



UNIVERSIDAD MICHOACANA DE SAN
NICOLÁS DE HIDALGO

INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN
METALURGIA Y MATERIALES



PROGRAMA DE MAESTRÍA EN
METALURGIA Y CIENCIAS DE MATERIALES

“Síntesis de nanopartículas de Au, Pd y Au-Pd mediante los extractos *Zornia thymifolia* y *Piqueria trinervia* y sus propiedades catalíticas”

Tesis para obtener el Grado de
Maestra en Metalurgia y Ciencias de los Materiales

PRESENTA:

Lic. Xitlali Delgado Martínez

Director de Tesis:

Dr. Gerardo Antonio Rosas Trejo

Morelia, Michoacán, Febrero del 2019



Instituto de Investigación
en Metalurgia y Materiales

Of. Núm. IIM-ST-086-2018.

Morelia, Mich., Noviembre 28 del 2018.

C. LIC. XITLALI DELGADO MARTINEZ
Presente

Por medio de la presente, esta dirección del Instituto de Investigación en Metalurgia y Materiales de la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, tiene a bien informarle que para presentar su examen de grado de Maestría en Metalurgia y Ciencias de los Materiales, con la tesis titulada "**SINTESIS DE NANOPARTICULAS DE Au, Pd Y Au-Pd MEDIANTE LOS EXTRACTOS ZORNIA THYMIFOLIA Y PIQUERIA TRINERVA Y SUS PROPIEDADES CATALITICAS**", le ha sido asignada la siguiente mesa sinodal:


9100252-4	DR. GERARDO ANTONIO ROSAS TREJO	(Presidente)
0200033-4	DR. ARIOSTO MEDINA FLORES	(Vocal)
15010077	DRA. DIANA FABIOLA CHOLICO GONZALEZ	(Vocal)
9700358-1	DR. JUAN ZARATE MEDINA	(Vocal)
8600380-1	DR. JUAN SERRATO RODRIGUEZ	(Vocal)
0100048-9	DR. JORGE A. VERDUZCO MARTINEZ	(Suplente)

Agradeciendo de antemano las atenciones que se sirva prestar a la presente, aprovecho para enviarle un cordial saludo.

Atentamente

U. M. S. N. H.


Dr. Alberto Ruiz Marines
Director


Instituto de Investigación en Metalurgia y Materiales
Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo

ARM/yatc

DEDICATORIA

A mis padres, que me han brindado todo su apoyo en cualquier momento, a pesar de la distancia están al pie del cañón, a mis hermanos que siempre se preocupan por mi proceso en lo académico.

A mis amigos que estuvieron presentes en cuerpo y pensamiento.

AGRADECIMIENTOS

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el apoyo económico otorgado para realizar mis estudios de posgrado.

A la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo (UMSNH) y al Instituto de Metalurgia y Materiales (IIMM) por abrirme sus puertas para realizar mi posgrado.

A todos los técnicos del instituto por su apoyo y al Dr. Salomón por la confianza y el apoyo para realizar varios de los experimentos en su laboratorio.

A mi asesor al Dr. Gerardo Antonio Rosas Trejo, por paciencia, asesoría y apoyo que me brindo en el área académica y en el laboratorio, para llevar este trabajo de investigación satisfactoriamente.

A mis padres que estuvieron al pendiente en todo momento y siempre me han apoyado en mis decisiones, a mis hermanos que estuvieron siempre preguntando y apoyándome para que este trabajo saliera adelante.

A mi mesa sinodal y comité tutorial: Dra. Diana Fabiola Cholico González, Dr. Juan Serrato Rodríguez, Dr. Ariosto Medina Flores, Dr. Jorge Alejandro Verduzco Martínez y al Dr. Juan Zarate Medina, por los consejos, aportaciones y sugerencias que hicieron posible el presente trabajo.

Al equipo de trabajo, que ayudaron y contribuyeron con su experiencia previa en el área, a mis compañeros de generación que pasamos momentos de angustias y alegrías.

Al equipo Dinastía, que han contribuido a mi desarrollo personal y a tener más confianza en mí misma para lograr mis sueños. A Luis Felipe por el apoyo emocional y el cariño que me ah brindado.

INDICE GENERAL

DEDICATORIA	ii
AGRADECIMIENTOS	iii
INDICE GENERAL	iv
INDICE DE FIGURAS	vii
INDICE DE TABLAS	xiv
RESUMEN	xv
ABSTRACT	xvi
CAPÍTULO I INTRODUCCIÓN	1
1.1. Justificación.....	1
1.2. Objetivos.....	3
1.3. Hipótesis	4
CAPÍTULO II. REVISIÓN BIBLIOGRAFICA	5
2.1. Nanoestructuras.....	5
2.2. Métodos de fabricación	5
2.2.1. Técnicas descendentes (Top-down).....	6
2.2.2. Técnicas ascendentes (Bottom-up).....	6
2.3. Propiedades catalíticas	9
2.4. Síntesis ecológica de nanopartículas	10
2.4.1. Caracterización de las nanopartículas	10
2.5. Discusión del estado del arte.....	11
2.5.1. Nanopartículas de oro	11
2.5.2. Nanopartículas de paladio.....	15
2.6. Nanopartículas bimetálicas.....	19
2.6.1. Nanopartículas de oro-paladio	19
2.7. Zornia Thymifolia	23

