3)$$

Dónde, C_0 es la concentración inicial de la solución de colorante; C_t es la concentración de la solución de colorante después de t horas de tiempo de exposición a la luz solar. Aquí, medimos la concentración de la máxima absorbancia a 450 nm en los espectros de UV-Vis registrados, y determinamos la concentración en función del tiempo, como función del valor de absorbancia. Se ha demostrado que la radiación solar es una técnica efectiva para degradar colorantes como se describe en diversos trabajos [85-87]. Esto puede ser explicado porque durante la exposición solar, los fotones de la luz solar que inciden en las NpsAu presentes en la solución, causan la excitación de los electrones en la superficie de las mismas. Es entonces cuando las moléculas de oxígeno disueltas en la mezcla de reacción pueden aceptar estos electrones de la superficie de las nanopartículas y se convierten en radicales aniónicos de oxígeno. Estos radicales aniónicos rompen la estructura molecular del colorante causando la ruptura de éstas en moléculas orgánicas simples y degradando por lo tanto al colorante NM [87]. También algunos autores [85] señalan que este comportamiento es más favorable en nanopartículas de plata y cobre, debido a que presentan más interacción con las moléculas de oxígeno presentes en la solución coloidal que elementos como el oro y el paladio que tienden a ser menos reactivos con el oxígeno. Es debido a esto que la degradación del colorante toma un tiempo mayor en comparación con los resultados empleando Cu y Ag, donde en 6 horas ya hay una degradación evidente.

5.12.2 Actividad fotocatalítica de NpsAu en la degradación de Azul de Metileno (AM)

En la Figura 5.67 se observan espectros de UV-Vis, empleando una concentración del colorante azul de metileno (AM) de 0.009 g/mL, y la variación de las bandas de absorción en función de la concentración de la sal precursora de oro, en las soluciones coloidales de las NpsAu empleadas. Se obtuvieron las curvas de UV-Vis empleando concentraciones de 0.33, 1, 1.67, 2.57 y 3.14 mM de la sal precursora HAuCl₄.

Se observa que el pico cromóforo del colorante se encuentra situado a 660 nm, y que a medida que se aumenta la concentración de la solución coloidal de NpsAu el pico va disminuyendo su intensidad. Además también se aprecia que el semiancho del pico se aumenta. Es la concentración de 3.14 mM de HAuCl₄ la que presenta una menor intensidad en el pico de absorción, y la mayor degradación de la misma.

Es importante recalcar que la catálisis es un efecto de superficie, por lo que el área superficial que presentan las NpsAu es muy importante para llevar a cabo este fenómeno de una manera efectiva.

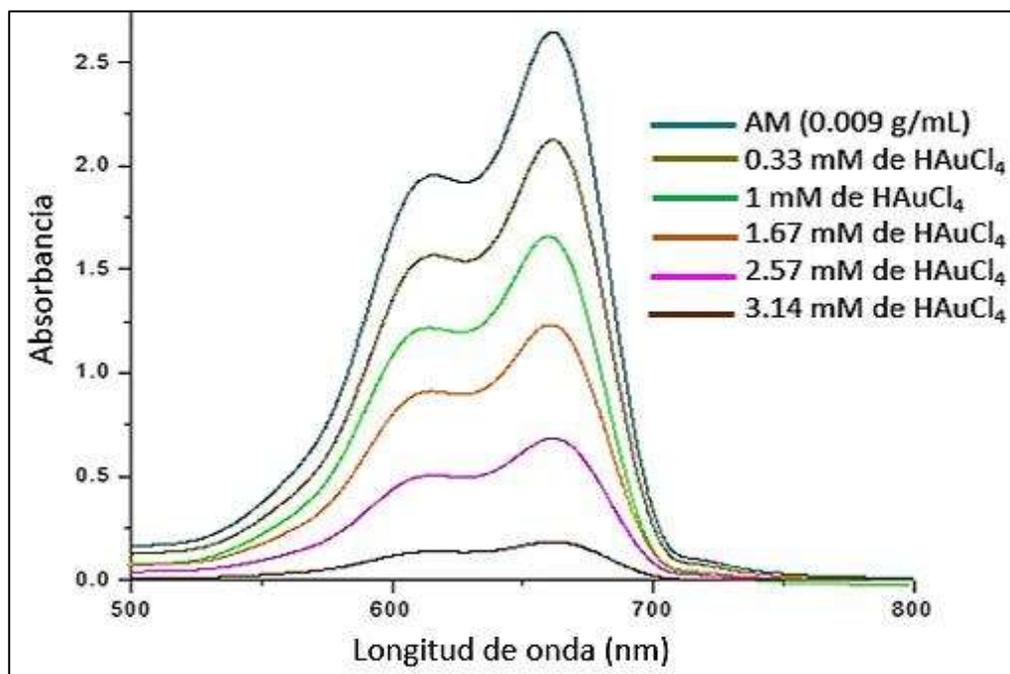


Figura 5.67: Espectros de UV-Vis de la degradación del colorante azul de metileno a diferentes concentraciones de la solución coloidal de NpsAu.

Así mismo, la Figura 5.68 (a), muestra los espectros de UV-Vis del colorante AM, usando la concentración de 3.14 mM de la sal precursora de oro y una concentración inicial de AM de 0.009 g/mL.

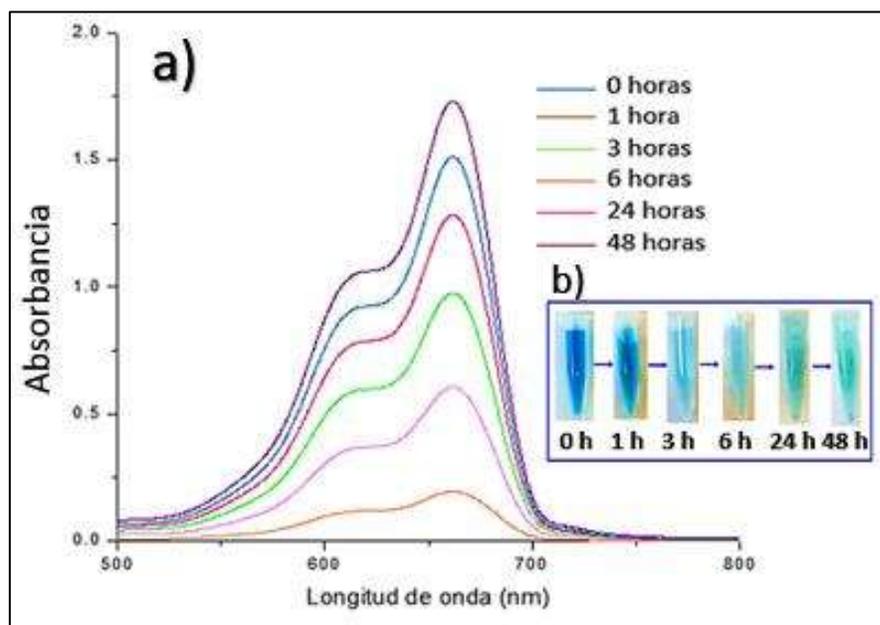


Figura 5.68: Espectros de UV-Vis de la degradación del colorante azul de metileno a diferentes tiempos (a); Variación del color de AM en función del tiempo (b).

El porcentaje de degradación del colorante se determinó mediante (3) y su valor se encontró a casi el 87% después de 48 horas. La Figura 5.68 (b), muestra la degradación gradual del colorante (%) con el tiempo de exposición por irradiación solar.

5.12.3 Actividad fotocatalítica de las NpsPd en la degradación del Naranja de Metilo

La actividad fotocatalítica de las NpsPd se demostró por degradación del colorante naranja de metilo (NM) en presencia de las soluciones coloidales bajo radiación solar.

La degradación se monitoreó mediante UV-Vis, como se muestra en la Figura 5.69. Inicialmente el colorante naranja de metilo a una concentración de 0.00035 g/mL, presenta dos picos de

absorción característicos ubicados a 290 nm y 450 nm siendo este último el pico cromóforo de la solución como comentan diversos autores [85].

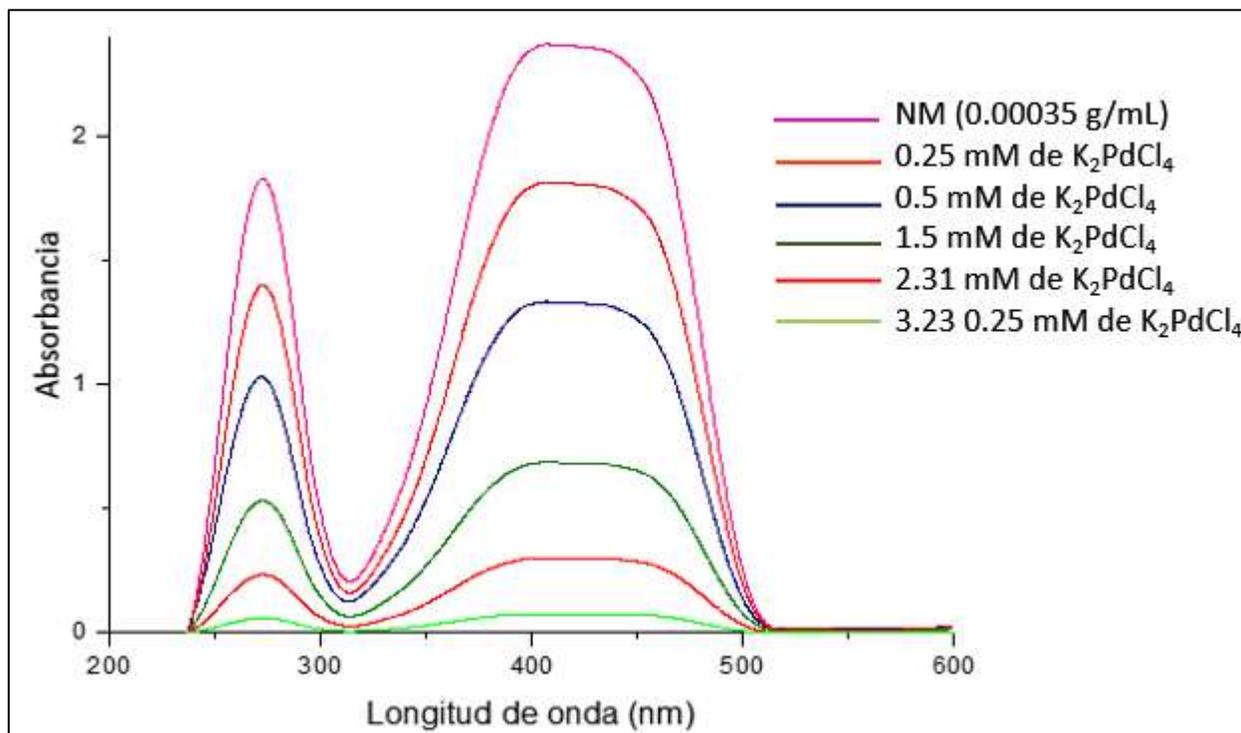


Figura 5.69: Espectros de UV-Vis de la degradación del colorante naranja de metilo a diferentes concentraciones de la solución coloidal de NpsPd.

Se usaron suspensiones coloidales de NpsPd de diferentes concentraciones tales como: 0.25, 0.5, 1.5, 2.31 y 3.23 mM. De igual manera que en los resultados de las NpsAu, disminuye la intensidad y el semiancho del pico del colorante NM a medida que se incrementa la concentración de la sal precursora en la solución coloidal de NpsPd. Se acercó a la línea de base al emplear una concentración de 3.23 mM de K₂PdCl₄ en la suspensión coloidal.

Así mismo, la Figura 5.70 muestra los espectros de UV-Vis del colorante usando la concentración de 3.23 mM de la sal precursora de paladio, donde se observa que, a medida que aumenta el tiempo de reacción, la curva disminuye su intensidad, siendo a las 48 horas la menor intensidad obtenida.

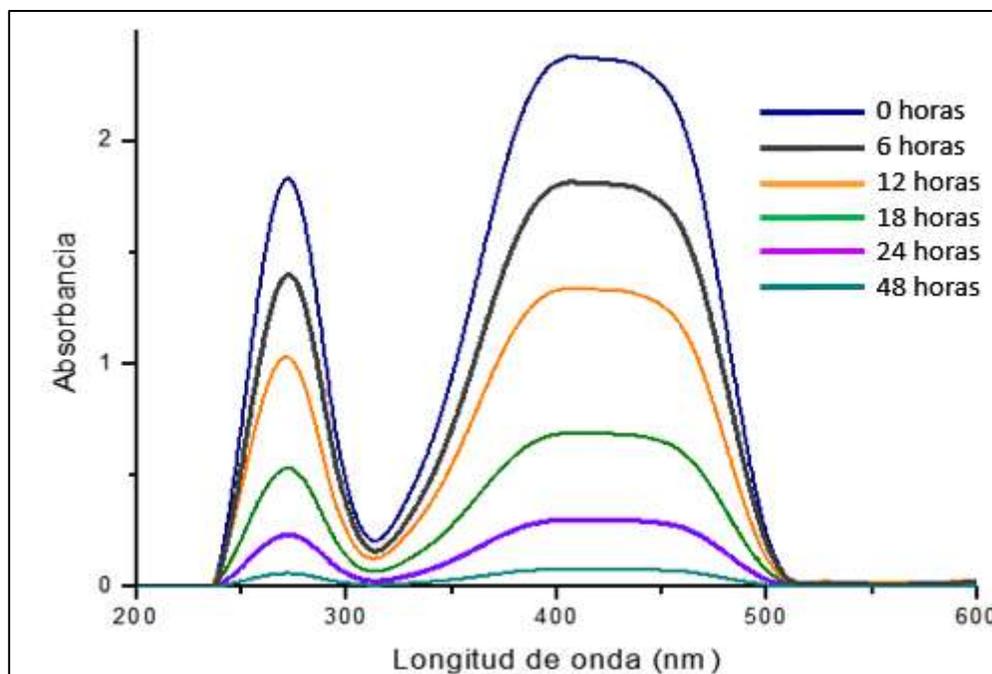


Figura 5.70: Espectros de UV-Vis de la degradación del colorante naranja de metilo a diferentes tiempos usando una concentración de la solución coloidal de paladio de 3.23 mM.

El porcentaje de degradación del colorante se determinó mediante la ecuación (3) y se encontró un valor de 84% después de 48 horas.

5.12.4 Actividad fotocatalítica de NpsPd en la degradación de Azul de Metileno (AM)

En la Figura 5.71, se observan espectros de UV-Vis, empleando una concentración del colorante azul de metileno (AM) de 0.009 g/mL, y la variación de las curvas en función de la concentración de la sal precursora de paladio en las soluciones coloidales de las NpsPd empleadas. Se obtuvieron las curvas de UV-Vis empleando concentraciones de 0.25, 0.5, 1.5, 2.31 y 3.23 mM de la sal precursora K_2PdCl_4 .

Se observa que el pico cromóforo del colorante se encuentra situado a 660 nm y que a medida que se aumenta la concentración de la solución coloidal de NpsPd, el pico va disminuyendo su intensidad. Además también se aprecia que el semiancho del pico aumenta.

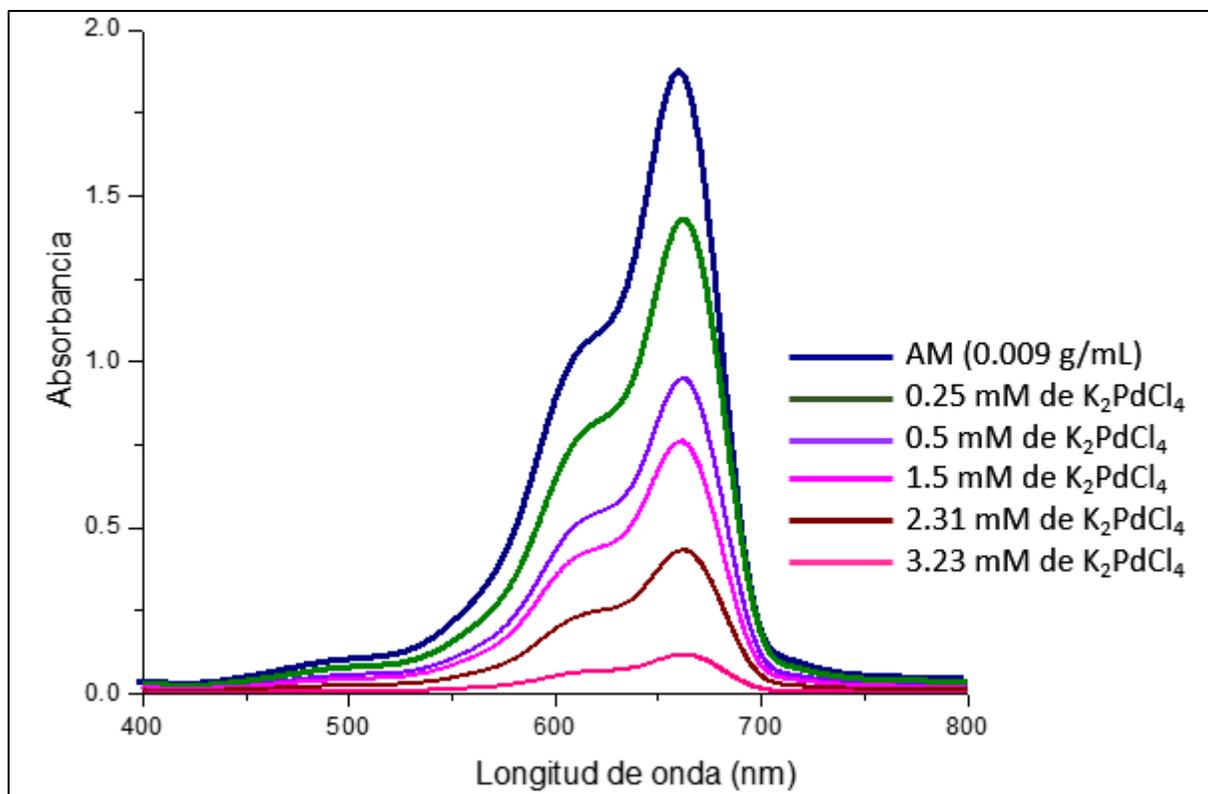


Figura 5.71: Espectros de UV-Vis de la degradación del colorante azul de metileno con una concentración de 0.009 g/mL empleando diferentes concentraciones de las NpsPd.

Es la concentración de 3.23 mM de la sal precursora K_2PdCl_4 la que presenta una menor intensidad en el pico de absorción, y la mayor degradación de azul de metileno.

Así mismo, la Figura 5.72 muestra los espectros de UV-Vis del colorante usando la concentración de 3.23 mM de la sal precursora de paladio y una concentración de 0.009 g/mL de AM, donde se observa que, a medida el tiempo de reacción aumenta la curva disminuye su intensidad, siendo a las 24 horas la menor intensidad obtenida.

El porcentaje de degradación del colorante se determinó nuevamente mediante la ecuación (3) y se encontró un valor de degradación de 77% después de 48 horas.

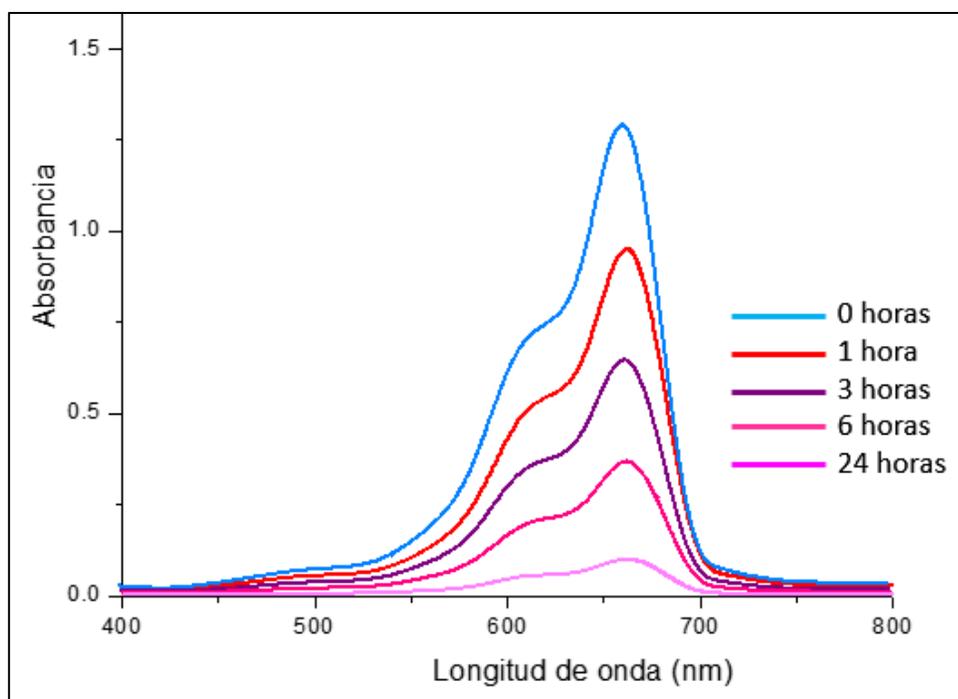


Figura 5.72: Espectros de UV-Vis de la degradación del colorante azul de metileno a diferentes tiempos usando una concentración de la solución coloidal de paladio de 3.23 mM.