2.8. Piqueria trinervia	23
CAPÍTULO III METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	25
3.1. Materiales y reactivos.....	25
3.2. Biosíntesis de nanopartículas de Oro utilizando extracto de Zornia thymifolia ...	26
3.2.1. Preparación del extracto de Zornia thymifolia.....	26
3.2.2. Síntesis de nanopartículas de Oro	26
3.3. Biosíntesis de nanopartículas de Paladio utilizando extracto de Piqueria trinervia	26
3.3.1. Preparación del extracto de Piqueria trinervia	27
3.3.2. Síntesis de nanopartículas de paladio	27
3.4. Síntesis de nanopartículas bimetálicas oro-paladio.....	27
3.5. Caracterización.....	28
3.5.1. Espectroscopía UV-vis.....	28
3.5.2. Microscopía electrónica de barrido (MEB)	28
3.5.3. Espectroscopía de infrarrojo (FTIR).....	28
3.5.4. Difracción de rayos X (DRX).....	29
3.6. Degradación de Colorantes.....	29
CAPÍTULO IV RESULTADOS Y DISCUSIÓN	32
4.1. Nanopartículas de oro usando Zornia Thymifolia	32
4.1.1. Variación de la relación volumétrica	33
4.1.2. Variación de la concentración del extracto.....	42
4.1.3. Variación de la molaridad.....	50
4.1.4. Influencia de la agitación	62
4.2. Nanopartículas de paladio usando Piqueria trinervia	64
4.2.1. Variación de la concentración del extracto.....	65
4.2.2. Variación de la molaridad de la sal precursora.....	67
4.2.3. Influencia de la agitación	67
4.3. Nanopartículas bimetálicas de oro y paladio	74

4.4. Degradación de colorantes.....	84
4.4.1. Actividad catalítica de Nps de Au contra la degradación de azul de metileno.....	84
4.4.2. Actividad catalítica de Nps de Pd contra la degradación de azul de metileno	85
4.4.3. Actividad catalítica de Nps de Au-Pd contra la degradación de azul de metileno	86
4.4.4. Actividad catalítica de Nps de Au utilizando la degradación de violeta de genciana	88
4.4.5. Actividad catalítica de Nps de Pd en violeta de genciana	89
4.4.6. Actividad catalítica de las Nps Au-Pd en violeta de genciana.....	90
4.5. Resumen de resultados.....	92
4.5.1. Nanopartículas de Au.....	92
4.5.2. Nanopartículas de Pd	94
4.5.3. Nanopartículas de Au-Pd	96
4.5.4. Degradación de colorantes	97
CAPÍTULO V CONCLUSIONES	98
5.1. Recomendaciones.....	99
5.2. Trabajo futuro	99
CAPÍTULO VI REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	100
CAPÍTULO VII ANEXOS	105
6.1. Anexo 1	105

INDICE DE FIGURAS

Figura 2.1	A) Espectro UV-vis de los coloides de oro (C1-C6) a 298 K, la inserción en (A) muestra las imágenes reales correspondientes de los coloides de oro C1, C2 y C5. B) Espectros de UV-vis dependientes del tiempo para la reducción de 4-nitrofenol con NaBH ₄ catalizada por C2 de coloide de oro mediado por <i>C. maxima</i> a la concentración 1 mmol/L [23].....	12
Figura 2.2	A) Imagen de MET donde se observa la forma esférica y B) Patrón de difracción de las Nps de Au [8].....	13
Figura 2.3	A) Patrón de DRX e B) Imagen de EDS de polvo seco de nanopartículas de oro [24].....	14
Figura 2.4	A) Espectros UV-vis de (a) extracto de hojas de té negro, (b) extracto de hojas de té negro con PdCl ₂ y (c) Nps de Pd y extracto. B) Imagen de MEB de las nanopartículas [4].....	16
Figura 2.5	A) Patrón de difracción de rayos X de nanopartículas de paladio con una estructura cubica centrada en la cara (fcc). B) Patrón de SAED para las Nps con 0.5% de goma, 0.75mM de PdCl ₂ [5].....	17
Figura 2.6	A) espectros de absorción UV-vis de varias nanopartículas. B) análisis EDS del centro y C) borde de las nanopartículas AuPd8 (Cu señales corresponden a la rejilla de cobre utilizados) [6].....	22
Figura 2.7	A) Imagen de MET, (B) Imagen de MET en alta resolución y C) patrones de SAED de las Nps bimetálicas Au-Pd. La inserción en (A) indica la distribución de tamaño de las Nps [7].....	23
Figura 3.1	Diagrama general de la metodología a seguir durante el proyecto.....	25
Figura 4.1	a) Extracto de la planta de <i>Zornia thymifolia</i> , b) Solución del extracto con la sal precursora a 5, c)10, d)20 y e) 30 min después de agregar la sal de oro.....	32
Figura 4.2	Espectros de UV-vis de la sal precursora de oro, el extracto de <i>Zornia Thymifolia</i> y de las Nps de oro a los 30 min de reacción.....	33
Figura 4.3	Espectros de UV-vis variando la relación volumétrica entre el extracto y la sal precursora (extracto:sal) con una concentración de extracto a 0.03 g/ml y 10 mM de sal de oro.....	34