5.12.5 Actividad fotocatalítica de NpsAu-Pd en la degradación de Naranja de Metilo (NM)

La actividad fotocatalítica de las NpsAu-Pd se demostró por degradación del colorante naranja de metilo (NM) en presencia de las suspensiones coloidales bajo radiación solar. Se empleó una suspensión coloidal de NpsAu-Pd que tenía una concentración de sal precursora de oro de 3.14 mM, y una concentración de 3.23 mM de sal precursora de paladio. La degradación se monitoreó mediante UV-Vis como se observa en la Figura 5.73. Inicialmente, se observa la curva de UV-Vis correspondiente al colorante naranja de metilo a una concentración de 0.00035 g/mL, presenta dos picos de absorción característicos ubicados a 290 nm y 450 nm siendo este último el pico cromóforo de la solución como comentan diversos autores [85].

Se compara el espectro de UV-Vis correspondiente a las soluciones coloidales que presentaban una concentración de 3.14 mM de sal precursora de oro y otra de 3.23 mM de sal precursora de paladio. Los resultados confirman que la solución de NpsAu-Pd presenta mayor actividad catalítica que las soluciones coloidales de oro y paladio.

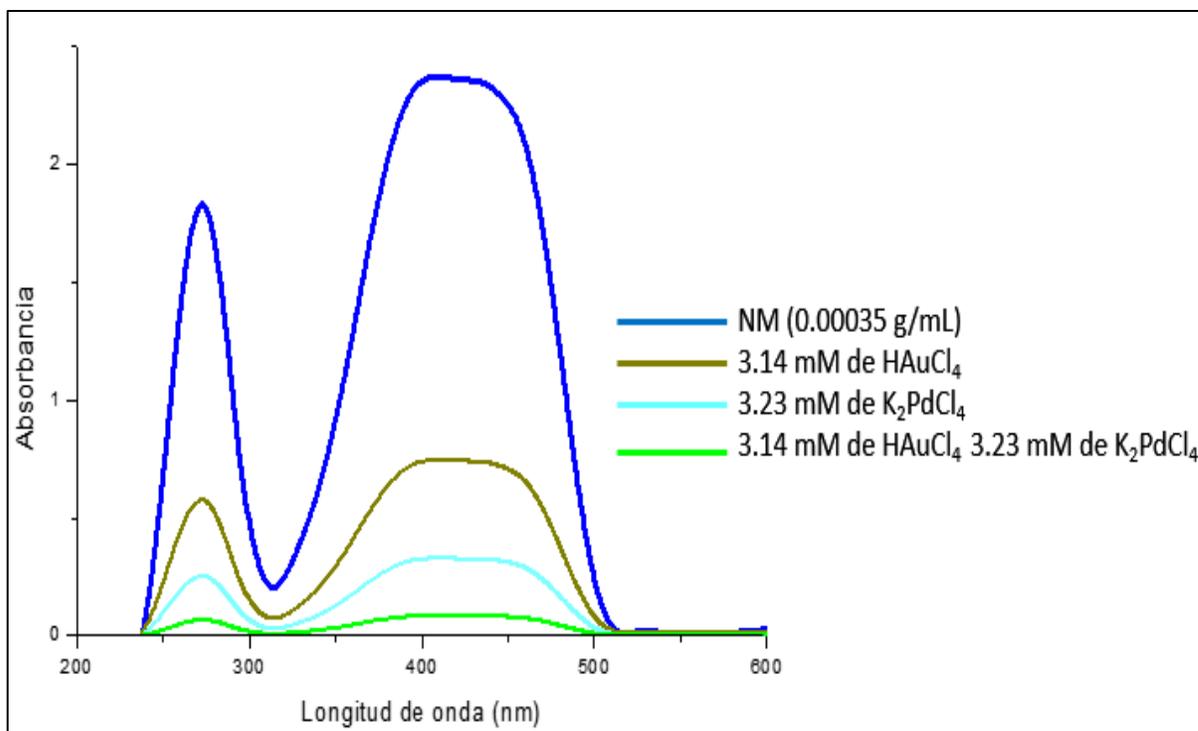


Figura 5.73: Comparación de espectros de UV-Vis del colorante NM; NM y NpsAu; NM y NpsPd y NM con NpsAu-Pd.

El porcentaje de degradación del colorante NM se determinó mediante la ecuación (3) y se encontró un valor de 73% después de 30 horas para la suspensión coloidal de NpsAu empleada, de 84% de degradación para la suspensión de NpsPd cuando transcurrió un tiempo de 48 horas, y de un 89% cuando se usó la suspensión coloidal de NpsAu-Pd en un tiempo de 48 horas.

Se demuestra así que hay una mejora catalítica al emplear nanopartículas Au-Pd en la degradación del colorante NM que cuando se emplearon las suspensiones coloidales de oro y de paladio respectivamente, ya que en menor tiempo se obtuvo un mayor porcentaje de degradación del NM. Se ha comentado a lo largo del presente trabajo, que este aumento en la actividad catalítica puede ser debido a los centros de energía que presentan las nanopartículas, donde hay una mayor concentración de electrones que pueden ser liberados hacia el oxígeno y entonces formar los radicales aniónicos que se requieren en la degradación de las moléculas orgánicas del colorante.

5.12.6 Actividad fotocatalítica de NpsAu-Pd en la degradación de Azul de Metileno (AM)

De igual manera se presentan los resultados de la degradación del colorante azul de metileno (AM) en presencia de las soluciones coloidales bajo radiación solar. Se empleó una solución coloidal de NpsAu-Pd que tenía una concentración de sal precursora de oro de 3.14 mM, y una concentración de 3.23 mM de sal precursora de paladio. La degradación se monitoreó mediante UV-Vis, como se muestra en la Figura 5.74. Inicialmente se observa la curva de UV-Vis correspondiente al colorante AM con una concentración de 0.009 g/mL, siendo banda de absorbancia ubicada a 660 nm la que dará información del comportamiento cromóforo de la solución como comentan diversos autores [85].

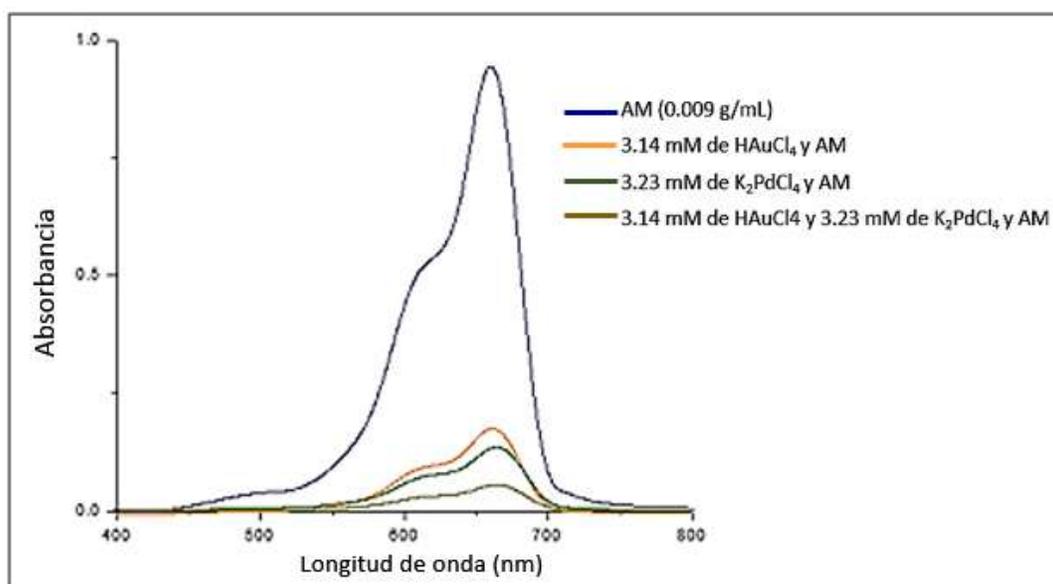


Figura 5.74: Comparación de espectros de UV-Vis del colorante AM; AM y NpsAu; AM y NpsPd y AM con NpsAu-Pd.

El porcentaje de degradación del colorante AM se determinó mediante la siguiente ecuación (3) y se encontró un valor de 83% después de 48 horas para la solución coloidal de NpsAu empleada, de 77% de degradación para la suspensión de NpsPd cuando transcurrió un tiempo de 48 horas, y de un 89% cuando se usó la suspensión coloidal de NpsAu-Pd en un tiempo de 48 horas. A continuación, se resumen en la Tabla 5.1, los resultados del porcentaje de degradación del

colorante NM con una concentración de 0.00035 g/mL, a diferentes tiempos de exposición, usando soluciones coloidales de NpsAu con una concentración de la sal precursora de oro de 3.14 mM, de la sal precursora de paladio se usó una concentración de 3.23 Mm y de ambas concentraciones en suspensión coloidal de las NpsAu-Pd.

Tabla 5.1: Porcentaje de degradación del colorante NM.

Tiempo de exposición (horas)	Degradación del colorante NM (%)		
	NpsAu	NpsPd	NpsAu-Pd
0	0	0	0
1	1	6	2
3	17	12	7
6	33	18	11
9	55	29	28
24	68	43	45
30	73	55	69
48	78	84	89

De igual manera, en la Tabla 5.2 se indica el porcentaje de degradación del colorante AM a diferentes intervalos de tiempo, con una concentración de 0.009 g/mL, a diferentes tiempos de exposición, usando las mismas suspensiones coloidales de NpsAu, NpsPd y NpsAu-Pd empleadas en la degradación del colorante NM.

Tabla 5.2: Porcentaje de degradación del colorante AM.