Figura 4.4	Micrografías electrónicas de barrido en la que se observan las nanopartículas de oro obtenidas con la relación volumétrica 2:1, a ampliificaciones de a) 10 000 x, b) 20 000 x y c) 40 000 x. y d) el análisis químico EDS.....	36
Figura 4.5	Histograma de distribución de tamaño para la muestra de relación volumétrica 2:1.....	36
Figura 4.6	Micrografías electrónicas de barrido en la que se observan las nanopartículas de oro obtenidas con la relación volumétrica 3:1, a ampliificaciones de a) 5 000 x, b), c)20 000 x y d) el análisis químico EDS.....	37
Figura 4.7	Histograma de distribución de tamaño para la muestra de relación volumétrica 3:1.....	37
Figura 4.8	Micrografías electrónicas de barrido en la que se observan las nanopartículas de oro obtenidas con la relación volumétrica 4:1, a ampliificaciones de a) 10 000 x, b) 20 000 x y c) 40 000 x, d) el análisis químico EDS y e)imagen de campo claro de MET.....	38
Figura 4.9	Histograma de distribución de tamaño para la muestra de relación volumétrica 4:1.....	39
Figura 4.10	Micrografías electrónicas de barrido en la que se observan las nanopartículas de oro obtenidas con la relación volumétrica 5:1, a ampliificaciones de a) 10 000 x, b) 20 000 x y d) el análisis químico EDS.....	40
Figura 4.11	Histograma de distribución de tamaño para la muestra de relación volumétrica 5:1.....	40
Figura 4.12	Micrografías electrónicas de barrido en la que se observan las nanopartículas de oro obtenidas con la relación volumétrica 6:1, a ampliificaciones de a) 10 000 x, b) y c) 20 000 y d) el análisis químico EDS.....	41
Figura 4.13	Espectros de UV-vis variando la relación volumétrica entre el extracto y la sal precursora (extracto:sal) con una concentración de extracto a 0.03 g/ml y 10 mM de sal de oro.....	42
Figura 4.14	Espectros de UV-vis variando la concentración del extracto, con una relación volumétrica 4:1 (extracto:sal) y con una concentración de sal de oro a 10 mM.....	43

Figura 4.15	Micrografías electrónicas de barrido en la que se observan las nanopartículas de oro obtenidas con una concentración de 0.02 g/ml, a ampliificaciones de a) 5 000 x, b)20 000 x y c) 40 000 x, d) el análisis químico EDS e e)imagen de campo claro en MET.....	45
Figura 4.16	Histograma de tamaño de partículas para la concentración de 0.02 g/ml.....	45
Figura 4.17	Micrografías electrónicas de barrido en la que se observan las nanopartículas de oro obtenidas con una concentración de 0.04 g/ml, a ampliificaciones de a) 5 000 x, b)20 000 x y c) el análisis químico EDS.....	46
Figura 4.18	Histograma de tamaño de partículas para la concentración de 0.04 g/ml.....	46
Figura 4.19	Micrografías electrónicas de barrido en la que se observan las nanopartículas de oro obtenidas con una concentración de 0.05 g/ml, a ampliificaciones de a) 5 000 x, b)20 000 x y c) 40 000 x y d) el análisis químico EDS.....	47
Figura 4.20	Histograma de tamaño de partículas para la concentración de 0.05 g/ml.....	48
Figura 4.21	Micrografías electrónicas de barrido en la que se observan las nanopartículas de oro obtenidas con una concentración de 0.06 g/ml, a ampliificaciones de a) 5 000 x, b)20 000 x, c) 40 000 x, d) el análisis químico EDS e e)imagen de campo claro de MET.....	49
Figura 4.22	Micrografías electrónicas de barrido en la que se observan las nanopartículas de oro obtenidas con una concentración de 0.07 g/ml, a ampliificaciones de a) 5 000 x, b)20 000 x y c) el análisis químico EDS.....	49
Figura 4.23	Espectros de UV-vis variando la concentración de la sal de oro, con una relación volumétrica 4:1 (extracto:sal) y con una concentración de extracto a 0.03 g/ml.....	51
Figura 4.24	Micrografías electrónicas de barrido en la que se observan las nanopartículas de oro obtenidas con una concentración de sal precursora a 14 mM, a ampliificaciones de a) 5 000 x, b)20 000 x, c) análisis químico EDS e d)imagen de campo claro de MET.....	51
Figura 4.25	Histograma de tamaño de partículas para la concentración de 14 mM.....	52
Figura 4.26	Micrografías electrónicas de barrido en la que se observan las nanopartículas de oro obtenidas con una concentración de sal precursora a 8 mM, a ampliificaciones de a) 5 000 x, b)20 000 x y c) el análisis químico EDS.....	53

Figura 4.27	Histograma de tamaño de partículas para la concentración de 8 mM obtenidas en las micrografías de MEB.....	53
Figura 4.28	Imágenes de campo claro de MET de las nanopartículas de oro obtenidas con concentración de sal precursora a 8 mM y 0.03 g/ml de extracto.....	54
Figura 4.29	Histograma de tamaño de partículas para la concentración de 8 mM obtenidas de las imágenes de MET.....	54
Figura 4.30	Patrón de Difracción de Rayos X que muestra las reflexiones características de la estructura fcc del oro.....	55
Figura 4.31	a) Patrón de difracción de electrones que muestra las reflexiones características de la estructura fcc del oro y b) aumento del patrón de difracción.....	56
Figura 4.32	Imágenes de alta resolución en MET a),b),c), e) e d)imagen de FFT; de las nanopartículas de oro con una concentración de 8 mM de sal precursora con 0.03 g/ml de concentración de extracto.....	58
Figura 4.33	Espectros de infrarrojo del extracto de <i>Zornia thymifolia</i> comparada con las síntesis de nanopartículas de oro.....	58
Figura 4.34	Micrografías electrónicas de barrido en la que se observan las nanopartículas de oro obtenidas con una relación volumétrica 4:1 (extracto:sal), sal precursora a 8 mM y 0.03 g/ml de extracto, a ampliificaciones de 10 000 x, 20 000 x, después de 4 a), b) y 8 c), d) meses después haber realizado la reacción.....	59
Figura 4.35	Espectros de UV-vis variando la concentración de la sal de oro, con una relación volumétrica 4:1 (extracto:sal) y con una concentración de extracto a 0.1 g/ml.....	60
Figura 4.36	Micrografías electrónicas de barrido en la que se observan las nanopartículas de oro obtenidas con una concentración de sal precursora a 12 mM, a ampliificaciones de a) 5 000 x y b)20 000 x.....	61
Figura 4.37	Micrografías electrónicas de barrido en la que se observan las nanopartículas de oro obtenidas con una concentración de sal precursora a 14 mM, a ampliificaciones de a) 5 000 x y b)20 000 x.....	61