Tiempo de exposición (horas)	Degradación del colorante AM (%)		
	NpsAu	NpsPd	NpsAu-Pd
0	0	0	0
1	2	1	2
3	9	8	10
6	17	22	24
9	35	33	36
24	54	77	49
30	68	77	67
48	83	77	87

5.13 Posible mecanismo de reacción en la reducción de las sales precursoras de oro y paladio

En el espectro infrarrojo de transformada de Fourier (FTIR) que se obtuvo en el presente trabajo, se observa una banda de absorción intensa entre los 3700 cm^{-1} y 3100 cm^{-1} correspondiente a las vibraciones del grupo funcional -OH, que se encuentra presente en el extracto acuoso de *Tamarix gallica*, es importante analizar lo anterior detalladamente ya que en medios no acuosos o empleando otros solventes como hexano, se ha visto poca presencia de agentes reductores y estabilizantes que lleven a buen término la biosíntesis de nanopartículas metálicas, esto principalmente se debe al fenómeno de solvatación que presentan las moléculas de agua usando extractos acuosos. Los procesos de solvatación están termodinámicamente favorecidos si la energía libre de Gibbs de formación de la solución, es menor que la suma de la energía libre de Gibbs de formación del solvente y el soluto por separado. Así al haber una disminución en la barrera de energía, la nucleación de un nuevo sólido se ve favorecido cuando existe una sobresaturación del sistema con precursores metálicos.

Por otra parte, el HAuCl_4 es un compuesto iónico, conteniendo un catión H^+ y un anión AuCl_4^- , donde el Au tiene estado de oxidación +3, y tres átomos de Cl son covalentemente unidos, mientras que el otro átomo de Cl se encuentra coordinadamente unido. Cuando la reacción da inicio, el Cl que se encuentra unido coordinadamente reacciona con el átomo de hidrógeno de la molécula reactiva de fenol, tal molécula se ha elegido ya que se encuentra en mayor cantidad según el análisis mediante FTIR, como informan algunos autores en el análisis fitoquímico del extracto [69]. El resultado es la formación de tres moléculas de HCl.

En esta etapa el Au está en estado de oxidación +3, por lo tanto, cada átomo de Cl está coordinadamente unido al de Au. Es entonces cuando la molécula busca estabilizar la carga debido a esto dona el par de hidrógenos remanente en su estructura, formándose entonces 3 moléculas de HCl, de la molécula orgánica, por lo tanto, el carbono da su par de electrones al Au para reducir su número de oxidación a cero. Dado que el oxígeno presente en la solución, participa donando su par de electrones al carbono, adquiere una carga positiva, que será neutralizada por la eliminación de estos radicales debido a la actividad antioxidante de las otras moléculas del extracto. La reacción global se presenta en la Figura 5.75.

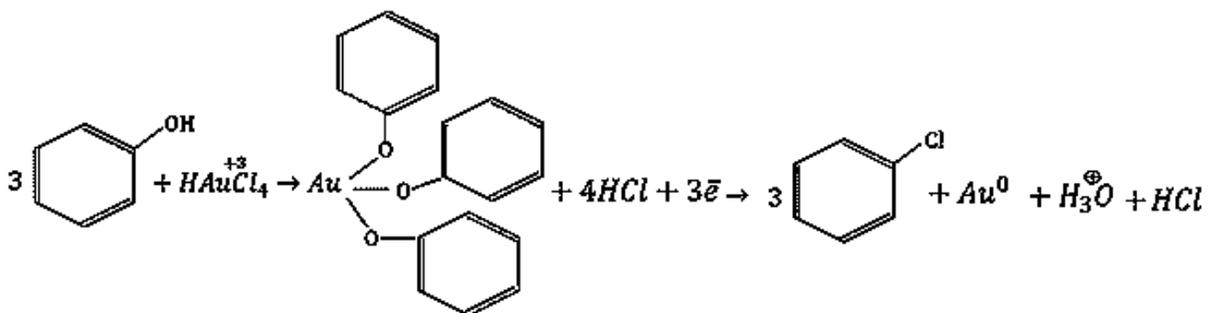


Figura 5.75: Reacción global de la reducción de HAuCl_4 para formar NpsAu .

Así mismo, el K_2PdCl_4 es un compuesto iónico, contiene un catión K^{+2} y un anión PdCl_4^{-2} donde el Pd tiene estado de oxidación +2, y dos átomos de Cl covalentemente unidos, mientras que los otros dos átomos remanentes de Cl están coordinadamente unidos. Cuando la reacción da inicio, el Cl unido coordinadamente reacciona con el átomo de hidrógeno de la molécula reactiva del fenol, para formar dos moléculas de KCl.

Ahora la molécula del fenol busca estabilizar la carga que tiene de más, debido a esto dona el par de hidrógenos remanente en su estructura, formándose entonces 2 moléculas de HCl, de la molécula orgánica, por lo tanto, el carbono da su par de electrones al Pd para reducir su número de oxidación a cero. Dado que el oxígeno presente en la solución, participa donando su par de electrones al carbono, adquiere una carga positiva, que será neutralizada por la eliminación de estos radicales debido a la actividad antioxidante de las otras moléculas del extracto. La reacción global se presenta en la Figura 5.76.

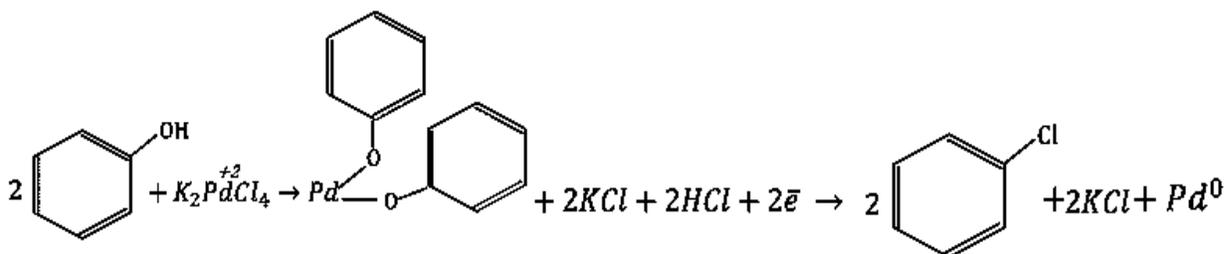


Figura 5.76: Reacción global de la reducción de K_2PdCl_4 para formar NpsPd .

5.14 Mecanismo de reacción en la degradación fotocatalítica de los colorantes AM y NM usando nanopartículas

Se ha demostrado que la radiación solar es una técnica efectiva para degradar colorantes como se describe en diversos trabajos [85-87]. Esto puede ser explicado porque durante la exposición solar, los fotones de la luz solar que inciden en las nanopartículas metálicas presentes en la solución, causan la excitación de los electrones en la superficie de las mismas. Es entonces cuando las moléculas de oxígeno disueltas en la mezcla de reacción pueden aceptar estos electrones de la superficie de las nanopartículas y se convierten en radicales aniónicos de oxígeno. Estos radicales aniónicos rompen la estructura molecular del colorante causando la ruptura de éstas en moléculas orgánicas más simples. Las nanopartículas poseen una gran superficie que actúan como un sustrato para la reacción de transferencia de electrones.

En la Figura 5.77 se propone un mecanismo para la degradación del colorante NM usando nanopartículas metálicas, degradando el colorante a una molécula más sencilla como lo son los derivados de hidrazina.

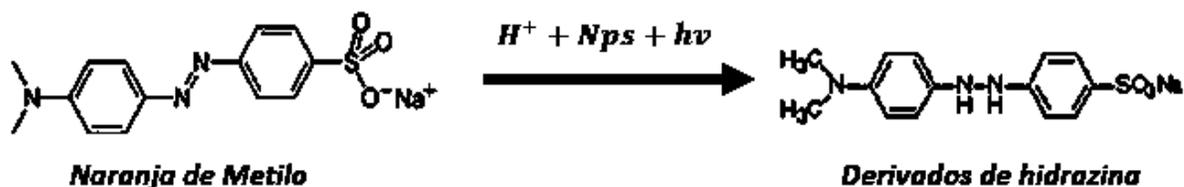


Figura 5.77: Mecanismo propuesto en la degradación del colorante NM.

Así, en todas las reacciones catalíticas llevadas a cabo en este trabajo, las nanopartículas de oro, paladio y bimetalicas actúan como catalizadores eficientes a través del proceso de transferencia de electrones. La fotocatalisis ocurre solamente en la superficie de las nanopartículas metálicas, por lo tanto el aumento de la superficie disponible aumentará grandemente la eficiencia de la degradación. La disminución del tamaño de partícula aumentará la actividad catalítica. En este trabajo las NpsAu-Pd presentaron el menor tamaño, lo cual ayudó a que la reacción de catálisis se lleve a cabo con mayores rendimientos en comparación con las NpsAu y NpsPd.

En la Figura 5.78 se propone un mecanismo para la degradación del colorante AM usando nanopartículas metálicas, degradando el colorante a una molécula menos compleja como lo es el azul de leucometileno.

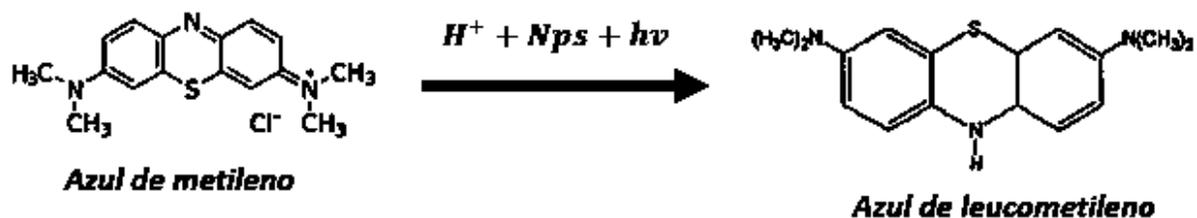


Figura 5.78: Mecanismo propuesto en la degradación del colorante AM.

CAPITULO VI. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En la Tabla 6.1 se observa que a medida que se incrementa la cantidad del extracto, se incrementa el tamaño promedio de las NpsAu, independientemente de la concentración del extracto las formas de las nanopartículas no varían, siendo esférica, triangular, hexagonal, tetraedral, octaedral, pentagonal, triangular truncada y rodillos. Sin embargo, se aprecia que en la misma medida la frecuencia de las partículas mtp se incrementa con respecto a las esféricas, mientras que la dispersión de las nanopartículas disminuye.

Tabla 6.1. Tabla de resumen de resultados, variando la concentración de extracto y manteniendo la concentración de la sal de oro en 2.5 mM, temperatura ambiente y tiempo de reacción a las 24 horas.

Concentración de extracto de taray (g/mL)	Tamaño de nanopartícula promedio (nm)	Tipo de morfología	Mayor frecuencia de morfología	Dispersión
0.007	18	Esférica, triangular, hexagonal, tetraedral, octaedral, pentagonal, triangular truncada y rodillos	Esférica	Buena
0.0085	18.2	Esférica, triangular, hexagonal, tetraedral, octaedral, pentagonal, triangular truncada y rodillos	Esférica	Buena
0.0125	33.2	Esférica, triangular, hexagonal, tetraedral, octaedral, pentagonal, triangular truncada y rodillos	Esférica	Disminuye
0.0142	55.6	Esférica, triangular, hexagonal, tetraedral, octaedral, pentagonal, triangular truncada y rodillos	Mtp	Disminuye
0.02	58.9	Esférica, triangular, hexagonal, tetraedral, octaedral, pentagonal, triangular truncada y rodillos	Mtp	Disminuye

En el presente trabajo, se pudo observar que se disminuye la dispersión de las NpsAu y NpsPd cuando una mayor cantidad de extracto es empleada, dado que, como fue apreciado en varias figuras de MEB y MET, las partículas pequeñas se adhieren a las partículas más grandes sobre todo en las zonas de densidad electrónica mayor.

Antes de verse como una desventaja el contar con una variedad de morfologías obtenidas durante este proceso, resulta bastante interesante desde el punto de vista de la síntesis de materiales, ya que es razonable que, a través de los métodos convencionales, puede controlarse la obtención de una sola morfología al seleccionar adecuadamente un modificador de forma orgánico específico, de tal manera, que para lograr diversas morfologías, diferentes sustancias surfactantes tendrían que ser empleadas, algo que, de una forma simple y económica, se obtiene a través de esta síntesis verde.

Por otro lado, la diversidad de morfologías es favorable para algunas aplicaciones como las catalíticas, dada la presencia de múltiples facetas las cuales implican mayor área superficial y crecimiento en planos de mayor densidad electrónica, o de contacto y, consecuentemente, al haber mayor densidad de electrones se mejora así la actividad catalítica como lo mencionan diversos autores [82-87].

Las facetas truncadas y zonas de maclado presentes en las nanopartículas, son zonas de elevada energía donde se encuentran electrones libres que, por ejemplo mediante el proceso de fotocatalisis, son los responsables de convertir los radicales aniónicos de oxígeno en los colorantes azul de metileno y naranja de metilo, siendo básicamente estos radicales los responsables de modificar su estructura molecular, causando su ruptura para transformarse en moléculas orgánicas más simples como derivados de hidrazina y azul de leucometileno.

En la Tabla 6.2 se observa que a medida que se incrementa la concentración de sal precursora, se incrementa el tamaño de nanopartícula obtenido, lo cual está de acuerdo con la síntesis química convencional que menciona; a mayor cantidad de agente precursor, mayor es el tamaño de la nanopartícula formada [37].

En cuanto al tipo de morfología obtenido, se observa que existe un cambio respecto a la concentración de la sal precursora de oro, ya que inicialmente usando una concentración de 1.5 mM, las nanopartículas son de morfología esférica y, a mayor concentración de sal, se presenta

una mayor cantidad de facetas, lo que puede ser atribuido a un crecimiento desde la superficie de las nanopartículas, que conlleva a un crecimiento rápido en zonas de maclado, dada la consecuente atracción de los átomos para inducir un crecimiento en planos de mayor densidad planar. Otros autores también han comentado este tipo de crecimiento [74-77].

Tabla 6.2. Tabla de resultados variando la concentración de sal precursora de oro y manteniendo constante la concentración del extracto en 0.0085 g/mL, temperatura constante, tiempo de reacción a las 24 horas.

Concentración de sal precursora H _{Au} Cl ₄ (mM)	Tamaño de nanopartícula promedio (nm)	Tipo de morfología	Morfología mayoritaria	Dispersión
1.50	21	Esférica, triangular, hexagonal, tetraedral, octaedral, pentagonal, triangular truncada y rodillos	Esférica	Mayor
2.50	22.2	Esférica, triangular, hexagonal, tetraedral, octaedral, pentagonal, triangular truncada y rodillos	Hexagonal	Disminuye
4.20	46.1	Esférica, triangular, hexagonal, tetraedral, octaedral, pentagonal, triangular truncada y rodillos	Mtp	Menor
4.70	77.8	Esférica, triangular, hexagonal, tetraedral, octaedral, pentagonal, triangular truncada y rodillos	Mtp	Menor

La cantidad de formas de las partículas mtp son idénticas independientemente del extracto usado o la concentración de sal precursora, lo que confirma que *Tamarix gallica* presenta sustancias orgánicas ligantes que son las causantes de un crecimiento anisotrópico inducido, es importante mencionar que estos ligantes deben ser distintos en su estructura y polaridad para que puedan

adherirse a los diferentes planos cristalinos causando esa diversidad de formas. Definitivamente, al lograr esta diversidad de morfologías, se promueve un aumento en la eficiencia catalítica del material, ya que como se mencionó anteriormente, estas son zonas de elevado efecto cuántico, y en el presente trabajo se requiere que haya una mayor cantidad de electrones en la superficie de las nanopartículas para incrementar el efecto fotocatalítico. Es por ello, que en este trabajo hacemos hincapié en valorar el efecto de esta diversidad de morfologías en fenómenos bastante prácticos como la fotocatalisis.

Al haber encontrado las condiciones de equilibrio del sistema, vemos cómo se comporta la solución coloidal en el estado estable o en un tiempo el cual tiende a infinito, y así mismo, describimos la morfología y caracterización del material en condiciones de estado estable y temperatura ambiente.

En la Tabla 6.3, se observa el efecto de la concentración del extracto de *Tamarix gallica*, ya que a medida que aumenta se obtiene una mayor cantidad de morfologías y un tamaño de nanopartícula mayor a su vez, lo cual dicta que si la concentración de extracto aumenta hay una mayor cantidad de sustancias presentes en el extracto que actúan como modificadores de forma. A su vez, se observa que la velocidad de reducción de iones metálicos aumenta, pero la velocidad en la etapa de crecimiento de NpsPd disminuye.

Es empleado una concentración de taray de 0.007 g/mL, cuando aparecen ocho morfologías en las NpsPd sintetizadas, tales como quasiesférica, hexagonal, cúbica, icosaedra, triangular, triangular truncada, octaedra y tetraedra. El aumento en la cantidad de morfologías se debe a que existe una mayor cantidad de sustancias que pueden inducir el crecimiento, en planos de mayor densidad atómica y está relacionado a sustancias que sean afines generando atracciones electrostáticas.

Así mismo, puede haber 3 factores que tienen influencia en el comportamiento de la concentración de extracto, estos factores son: La velocidad de reducción de los iones al emplear diferentes concentraciones de extracto, la concentración de diversos agentes reductores en las concentraciones empleadas de extracto, la afinidad que tienen estas sustancias con los iones metálicos para crecer por planos de mayor densidad atómica de la sal precursora de paladio.

Tabla 6.3. Tabla de resumen de resultados, variando la concentración de extracto y manteniendo la concentración de la sal de paladio en 3.23 mM, temperatura ambiente y tiempo de reacción a las 24 horas.

Concentración de extracto de taray (g/mL)	Cantidad de morfologías	Tipo de morfología	Morfología mayoritaria	Tamaño de nanopartícula promedio (nm)	Dispersión
0.0048	6	Quasiesférica, hexagonal, cúbica, icosaedra, octaedra y tetraedra	Esférica	7.2	Buena por la poca cantidad de nanopartículas
0.0065	6	Quasiesférica, hexagonal, cúbica, icosaedra, octaedra y tetraedra	Esférica	7.6	Buena por la poca cantidad de nanopartículas
0.007	8	Quasiesférica, hexagonal, cúbica, icosaedra, triangular, triangular truncada, octaedra y tetraedra	Esférica	8.2	Aumenta
0.0085	8	Quasiesférica, hexagonal, cúbica, icosaedra, triangular, triangular truncada, octaedra y tetraedra	Esférica	9.7	Aumenta
0.01	8	Quasiesférica, hexagonal, cúbica, icosaedra, triangular, triangular truncada, octaedra y tetraedra	Quasiesférica	11	Aumenta
0.0125	8	Quasiesférica, hexagonal, cúbica, icosaedra, triangular, triangular truncada, octaedra y tetraedra	Quasiesférica	12.2	Aumenta
0.0142	8	Quasiesférica, hexagonal, cúbica, icosaedra, triangular, triangular truncada, octaedra y tetraedra	Quasiesférica	13	Aumenta

En la Tabla 6.4, se dan los resultados cuando se mantiene la concentración del extracto constante en 0.01 g/mL, se observa que cuando la concentración de la sal precursora de paladio aumenta, es mayor el tamaño de nanopartícula formada. A su vez también la cantidad de morfologías que presentan las NpsPd es mayor, dándose una diversidad de morfologías, debido a que existe un incremento en la cantidad de defectos de maclado, esto está de acuerdo con la teoría por síntesis convencional que dice que a mayor cantidad de sal precursora mayor es el tamaño de nanopartícula obtenido.

Tabla 6.4. Tabla de resumen de resultados, manteniendo la concentración del extracto en 0.01 g/mL, temperatura constante, tiempo de reacción a las 24 horas.

Concentración de sal precursora K_2PdCl_4 (mM)	Cantidad de morfologías	Tipo de morfología	Morfología mayoritaria	Tamaño de nanopartícula promedio (nm)	Dispersión
0.25	6	Quasiesférica, hexagonal, cúbica, icosaedro, octaedro y tetraedro	Quasiesférica	7.2	Buena
0.50	6	Quasiesférica, hexagonal, cúbica, icosaedro, octaedro y tetraedro	Quasiesférica	7.5	Menor
1.50	8	Quasiesférica, hexagonal, cúbica, icosaedro, triangular, triangular truncada, octaedro y tetraedro	Quasiesférica	8	Menor
2.31	8	Quasiesférica, hexagonal, cúbica, icosaedro, triangular, triangular truncada, octaedro y tetraedro	Quasiesférica	10	Menor

3.23	8	Esférica, triangular, hexagonal, tetraedral, octaedral, pentagonal, triangular truncada y rodillos	Quasiesférica	11	Menor
3.85	8	Esférica, triangular, hexagonal, tetraedral, octaedral, pentagonal, triangular truncada y rodillos	Quasiesférica	11.5	Menor

En comparación con el tamaño obtenido por las NpsAu, vemos que el tamaño que presentan las NpsPd es menor, posiblemente el menor tamaño se debe a que la etapa de nucleación es más rápida empleando la sal precursora de paladio, y por lo tanto se lleva a cabo una formación de núcleos más explosiva. Posiblemente hay sustancias presentes en el extracto más afines a la sal precursora de paladio, y por lo tanto se favorece que la etapa de reducción de iones sea más rápida, por otra parte, se observan nuevamente mayor formación de morfologías, que son producto del defecto de maclado en las NpsPd.

Es por ello, que tanto las concentraciones de la sal precursora como del extracto, son las responsables del tipo y tamaño de morfologías que se presentan, dando así por resultado diferentes tipos de morfologías y tamaños.