Figura 4.38 Espectros de UV-vis utilizando agitación con una relación volumétrica 4:1 (extracto:sal), una concentración de extracto a 0.03 g/ml y 8 mM de concentración de sal precursora.....	62
Figura 4.39 Micrografías electrónicas de barrido en la que se observan las nanopartículas de oro obtenidas utilizando una agitación de 200 rpm, a ampliaciones de a) 5 000 x y b)20 000 x.....	63
Figura 4.40 Micrografías electrónicas de barrido en la que se observan las nanopartículas de oro obtenidas utilizando una agitación de 600 rpm, a ampliaciones de a) 5 000 x y b)20 000 x.....	64
Figura 4.41 Histogramas del tamaño de partícula a) sin agitación y b) con agitación a 600 rpm.....	64
Figura 4.42 Extracto de la planta de Piqueria trinervia, b) Solución del extracto con la sal precursora a 5, c)10, d)15, e)20 y f) 30 min después de agregar la sal de paladio.....	65
Figura 4.43 Espectros de UV-vis de la sal precursora de paladio, el extracto de Piqueria trinervia y de las Nps de paladio a los 30 min de reacción.....	66
Figura 4.44 Espectros de UV-vis utilizando una relación volumétrica 1:1, con una concentración de sal de paladio a 8 mM y variando la concentración del extracto.....	66
Figura 4.45 Espectros de UV-vis utilizando una relación volumétrica 1:1, con una concentración de extracto a 0.03 g/ml y variando la concentración de sal de paladio.....	67
Figura 4.46 Espectros de UV-vis utilizando una relación volumétrica 1:1, con una concentración de extracto a 0.03 g/ml, 8 mM de sal de paladio con y sin agitación.....	68
Figura 4.47 Patrón de Difracción de Rayos X que muestra las reflexiones características de la estructura fcc del paladio.....	69
Figura 4.48 a) Patrón de difracción de electrones que muestra las reflexiones características de la estructura fcc del paladio y b) ampliación e indexado del patrón de difracción.....	70

Figura 4.49 Micrografías de transmisión de las nanopartículas de Paladio de a) campo claro y b) campo oscuro.....	71
Figura 4.50 Micrografías de transmisión de las nanopartículas de paladio en campo claro.	71
Figura 4.51 Histograma de distribución de partículas para las nanopartículas de paladio...	72
Figura 4.52 Imágenes de campo claro de alta resolución de MET de las diferentes morfologías de las nanopartículas de paladio.....	73
Figura 4.53 Espectros de infrarrojo del extracto de Piqueria Trinervia comparada con las síntesis de nanopartículas de paladio.....	74
Figura 4.54 a) Nanopartículas de oro antes de agregar la sal de Pd junto al extracto de Piqueria trinervia, b) solución con las Nps bimetálicas.....	75
Figura 4.55 Espectros de UV-vis para la síntesis de las nanopartículas bimetálicas, variando la concentración molar de la sal de paladio de 2 a 8 mM.....	76
Figura 4.56 Análisis de DRX para las nanopartículas bimetálicas, utilizando una concentración de 8 mM de paladio.....	77
Figura 4.57 Patrones de difracciones de las diferentes nanopartículas obtenidas de forma separada.....	78
Figura 4.58 Micrografías de MET de nanopartículas bimetálicas de Au-Pd.....	78
Figura 4.59 Micrografías de MET de varias zonas de las nanopartículas bimetálicas oro-paladio.....	79
Figura 4.60 Histograma de tamaño de partículas bimetálicas utilizando una concentración de 14 mM de sal de Pd obtenidas de las imágenes de MET.....	80
Figura 4.61 Micrografías de campo claro en MET de las nanopartículas bimetálicas Au-Pd.....	80
Figura 4.62 a) Micrografía de campo claro de las Nps de Au-Pd, b) Imagen de campo claro en alta resolución con el plano de oro y b) paladio.....	81
Figura 4.63 Imágenes de alta resolución en MET de las nanopartículas de Au-Pd.....	82
Figura 4.64 Imágenes de alta resolución de las nanopartículas de paladio.....	82
Figura 4.65 Imágenes de HAADF de las nanopartículas bimetálicas de oro-paladio.....	83
Figura 4.66 Espectros de infrarrojo del extracto de Piqueria Trinervia y Zornia Thymifolia comparada con las síntesis de nanopartículas bimetálicas de oro-paladio.....	84

Figura 4.67	Espectros de UV-vis de la degradación del colorante de azul de metileno con nanopartículas de oro a diferentes tiempos.....	85
Figura 4.68	Espectros de UV-vis de la degradación del colorante de azul de metileno con nanopartículas de paladio a diferentes tiempos.....	86
Figura 4.69	Espectros de UV-vis de la degradación del colorante de azul de metileno con nanopartículas de Au-Pd a diferentes tiempos.....	87
Figura 4.70	Espectros de UV-vis de la degradación del colorante violeta de genciana con nanopartículas de oro a diferentes tiempos.....	89
Figura 4.71	Espectros de UV-vis de la degradación del colorante violeta de genciana con nanopartículas de paladio a diferentes tiempos.....	90
Figura 4.72	Espectros de UV-vis de la degradación del colorante violeta de genciana con nanopartículas de oro-paladio a diferentes tiempos.....	91
Figura 7.1	Diagrama de fases binario del Au-Pd [60].....	105

INDICE DE TABLAS

Tabla 2.1	Clasificación de las nanopartículas dependiendo sus dimensiones [14].....	6
Tabla 3.1	Volúmenes utilizados de la solución de las nanopartículas para la degradación del colorante azul de metileno.....	30
Tabla 4.1	Degradación del colorante azul de metileno con las diferentes nanopartículas obtenidas en un tiempo de 4 h.....	87
Tabla 4.2	Degradación del colorante violeta de genciana con las diferentes nanopartículas obtenidas en un tiempo de 4 h.....	91
Tabla 4.3	Resultados obtenidos variando la relación volumétrica (extracto:sal), con una concentración de extracto a 0.03 g/ml y 10 mM de sal de oro.....	92
Tabla 4.4	Resultados obtenidos variando la concentración del extracto, utilizando una relación volumétrica 4:1, con una concentración de 10 mM de sal de oro.....	93
Tabla 4.5	Resultados obtenidos variando la concentración de la sal precursora, utilizando una relación volumétrica 4:1, con una concentración de extracto a 0.03 g/ml.....	93
Tabla 4.6	Degradación del colorante azul de metileno y violeta de genciana con las diferentes nanopartículas obtenidas en un tiempo de 4 h.....	97

RESUMEN

En este trabajo, se presenta la biosíntesis de las nanopartículas monometálicas de Au, Pd y las nanopartículas bimetalicas de Au-Pd utilizando extractos de plantas de *Zornia thymifolia* y *Piqueria trinervia* como agentes reductores y estabilizadores. Durante la reacción se usaron las siguientes sales precursoras; ácido tetracloroaurico (HAuCl_4) y tetracloropaldato de potasio (K_2PdCl_4).

Para la síntesis de las Nps Au, se modificó la relación volumétrica de extracto y sal (1:1-1:8, 2:1-8:1). Además, se variaron: la concentración del extracto (0.01-0.1 g/ml), la concentración de la sal (6-14 mM) y la agitación magnética (2-1000 rpm). Para las Nps de Pd, se analizaron las variables: la concentración del extracto (0.02-0.04 g / ml), la molaridad de la sal (4-8 mM) y la influencia de la agitación magnética (600 rpm). En el caso de las nanopartículas bimetalicas se modificó únicamente la molaridad de la sal de paladio (2-8 mM). La caracterización estructural y química se realizó por medio de Espectroscopía ultravioleta-visible (UV-vis), Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), Microscopía Electrónica de Transmisión (MET), Difracción de Rayos X (DRX) y Espectroscopía Infrarroja (FTIR). Posteriormente, se analizó la actividad catalítica de las nanopartículas mediante los colorantes de azul de metileno y violeta de genciana.

Los resultados obtenidos mostraron la formación de Nps de Au esférica, estable y dispersa atribuida a los agentes reductores y estabilizantes del extracto de planta de *Zornia Thymifolia*. Se encuentra que, a altas concentraciones del extracto, se obtiene una menor cantidad de nanopartículas, y la morfología es homogénea. En el caso de las Nps de Pd, se observa que la agitación magnética y la presencia de temperatura eran necesarias para lograr un mejor resultado. Por otra parte, las Nps de Au-Pd se prepararon con éxito, a concentraciones de sal de paladio por arriba de 8 mM.

Para la degradación de los tintes utilizando las nanopartículas monometálicas y bimetalicas, los resultados indicaron una mejor degradación cuando se emplea las Nps de Au-Pd. La degradación fue del 60% para el azul de metileno y del 70% para violeta de genciana, respectivamente.

Palabras claves: Nanopartículas, oro, paladio, bimetalicas Au-Pd, degradación de colorantes, azul de metileno, violeta de genciana.

ABSTRACT

In this work, it is presented the biosynthesis of the Au, Pd monometallic nanoparticles and Au-Pd bimetallic nanoparticles using the plant extracts of *Zornia thymifolia* and *Piqueria trinervia* as reducing and stabilizing agents. During the reaction the following precursor salts were used; tetrachloroauric acid (HAuCl_4) and potassium tetrachloropalladate (K_2PdCl_4). For the synthesis of Au NPS, the volume ratio of extract and salt was modified (1: 1-1: 8, 2: 1-8: 1). They were also varied: the concentration of the extract (0.01-0.1 g / ml), the concentration of the salt (6-14 mM) and the magnetic stirring (2-1000 rpm). For the PdNPS, the variables analyzed were: the concentration of the extract (0.02-0.04 g / ml), the salt molarity (4-8 mM) and the influence of magnetic stirring (600 rpm). In the case of the bimetallic nanoparticles, only the molarity of the palladium salt (2-8 mM) was modified. The structural and chemical characterization was carried out using ultraviolet-visible spectroscopy (UV-Vis), Scanning Electron Microscopy (SEM), Transmission Electron Microscopy (TEM), X-ray diffraction (XRD) and infrared spectroscopy (FTIR). Subsequently, the catalytic activity of the nanoparticles was analyzed by the methylene blue and gentian violet dyes.