En la Tabla 6.5, se dan los resultados si se mantiene la concentración del extracto constante en 0.01 g/mL, se observa que la morfología que se presenta es quasiesférica o irregular, el núcleo de las nanopartículas se presentó como quasiesférico, al principio se observa que las nanopartículas son de tamaños mayores a 70 nm, posiblemente las NpsPd nuclearon de manera homogénea y formaron sólidos nanométricos empleando bajas cantidades de la sal precursora de paladio, recordando que, primeramente, se forman semillas de oro, es posible que la cantidad de extracto contenía la suficiente cantidad de agentes reductores, pero no de agentes estabilizantes para controlar el tamaño de las nanopartículas, cuya atracción electrostática es significativa para formar ese tipo de formaciones, y por ende el tamaño de nanopartícula no se controla de tal manera.

Tabla 6.5. Tabla de resumen de resultados manteniendo la concentración del extracto en 0.01 g/mL, temperatura constante, tiempo de reacción a las 24 horas.

Concentración de sal precursora H ₂ AuCl ₄ (mM)	Concentración de sal precursora K ₂ PdCl ₄ (mM)	Cantidad de morfologías	Tipo de morfología	Morfología mayoritaria	Tamaño de nanopartícula promedio (nm)	Dispersión
0.333	0.083	3	Quasiesférica, hexagonal e icosaedral	Quasiesférica	72.2	Poca hay fenómenos de agregación
1.00	0.17	3	Quasiesférica, hexagonal e icosaedral	Quasiesférica	70.3	Poca hay fenómenos de agregación
1.67	0.50	3	Quasiesférica, hexagonal e icosaedral	Quasiesférica	68.8	Poca hay fenómenos de agregación
2.33	0.50	3	Quasiesférica, hexagonal e icosaedral	Quasiesférica	30.2	Mayor
2.57	0.57	8	Esférica, triangular, hexagonal, tetraedral, octaedral, pentagonal, triangular truncada y rodillos	Quasiesférica	25.2	Mayor
3.14	1.57	8	Esférica, triangular, hexagonal, tetraedral, octaedral, pentagonal, triangular truncada y rodillos	Quasiesférica	18	Mayor

Al incrementar la concentración de la sal precursora de paladio, la cantidad de agentes reductores y estabilizantes es tal, que la nucleación del paladio ya no es de tipo homogénea, sino ya resulta una del tipo heterogéneo, de los iones de paladio sobre la superficie de las nanopartículas de oro.

CAPÍTULO VII. CONCLUSIONES FINALES

En este trabajo, se sintetizaron exitosamente nanopartículas monometálicas de oro, paladio y bimetalicas de oro (núcleo)-paladio (coraza), utilizando extracto acuoso de hojas y tallo de la planta *Tamarix gallica* como agente reductor y estabilizante, llevando a cabo la biosíntesis de nanopartículas metálicas en solo un paso, sin necesidad de emplear otros agentes estabilizantes o reductores y a temperatura ambiente.

Se encontró que esta planta es relativamente rápida para la bio-reducción de metales de transición (Au y Pd), dado que el tiempo para obtener las primeras nanopartículas fue de solo 5 minutos. Por lo tanto, se acepta la hipótesis de que la planta contiene un fuerte poder antioxidante, en donde la técnica de FTIR mostró los grupos funcionales de alcoholes, ácidos carboxílicos y cetonas que fueron atribuidos a la reducción, mientras que los aldehídos, arilos y alcanos remanentes en las nanopartículas indican su participación como estabilizantes.

La aportación científica principal de este trabajo con respecto a otros utilizando síntesis verde mediante plantas, fue en primer lugar la rapidez con que se lleva a cabo la bio-reducción, la efectividad en la dispersión de las nanopartículas, la presencia de una variedad de partículas macladas que, contra partículas esféricas, presentan áreas superficiales mayores sin el empleo de diversas sustancias surfactantes que pueden ser contaminantes y que, al reducir su toxicidad, permite el uso de este material para su aplicación en el campo de la medicina, como transportadores de diversos tipos de fármacos.

Se obtuvo un nuevo método de biosíntesis, que incluye además la formación de nanopartículas bimetalicas de oro-paladio en un solo paso, en un tiempo de reacción muy corto.

La estructura de las Nps, se analizó mediante UV-Vis, MEB, MET y DRX. La técnica de UV-Vis confirmó la presencia de NpsAu debido a la banda de absorción SPR alrededor de los 530 nm. A su vez, se comprobó la existencia de una banda alrededor de los 200-340 nm para soluciones coloidales de paladio. Se confirmó la presencia de nanopartículas tipo núcleo (Au)-coraza (Pd) debido a la disminución de la banda de absorción de oro.

Mediante UV-Vis se apreció que a medida que el tiempo se incrementa, el pico de las Nps mono y bimetalicas aumenta en intensidad y tiende a desplazarse hacia el azul, así como el semiancho del pico se incrementa. Esos comportamientos en función del tiempo indican una mayor cantidad

de Nps formadas, el tamaño de nanopartícula promedio aumentó, y la distribución de tamaños fue mayor.

También se determinó que a medida que se incrementa la relación sal precursora/extracto, se obtiene un pico de absorción más intenso que se desplaza hacia el rojo, acompañado de un ensanchamiento de los mismos, debido a que se aumentó la cantidad de NpsAu y NpsPd en la solución coloidal y su tamaño de nanopartícula promedio.

En las NpsAu se observó además una absorción alrededor de los 700 nm, que se dedujo aparece debido a la formación de nanotriángulos.

Mediante MEB se confirmó la presencia de Nps homogéneamente distribuidas. Mediante el análisis químico por EDS se confirmó la existencia de un pico característico de oro (2.6 keV), y paladio (2.1 keV).

Mediante MET se determinó el rango de tamaño de las NpsAu entre 7.3 nm y 78.3 nm, mientras que las NpsPd presentaron tamaños entre 5 y 31 nm, y las NpsAu-Pd entre 2 y 28 nm, siendo éstas últimas las que obtuvieron menor distribución de tamaños.

En las imágenes de HRTEM se logró observar la presencia de maclado dando morfologías de Nps semiesféricas, triangulares y hexagonales. Las NpsAu-Pd presentaron morfología irregular y mediante HRTEM se logró observar una estructura de tipo núcleo-coraza.

Los análisis mediante DRX indicaron que se obtuvieron las reflexiones y planos característicos del oro y paladio, las sales NaCl y KCl se forman como consecuencia del secado de las muestras y no afectan la calidad y formación de las nanopartículas.

Los patrones de difracción de área selecta (SAED) en MET indicaron su naturaleza policristalina, y se confirmaron los planos característicos de la estructura *fcc* del oro y paladio.

La aplicación fotocatalítica de las Nps se evaluó mediante la degradación de los colorantes naranja de metilo (NM) y azul de metileno (AM). El porcentaje de degradación del colorante AM fue de 75% después de 24 horas para las NpsAu, de 82% en NpsPd en un tiempo de 27 horas, y de un 89% para NpsAu-Pd en 22 horas. Para el colorante NM el porcentaje de degradación se determinó en un 73% después de 30 horas, de 82% para las NpsPd en 37 horas, y de un 89% para

NpsAu-Pd en un tiempo de 30 horas. Demostrando así una mejora técnica en las propiedades como fotocatalizadores de las Nps bimetálicas Au-Pd.

7.1 Trabajo futuro

Se propone como trabajo futuro realizar una optimización de las morfologías obtenidas en este trabajo, empleando las concentraciones más óptimas, ya que en el mismo se han presentado bases científicas, condiciones de biosíntesis y explicación de los fenómenos ocurridos. Además, determinar si existe una mejora empleando morfologías triangulares o semiesféricas y comparar ambas morfologías en la degradación de los colorantes AM y NM.

7.2 Recomendaciones

La biosíntesis de nanopartículas metálicas usando extractos de plantas, hoy en día resulta ser una de las técnicas más favorables para la obtención de estos materiales, debido a su bajo costo, baja toxicidad, rapidez de las reacciones y obtención de nanopartículas dispersas y con variedad de morfologías.

Sin embargo, cada planta, como se ha mencionado anteriormente, actúa diferente debido a la composición de proteínas, taninos y flavonoides que pueden actuar como agentes reductores y estabilizantes.

Se recomienda antes de emplear el extracto de una planta, investigar si existe un análisis fitoquímico de la misma. Así como la existencia de un ensayo de DPPH, y evaluar si la planta resulta conveniente.

Ya que, los ensayos fitoquímicos dan información sobre las moléculas que tienen un efecto antioxidante, y la capacidad antioxidante es la propiedad que se desea en el extracto para reducir las sales precursoras.

Si se hace caso a esta recomendación, se ahorrará mucho tiempo a la hora de obtener e interpretar los resultados y plantear un mecanismo de reacción en la biorreducción.

CAPÍTULO VIII. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] SHEN Y, XIE A, YU X, LINGUANG Q, ZHANG L, ZHANG Q. Green synthesis of Silver Nanoparticles using *Capsicum Annuum*. *Green Chemistry*. 9(8), 852-858, 2007.
- [2] CHANDRAN P, CHAUDHARY M, PASRICHA R, AHMAD A, SASTRY M. Synthesis of Gold Nanotriangles and Silver Nanoparticles Using *Aloe Vera* plant extract. *Biotechnol Prog*. 22(2), 577-583, 2006.
- [3] MORENO-MAÑAS M, PLEIXATS R. Formation of Carbon–Carbon Bonds under Catalysis by Transition-Metal Nanoparticles. *Acc. Chem. Res*. 36(8), 638-643, 2003.
- [4] SAU T K, ROGACH A L. Nonspherical noble metal nanoparticles: colloid-chemical synthesis and morphology control. *Adv Mater*. 22(16), 1781–1804, 2010.
- [5] TOSHIMA N. Capped bimetallic and trimetallic nanoparticles for catalysis and information technology. *Macromol Symp*. 270(1), 27–39, 2008.
- [6] CHAUDHURI R G, PARIA S. Core/shell nanoparticles: classes, properties, synthesis mechanisms, characterization, and applications. *Chem Rev*. 112(4), 2373–2433, 2012.
- [7] KARELE S, GOSAVI S W, URBAN J, KULARNI S K. Nanoshell particles: synthesis, properties and applications. *Curr Sci*. 91(8), 1038–1052, 2006.
- [8] OLDENBERG S J, AVERITT R D, WESTCOTT S L, HALAS N J. Nanoengineering of optical resonances. *Chemical Physics Letters*. 288(2-4), 243–247, 1998.
- [9] SYED M A, BOKHARI S H. Gold Nanoparticle Based Microbial Detection and identification. *Journal of Biomedical Nanotechnology*. 7(2), 229-237, 2011.
- [10] HUANG X, EL-SAYED M A. Gold nanoparticles: Optical properties and implementations in cancer diagnosis and photothermal therapy. *Journal of Advanced Research*. 1(1), 13-28, 2010.
- [11] KSOURI R, FALLEH H, MEGDICHE W, TRABELSI N, MHAMDI B, CHAIEB K, BAKROUF A, MAGNÉ C, ABDELLY C. Antioxidant and antimicrobial activities of the edible medicinal halophyte *Tamarix gallica* L. and related polyphenolic constituents. *Food and Chemical Toxicology*. 47(8), 2083-2091, 2009.