The results obtained showed the formation of spherical, stable and dispersed AuNPS attributed to the reducing and stabilizing agents of the *Zornia Thymifolia* plant extract. It is found that, at high concentrations of the extract, a smaller amount of nanoparticles is obtained, and the morphology is homogeneous. For the case of the PdNPS, it is seen that magnetic stirring and the presence of temperature were necessary to achieve a better result. On the other hand, Au-PdNPS were prepared successfully, at palladium salt concentrations above 8 mM.

For dyes degradation using the monometallic and bimetallic nanoparticles, the results indicated a better degradation % when is employing the Au-PdNPS. The degradation was 60% for the methylene blue and 70% violet gentian, respectively.

Keywords: Nanoparticles, gold, palladium, bimetallic Au-Pd, degradation of dyes, methylene blue, gentian violet.

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN

Las nanopartículas han adquirido una considerable atención en los últimos años debido a su importancia tecnológica e indispensable. Particularmente, las de oro son de las más importantes debido a su uso en diversas aplicaciones biomédicas, catalíticas, electrónicas, ópticas y biológicas [1, 2]. Los materiales convencionales utilizados en catálisis son materiales escasos como el platino y el paladio, que además son extremadamente caros en el caso del primero de estos [3]. Los sistemas bimetalicos pueden superar esta última limitación, combinando las propiedades asociadas con los dos metales constituyentes. En la mayoría de los casos, hay un gran aumento en sus propiedades físicas y químicas específicas debido a un efecto sinérgico. Se ha demostrado que la cinética de la reacción, la selectividad para el producto deseado y la durabilidad del catalizador mejoran con el uso alternativo de especies bimetalicas, donde el oro mejoró sus propiedades por la presencia de otros metales como Pd, Pt y Ru [2, 3].

La biosíntesis de las nanopartículas de oro y paladio ha sido reportada usando tejidos de plantas, bacterias, hongos, etc. Entre la biosíntesis de nanopartículas de oro, la síntesis extracelular ha recibido mucha atención ya que elimina varios pasos de síntesis [1, 4, 5]. Sin embargo, se ha prestado poca atención al autoensamblado de nanoestructuras utilizando estas técnicas ecológicas.

En esta investigación se presenta un método para la formación de nanopartículas de Au, Pd y Au-Pd con extracto de *Zornia thymifolia* y *Piqueria trinervia* como agente reductor y estabilizante, que facilita la formación de nanopartículas libres de residuos tóxicos para el medio ambiente. Los resultados de Nps de Au, Pd y Au-Pd se caracterizaron mediante UV-vis, rayos X (DRX), infrarrojo (FTIR), microscopía electrónica de barrido (MEB) y microscopía electrónica de transmisión (MET).

1.1. Justificación

Las nanopartículas de metal (Nps) han recibido mucho interés en la última década debido a sus propiedades únicas encontrando posibles aplicaciones en diferentes campos tales como la catálisis, la electrónica, la óptica, la medicina y la biología. En particular durante los últimos veinte años el oro ha establecido un papel importante en el campo de la catálisis. El uso del oro en la catálisis se ha ampliado enormemente, sin embargo, desde el comienzo de su aplicación el uso del oro para la

fabricación de nuevos sistemas catalíticos fue afectada por la alta variación de sus realizaciones catalíticas, dependiendo del método de preparación empleado y del soporte utilizado [2].

El oro ha mostrado un comportamiento particularmente prometedor cuando se encuentra en una escala nanométrica (1-100 nm), se vuelve extremadamente reactivo, esto ha abierto el camino para su uso en procesos catalíticos. Los materiales convencionales utilizados en catálisis son materiales tales como el platino y el paladio, que son extremadamente caros [3]. Hay una gran necesidad de catalizadores y las alternativas están bajo demanda. La durabilidad de los catalizadores se restringe actualmente a su aplicación industrial soportados en metal, en particular en oxidaciones en fase líquida cuando se usa oxígeno o aire como agente de oxidación. Un grave inconveniente para la explotación industrial de los catalizadores de oro es la aparente necesidad de la presencia de una base [2].

El oro es miscible con paladio en todas las composiciones, lo que facilita la obtención de aleaciones de Au-Pd y limita la segregación de los metales individuales. Además, las aleaciones Au-Pd mostraron resultados prometedores en diferentes aplicaciones catalíticas como la oxidación de alcoholes y polioles, producción directa de H_2O_2 de H_2 y O_2 , acoplamiento C-C, oxidación de CO, degradación de colorantes y reducción del 4-nitrofenol [2, 6–8].

En el área de la nanofabricación, las técnicas de síntesis ascendentes (de abajo hacia arriba) han proporcionado una poderosa manera de fabricar materiales y organizarlos en construcciones funcionales diseñadas para un propósito específico.

La preparación de nanopartículas bimetálicas se puede hacer utilizando diferentes enfoques químicos y físicos [1]. El desarrollo de nuevas técnicas experimentales para la preparación de nanoestructuras con propiedades bien controladas es uno de los retos de la nanociencia [9]. En las últimas décadas, los métodos de biosíntesis han surgido como una alternativa atractiva a las técnicas convencionales para la preparación de nanopartículas debido a su relativa simplicidad, no toxicidad, rentabilidad y el enfoque ecológico [1, 10], en este sentido, se han realizado algunos estudios utilizando extractos de plantas para sintetizar Nps bimetálicas de Ag-Pd [1, 6, 11].