- [12] ANCHANA C, APHIWAT T, NUANSRI R. Screening of antioxidant activity and antioxidant compounds of some edible plants of Thailand. *Food Chemistry*. 92(3), 491–497, 2005.
- [13] SERAWAT A, SULTANA S. Evaluation of possible mechanisms of protective role of *Tamarix gallica* against DEN initiated and 2-AAF promoted hepatocarcinogenesis in male wistar rats. *Life Science*. 79(15), 1456–1465, 2006.
- [14] SHAH M, FAWCETT D, SHARMA S, KUMAR S, POINERM G. Green Synthesis of Metallic Nanoparticles via Biological Entities. *Mady Elbahri*. 8(11), 7278-7308, 2015.
- [15] SANTOS-HERNÁNDEZ D, GONZÁLEZ-GARCÍA M B, COSTA GARCÍA A. Metal-Nanoparticles Based Electroanalysis. *Electroanalysis*. 14(18), 1225–1235 2002.
- [16] YACAMÁN M J, ASCENCIO J A, LIU H B, TORRESDAY J G. Structure shape and stability of nanometric sized particles. *Journal of Vacuum Science & Technology B, Nanotechnology and Microelectronics: Materials, Processing, Measurement, and Phenomena*. 19(4), 1091-1103, 2001.
- [17] LAURENT S, FORGE D, PORT M, ROCH A, ROBIC C, ELST L V, MULLER R N. Magnetic iron oxide nanoparticles: Synthesis, stabilization, vectorization, physicochemical characterizations, and biological applications. *Chem. Rev.* 108(6), 2064-2110, 2008.
- [18] ZHAO P, LI N, ASTRUC D. State of the art in gold nanoparticle synthesis. *Coordination Chemistry Reviews*. 257(3), 638-665, 2013.
- [19] BUZEA C, PACHECO I I, ROBBIE K. Nanomaterials and nanoparticles: sources and toxicity. *Biointerphases*. 2(4), MR17-MR172, 2007.
- [20] XIA Y, HALAS J. Shape-Controlled Synthesis and Surface Plasmonic Properties of Metallic Nanostructures. *Mrs Bulletin*. 30(5), 338-348, 2005.
- [21] CORTI C, HOLLIDAY R. *Gold: Science and Applications*. CRC Press. 135-220, 2009.
- [22] LOVE J C, ESTROFF L A, KRIEBEL J K, NUZZO R G, WHITESIDES G M. Self-Assembled Monolayers of Thiolates on Metals as a Form of Nanotechnology. *Chemical Reviews*. 105(4), 1103-1169, 2005.
- [23] SUN Y, XIA Y. Shape-controlled synthesis of gold and silver nanoparticles. *Science*. 298(5601), 2176-2179, 2002.
- [24] NEGISHI E, ANASTASIA, L. Palladium-Catalyzed Alkynylation. *Chemical Reviews*. 103(5), 1979-2018, 2003.

- [25] FERRANDO R, JELLINEK J, JOHNSTON R L. Nanoalloys: From theory to applications of alloy clusters and nanoparticles. *Chemical Reviews*. 108(3), 845-910, 2008.
- [26] ENACHE D I, EDWARDS J K, LANDON P, SOLSONA-ESPRIU B, CARLEY A F, HERZING A A, WATANABE M, KIELY C J, KNIGHT D W, HUTCHINGS G J. Solvent-free oxidation of primary alcohols to aldehydes using Au-Pd/TiO₂ catalysts. *Science*. 311(5759), 362-365, 2006.
- [27] WEI X W., ZHU G X, LIU Y J, NI, Y H, SONG Y, XU Z. Large-scale controlled synthesis of FeCo nanocubes and microcages by wet chemistry. *Chem. Mater.* 20(19), 6248-6253, 2008.
- [28] VIUDEZ NAVARRO ALFONSO J. Síntesis, caracterización y ensamblaje de nanopartículas de oro protegidas por monocapas moleculares. Tesis de doctorado. Departamento de Química Física y Termodinámica Aplicada en Universidad de Córdoba. España 2011.
- [29] LEHN J. Perspectives in Supramolecular Chemistry—From Molecular Recognition towards Molecular Information Processing and Self-Organization. *Angewandte Chemie International Edition*. 29(11), 1304-1319, 1990.
- [30] GUOZHONG C. Nanostructures and Nanomaterials. First ed. Imperial College Press. London. 2004.
- [31] SNEH O, CLARK-PHELPS R B, LONDERGAN A R, WINKLER J, SEIDEL T E. Thin film atomic layer deposition equipment for semiconductor processing. *Thin Solid Films*. 402(1) 248-261, 2002.
- [32] WANG Y Y, CAR K F, YAO X. Facile synthesis of Pb-Te nanoparticles and thin films in alkaline aqueous solution at room temperature. *J. Solid State Chem*. 182(12), 3383-3386, 2009.
- [33] MOCTEZUMA RICO ADRIANA. Modificación del tamaño y de la forma de nanopartículas mono y bimetálicas de oro y plata inducida por láser, obtenidas mediante un método biológico. Tesis de Maestría. Facultad de Química. Universidad Autónoma del Estado de México. México 2013.
- [34] LA MER V K, DINEGAR R H. Theory, production, and mechanism of formation of monodispersed hydrosols. *J. Am. Chem. Soc.* 72(11), 4847-4854, 1950.
- [35] NGO T, Williams S R. Kinetic Routes to the Growth of Monodisperse Islands. *Applied Physics Letter*. 66(1), 1906-1908, 1995.
- [36] SMET D Y, DERIEMAER L, FINSY R. A Simple Computer Simulation of Ostwald Ripening *Langm*. 13(26), 6884-6888, 1997.
- [37] GHOSH S K, PAL T. Interparticle coupling effect on the surface plasmon resonance of gold nanoparticles: From theory to applications. *Chemical Reviews*. 107(11), 4797-4862, 2007.

- [38] DANIEL M C, ASTRUC D. Gold nanoparticles: Assembly, supramolecular chemistry, quantum-size-related properties, and applications toward biology, catalysis, and nanotechnology. *Chemical Reviews*. 104(1), 293-346, 2004.
- [39] SCHRINNER M, POLZER F, MEI Y, LU Y, HAUPT B, BALLAUFF M, GOLDEL A, DRECHSLER M, PREUSSNER J, GLATZEL U. Mechanism of the formation of amorphous gold nanoparticles within spherical polyelectrolyte brushes. *Macromolecular Chemistry and Physics*. 208(14), 1542-1547, 2007.
- [40] HIRAI H, NAKAO Y, TOSHIMA N, ADACHI K. Colloidal rhodium in polyvinyl alcohol as hydrogenation catalyst for internal olefin. *Chemical Letters*. 5, 905-910, 1976.
- [41] SPERLING R A, PARAK W J. Surface modification, functionalization and bioconjugation of colloidal inorganic nanoparticles. *Philosophical Transactions of the Royal Society A*. 368(1915), 1333-1383, 2010.
- [42] BUCHER S, HORMES J, MODROW H, BRINKMANN R, WALDÖFNER N, BÖNNEMANN H, BEUERMANN L, KRISCHOK S, MAUS-FRIEDRICHS W, KEMPTER V. Interaction between core and protection shell of N(butyl)₄Cl and N(Octyl)₄Cl-stabilized Pd colloids. *Surface Science*. 497(1-3), 321-332, 2002.
- [43] DUBEY S, SILLANPÄÄ M, LAHTINEN M. Tansy fruit mediated greener synthesis of silver and gold nanoparticles. *Process Biochemistry*. 45(7), 1065-1071, 2010.
- [44] NARAYANAN K B, SAKTHIVEL N. Green synthesis of biogenic metal nanoparticles by terrestrial and aquatic phototrophic and heterotrophic eukaryotes and biocompatible agents. *Advances in Colloid and Interface Science*. 169(2): 59-79, 2011.
- [45] GUO M, LI W, YANG F, LIU H. Controllable biosynthesis of gold nanoparticles from a *Eucommia ulmoides* bark aqueous extract. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 142, 73-79, 2015.
- [46] SUJATA P, SUDIP M, AYAN K B, ANIRBAN G, BOJJA S, CHITTA R P. Green synthesis, characterization of gold and silver nanoparticles and their potential application for cancer therapeutics. *Materials Science and Engineering C*. 53, 298-309, 2015.
- [47] ARGHYA S, MANOJ G, PRAGYA S, MANAB D, UPTAL B. Green synthesis of gold nanoparticles using aqueous extract of *Dillenia indica*. *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*. 7(2), 2500-2508, 2016.