Por lo tanto, en esta investigación se desarrolla un método sintético fácil, económico y ecológico para la síntesis de Au-Pd, donde se pretende utilizar el extracto de *Zornia thymifolia* y *Piqueria trinervia* como agente reductor y estabilizante. Las nanopartículas fueron sometidas a pruebas de

catálisis usando los colorantes de azul de metileno y violeta de genciana, para conocer su velocidad de reducción.

1.2. Objetivos

Objetivo General

Preparación de nanopartículas oro-paladio, mediante métodos eco-amigables empleando el extracto de la planta *Zornia thymifolia* y *Piqueria trinervia*, su caracterización química y estructural, además, de su evaluación en las propiedades catalíticas.

Objetivos específicos

1. Realizar la síntesis de nanopartículas de oro mediante el extracto de la planta medicinal *Zornia thymifolia*, conociendo el efecto de la variación del extracto y ácido cloroáurico (HAuCl_4).
2. Realizar la síntesis de nanopartículas de paladio mediante el extracto de la planta medicinal *Piqueria trinervia*, conociendo el efecto de la variación del extracto y del tetracloropaladato de potasio (K_2PdCl_4).
3. Recubrir las nanopartículas de oro mediante la adición del extracto de *Piqueria trinervia* y del tetracloropaladato de potasio (K_2PdCl_4) variando la relación de la sal de paladio y tiempo de reacción.
4. Realizar la caracterización morfológica y estructural de las nanopartículas mediante de Espectroscopía ultravioleta visible (UV-vis), Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), Microscopía Electrónica de Transmisión (MET), Difracción de Rayos X (DRX) y Espectroscopía Infrarroja de transformada de Fourier (FTIR).
5. Evaluar la actividad catalítica de las nanopartículas de Au, Pd y Au-Pd contra diversas sustancias tóxicas tales como: azul de metileno y violeta de genciana.

1.3. Hipótesis

Debido a los compuestos orgánicos antioxidantes al igual que los agentes estabilizantes y reductores extraídos de las plantas medicinales de *Zornia thymifolia* y *Piqueria trinervia* se logrará reducir y estabilizar las sales precursoras a metales zero-valentes, por medio de la nucleación y crecimiento de nanopartículas de Au, Pd y Au-Pd, dando la característica de un material catalítico para la descomposición de colorantes tóxicos.

CAPÍTULO II.

REVISIÓN BIBLIOGRAFICA

La síntesis de nanopartículas de metal se ha convertido en un tema de gran interés en los últimos tiempos debido a sus diversas ventajas, propiedades y aplicaciones en diversos campos, las nanopartículas han atraído una considerable atención debido a sus inusuales y fascinantes propiedades, con varias aplicaciones en comparación a los materiales micrométricos [12].

Actualmente, un gran número de métodos físicos, químicos, biológicos e híbridos, están disponibles para sintetizar diferentes tipos de nanopartículas. Por ejemplo, la reducción química de sales metálicas, fotoquímica en micelas inversas, descomposición térmica de compuestos de plantas, la radiación asistida, electroquímica, sonoquímica, proceso asistido por microondas, y recientemente, por reducción mediante química verde [13], son algunos de los métodos comúnmente empleados.

2.1. Nanoestructuras

La nanociencia es el estudio de los procesos fundamentales que ocurren en las estructuras de un tamaño entre 1 y 100 nanómetros, las cuales se conocen como nanoestructuras. En la Tabla 2.1 se muestran las categorías de acuerdo con sus dimensiones. La nanotecnología es el área de investigación que estudia, diseña y fabrica materiales o sistemas a escalas nanoscópicas y les da alguna aplicación práctica. Sin embargo, en muchas ocasiones se denomina nanotecnología a la habilidad de controlar la materia átomo por átomo [12].

2.2. Métodos de fabricación

Los métodos de fabricación de nanomateriales se dividen en dos grupos: top-down y bottom-up. En el primer caso, el nanomaterial se obtiene a partir del material micrométrico esculpiéndolo, por así decirlo, progresivamente hasta obtener el tamaño nanométrico deseado. Para los métodos bottom-up se trabaja en la dirección contraria, el nanomaterial se obtiene comenzando con un precursor atómico o molecular y gradualmente se agrupa hasta obtener la estructura deseada [14].

Tabla 2.1 Clasificación de las nanopartículas dependiendo sus dimensiones [14].

Nombre	Dimensión	Ejemplo
0 D	Sus tres dimensiones están en el rango nanométrico	Nanopartículas, quantum dots, nanocápsulas, nano anillos
1D	Dos dimensiones están en el rango nanométrico	Nanotubos, fibras, nanoalambres
2D	Una de sus dimensiones está en el rango nanométrico	Películas delgadas, recubrimiento
3D	Ninguna de sus dimensiones está en el rango nanométrico	Materiales nanoestructurados, policristales, nanoflores

2.2.1. Técnicas descendentes (Top-down)

Las técnicas de fabricación top-down generalmente son físicas o mecánicas. En el top-down se inicia con una pieza grande y a través de grabado o molienda se obtiene de ella una nanoestructura, mediante la remoción del material; esto puede hacerse mediante técnicas de alta precisión como las litográficas, que se han desarrollado durante los últimos treinta años para producir circuitos en microprocesadores, y que se intenta mejorar para conseguir cada vez, una mayor precisión [15, 16].