- [48] DZIMITROWICZ A, JAMRÓZ P, DICENZO G C, SERGIEL I, KOZLECKI T, POHL P. Preparation and characterization of gold nanoparticles prepared with aqueous extracts of *Lamiaceae* plants and the effect of follow-up treatment with atmospheric pressure glow microdischarge. *Arabian Journal of Chemistry*. 9(3), 471-480, 2016.
- [49] RAJAKUMAR G, GOMATHI T, RAHUMAN A, THIRUVENGADAM M, MYDHILI G, LEE T, CHUNG II-MIN. Biosynthesis and Biomedical Applications of Gold Nanoparticles *Using Eclipta prostrata* Leaf Extract. *Applied Sciences*. 6(8), 222-228, 2016.
- [50] SADEGUI B, MOHAMMADZADEH M, BABAKHANI B. Green synthesis of gold nanoparticles using *Stevia rebaudiana* leaf extracts: Characterization and their stability. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*. 148(1), 101-106, 2015.
- [51] CORREA S N, NARANJO A M, HERRERA A P. Biosynthesis and characterization of gold nanoparticles using extracts of *Tamarindus Indica* L leaves. *Journal of Physics: Conference Series*. 687(1), 2082-2086, 2016.
- [52] NASROLLAHZADEH M, SAJADI S M, MAHAM M. Green synthesis of palladium nanoparticles using *Hippophae rhamnoides Linn* leaf extract and their catalytic activity for the Suzuki–Miyaura coupling in water. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 396(1), 297-303, 2015.
- [53] NAVEEN B S, PADMESH T N. Seaweed (*Sargassum ilicifolium*) assisted green synthesis of palladium nanoparticles. *International Journal of Scientific and Engineering Research*. 5(3), 2229-2231, 2014.
- [54] NASROLLAHZADEH M, SAJADI S M, HONARMAND E, MAHAM M. Preparation of palladium nanoparticles using *Euphorbia thymifolia L.* leaf extract and evaluation of catalytic activity in the ligand-free Stille and Hiyama cross-coupling reactions in water. *New Journal of Chemistry*. 39(6), 4745-4752, 2015.
- [55] KORA A J, RASTOGI L. Green synthesis of palladium nanoparticles using gum ghatti (*Anogeissus latifolia*) and its application as an antioxidant and catalyst. *Arabian Journal of Chemistry*. 2015.
- [56] GANAIE S U, ABBASI T, ABBASI S A. Low-cost, environment-friendly synthesis of palladium nanoparticles by utilizing a terrestrial weed *Antigonon leptopus*. 34(2), 201-208, 2016.
- [57] KALAISELVI A, ROOPAN S M, MADHUMITHA G, RAMALINGAM C, ELANGO G. Synthesis and characterization of palladium nanoparticles using *Catharanthus roseus* leaf extract and its application

in the photo-catalytic degradation. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 135(1), 116-119, 2015.

[58] HONG Y, JING X, HUANG J, SUN D, ODOOM-WUBAH T, YANG F, DU M, LI Q. Biosynthesized Bimetallic Au–Pd Nanoparticles Supported on TiO₂ for Solvent-Free Oxidation of Benzyl Alcohol. *ACS Sustainable Chem. Eng.* 2(7), 1752-1759, 2014.

[59] SAÏDANA D, MAHJOUR M A, CHIRIA J, CHÉRAIF I, DAAMI M, MIGHRI Z, HELAL A N. Chemical composition and antimicrobial activity of volatile compounds of *Tamarix boveana* (Tamaricaceae). *Microbiological Research*. 163(4), 445-455, 2008.

[60] SULTANOVA N, MAKHMOOR T, YASIN A, ABILOV Z A, OMURKAMZINOVA V B, CHOUDHARY M I. A new antioxidant and prolyl endopeptidase-inhibiting triterpenoid from *Tamarix hispida*. *Planta Medica*. 70(1), 65-67, 2004.

[61] FALLEH H, KSOURI R, CHAIEB K, KARRAY-BOURAOU N, TRABELSI N, BOULAABAM, ABDELLEY C. Phenolic composition of *Cynara cardunculus* L. organs, and their biological activities. *Compte Rendu de Biologies*. 331(5), 372-379, 2008.

[62] SOARES J R, DINIS T C, CUNHA A P, ALMEIDA L M. Antioxidant activity of some extracts of *Thymus zygis*. *Free Radical Research*. 26(5), 469-478, 1997.

[63] KUMARAN A, KARUNAKARAN R J. In vitro antioxidant activities of methanol extracts of five *Phyllanthus* species from India. *Lebensmittel-Wissenschaft und Technologie*. 40(2), 344-352, 2007.

[64] DASTMALCHI H J, DORMAN D, INTO L, RAIMO H. Chemical composition and antioxidative activity of Moldavian balm (*Dracocephalum moldavica* L.) extracts. *Lebensmittel-Wissenschaft und Technologie*. 40(9), 1655-1663, 2007.

[65] BOURGOU S, KSOURI R, BELLILA A, SKANDRANI I, FALLEH H, MARZOUK B. Phenolic composition and biological activities of Tunisian *Nigella Sativa* L. shoots and roots. *Compte Rendu de Biologies*. 331(1), 48-55, 2008.

[66] BAYDAR N G, ÖZKAN G, SAGDIC O. Total phenolic contents and antibacterial activities of grape (*Vitis vinifera* L.) extracts. *Food Control*. 15(5), 335-339, 2004.

[67] KSOURI R, MEGDICHE W, DEBEZ A, FALLEH H, GRIGNON C, ABDELLEY C. Salinity effects on polyphenol content and antioxidant activities in leaves of the halophyte *Cakile maritima*. 45(3), 244-249, 2007.

- [68] DJERIDANE A, YOUSFI M, NADJEMI B, BOUTASSOUNA D, STOCKER P, VIDAL N. Antioxidant activity of some algerian medicinal plants extracts containing phenolic compounds. 97(4), 654-660, 2006.
- [69] TSAI M C, SONG T Y, SHIH P H, YEN G C. Antioxidant properties of water-soluble polysaccharides from *Antrodia cinnamomea* in submerged culture. Food Chemistry. 104(3), 1115-1122, 2007.
- [70] RODRÍGUEZ H, LANDETE J M, DE LAS RIVAS B, MUÑOZ R. Metabolism of food phenolic acids by *Lactobacillus plantarum*. 104(7), 1393-1398, 2008.
- [71] SOONG Y Y, BARLOW P J. Quantification of gallic acid and ellagic acid from longan (*Dimocarpus longan*) seed and mango (*Mangifera indica* L.) kernel and their effects on antioxidant activity.
- [72] MIRANDA-LÓPEZ J L, VÁZQUEZ M, FLETES N, ESPARZA R, ROSAS G. Biosíntesis de nanopartículas de plata usando extracto de *Tamarix gallica* y su actividad antibacteriana. Materials Letter. 176, 285-289, 2016.
- [73] PRATHAP S C, CHAUDHARY M, PASRICHA R, AHMAD A, SASTRY M. Synthesis of Gold Nanotriangles and Silver Nanoparticles Using *Aloe Vera* Plant Extract. Biotechnology Progress. 22(2), 577-583, 2006.
- [74] KHALIL M H, ISMAIL E H, EL-MAGDOUB F. Biosynthesis of Au nanoparticles using olive leaf extract. Arabian Journal of Chemistry. 5(4), 431-437, 2012.
- [75] NAGARAJ B, MALAKAR B, DIVYA T K, KRISHNAMURTHY N B, LINY P, DINESH R, ICONARU S L, CIOBANU C S. Synthesis of Plant Mediated Gold Nanoparticles Using Flower Extracts of *Carthamus Tinctorius* L. (Safflower) and Evaluation of Their Biological Activities. Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures. 7(3), 1289 – 1295, 2012.
- [76] SINGH A K, SRIVASTAVA O N. One-Step Green Synthesis of Gold Nanoparticles Using Black Cardamom and Effect of pH on Its Synthesis. Singh and Srivastava Nanoscale Research Letters. 10(1), 1055-1067, 2015.
- [77] ARUNACHALAM K, ANNAMALAI S K, ARUNACHALAM A M, RAGHAVENDRA R, KENNEDY S. One Step Green Synthesis of Phytochemicals Mediated Gold Nanoparticles from *Aegle Marmales* for the Prevention of Urinary Catheter Infection. International Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences. 6(1), 700-706, 2014.

- [78] SÁNCHEZ-RAMIREZ J F, PAL U. Optical absorption of colloidal dispersion of bimetallic nanoparticles Au/Pd. *Superficies y Vacío*. 13, 114-116, 2001.
- [79] GURUNATHAN S, EUNSU K, JAE W H, JUNG H P, JIN-HOI K. Green Chemistry Approach for Synthesis of Effective Anticancer Palladium Nanoparticles. *Molecules*. 20(12), 22476-22498, 2015.
- [80] HENNING A M, WATT J, MIEDZIAK P J, CHEONG S, SANTONASTASO M, SONG M, TAKEDA Y, KIRKLAND A I, TAYLOR S H, TILLEY R D. Gold–Palladium Core–Shell Nanocrystals with Size and Shape Control Optimized for Catalytic Performance. *Angewandte Chemie*. 52(5), 1477-1480, 2013.
- [81] ZHAN G, HUANG J, DU M, ABDUL-RAUF I, MA Y, LI Q. Green Synthesis of Au–Pd Bimetallic Nanoparticles: Single-step Bioreduction Method with Plant Extract. *Materials Letters*. 65(19), 2989–2991, 2011.
- [82] LANGILLE M R, PERSONICK M L, ZHANG J, MIRKIN C A. Defining Rules for the Shape Evolution of Gold Nanoparticles. *Journal of the American Chemical Society*. 134(35), 14542–14554, 2012.
- [83] ARSIYA F, SAYADI M H, SOBHANI S. Green Synthesis of Palladium Nanoparticles Using *Chlorella vulgaris*. *Materials Letters*. 186, 113-115, 2017.
- [84] ESPARZA R, GARCÍA-RUIZ A F, SALAZAR J J, YACAMÁN J M. Structural characterization of Pt-Pd core-shell nanoparticles by Cs-corrected STEM. *J Nanopart Res*. 15(1342), 2012.
- [85] VIDHU V K, DAIZY P. Catalytic degradation of organic dyes using biosynthesized silver nanoparticles. *Micron*. 56, 54-62, 2014.
- [86] VIDHU V K, DAIZY P. Catalytic degradation of methylene blue using biosynthesized gold and silver nanoparticles. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 118, 526-532, 2014.
- [87] ROY K, SARKAR C K, GHOSH C K. Single- Step Novel Biosynthesis of Silver Nanoparticles Using *Cucumis Sativus* Fruit Extract and Study of its Photocatalytic and Antibacterial Activity. 10(1), 107-115, 2015.
- [88] MALHEIRO E, MIRANDA A, SKIBA E, QUARESMA P, CARVALHO P A, EATON P, DE CASTRO B, SHELNUTT J A, PEREIRA E. One-pot synthesis of triangular gold nanoplates allowing broad and fine tuning of edge length. *Nanoscale*. 2(10), 2209-2216, 2010.

- [89] GUBICZA J, LÁBAR J L, QUYNH L M, NAM N H, LUONG N H. Evolution of size and shape of gold nanoparticles during long-time aging. *Materials Chemistry and Physics*. 138(2-3), 449-453, 2013.
- [90] MIRKIN C A, MILLSTONE J E, HURST S J, MÉTRAUX G S, CUTLER J I. Colloidal gold and silver triangular nanoprisms. *Small*. 5(6), 646-664, 2009.
- [91] SIDDIQI K S, HUSEN A. Green Synthesis, Characterization and Uses of Palladium/Platinum Nanoparticles. *Nanoscale Research Letters*. 11(1), 482-495, 2016.