Las técnicas top-down ofrecen confiabilidad y con ellas se obtienen dispositivos bastante complejos, sin embargo, tienen la desventaja de requerir mucha energía y generar desperdicios, aun así con ellas se pueden fabricar chips para computadora, láseres, espejos de alta calidad óptica, etc. [16]

2.2.2. Técnicas ascendentes (Bottom-up)

Las técnicas ascendentes (bottom-up) se refieren a la construcción de estructuras átomo por átomo o molécula por molécula, mismas que, en comparación a los métodos descendentes (top-down) son más flexibles para la síntesis de mayor variedad de nanomateriales con estructura bien controlada, tamaño, morfología y propiedades de superficies convenientes [3, 16]. Las técnicas de síntesis para un mejor entendimiento se pueden clasificar en tres partes:

Síntesis química. Este método permite producir materiales, como nanopartículas, que se forman a partir de átomos y moléculas que posteriormente se puedan utilizar directamente como productos o bien, para fabricar materiales más avanzados o complejos [16].

Autoensamble. Técnicas en las que los átomos o moléculas constituyendo las nanoestructuras, posteriormente se ordenan entre sí mediante interacciones físicas y/o químicas formando un agregado de estructuras con confinamiento cuántico (nanoestructuras) para formar el llamado ensamble. El autoensamble ha ocurrido en la naturaleza durante todo el tiempo, pues es la base de la formación de todo organismo vivo. Su uso en la industria es relativamente nuevo, produce pocos desperdicios y utiliza poca energía. Pero, hasta hoy, a través de esta técnica solo se pueden crear sistemas muy simples y rudimentarios, y para mejorarlos es necesario perfeccionar los conocimientos en procesos termodinámicos y cinéticos a nivel nanométrico así como nuevas técnicas [16].

Ensamble posicional. Los átomos, moléculas o sus agregados son manipulados deliberadamente y posicionados uno por uno. Este método es extremadamente laborioso y caro como proceso industrial[16].

Otra forma de clasificar las técnicas de síntesis bottom-up es de acuerdo al medio en que se desarrollan, que puede ser en fase líquida y fase gas (vapor). Algunos ejemplos de síntesis en fase líquida son: sol-gel, co-precipitación, hidrotérmal, microemulsión y deposición electroquímica. Por otro lado, algunos ejemplos de síntesis en fase gas son: deposición química de vapor (CVD), síntesis química de vapor (CVS) y deposición física de vapor (PVD) [3, 15].

2.2.2.1. Autoensamble

La idea del autoensamblaje es que las moléculas siempre buscarán los niveles de energía más bajos de los que disponen. Si la unión a una molécula adyacente lo logra, entonces se unirá. Si reorientando su posición física se satisface el nivel de energía deseado, ellas se reorientarán [17]. Las fuerzas involucradas en el autoensamblaje son más débiles que las fuerzas de unión que mantienen a las moléculas juntas. Ellas corresponden a aspectos más débiles de las interacciones de Coulomb y se han establecido en muchos sitios en toda la naturaleza. En el autoensamble, el nanoconstructor introduce átomos particulares o moléculas dentro de una superficie o dentro de

una nanoestructura preconstruida. Entonces, las moléculas se alinean dentro de posiciones particulares, algunas veces formando uniones débiles y otras veces formando uniones covalentes fuertes, con el propósito de minimizar la energía total. Una de las enormes ventajas de tal ensamblaje, es que pueden prepararse grandes estructuras de esta forma, así no es necesario cortar o formar individualmente las nanoestructuras específicas como en el caso de los procesos descendentes [17].

El autoensamble, será el método preferido para la fabricación de grandes arreglos estructurales, tales como memorias para computadoras. Pero este método, no se limita a aplicaciones electrónicas, los autoensambles pueden ser usados para cosas triviales como la protección de una superficie contra la corrosión o la fabricación de una superficie resbaladiza, pegajosa, húmeda o seca. El autoensamble, es probablemente la más importante técnica de la fabricación a nanoescala, por su generalidad, ofrecer habilidad para producir estructuras en diferentes longitudes y su bajo costo [17].

2.2.2.2. *Síntesis ecológica*

La química ecológica se puede definir como la práctica de la química y la fabricación de manera sustentable, segura, no contaminante y que consume cantidades mínimas de materiales y energía, produciendo poco o ningún material de desecho. La práctica de la química ecológica comienza con el reconocimiento de la producción, procesamiento, uso y eliminación final de productos químicos que pueden causar daño cuando se realizan incorrectamente. Para lograr sus objetivos, la química ecológica y la ingeniería química pueden modificar o rediseñar totalmente los productos y procesos químicos con el objetivo de minimizar los desechos y el uso o la generación de materiales particularmente peligrosos. Aquellos que practican la química ecológica reconocen que son responsables de cualquier efecto en el mundo que sus productos químicos o procesos químicos puedan tener. Lejos de ser económicamente regresivos y de frenar los beneficios, la química ecológica trata de aumentar los beneficios y promover la innovación, al tiempo que protege la salud humana y el medio ambiente. [18]

En la síntesis ecológica se utilizan materias primas naturales de bajo costo para realizar muchas reacciones químicas de gran importancia. Este proceso reduce enormemente residuos tóxicos, costos y es simple en cuanto a su operación [18].

2.3. Propiedades catalíticas

Un catalizador puede acelerar dramáticamente una reacción química, o modificar la distribución de productos, favoreciendo la producción de uno específico, sin ser consumido durante la reacción. Una de las características principales de los catalizadores es que la posición de equilibrio que se espera para una reacción catalizada es exactamente la misma que la que se espera para la reacción en ausencia del catalizador, esto es porque la constante de equilibrio está determinada por la energía libre de Gibbs del proceso y está fijada por los cambios de entalpía y entropía. Además, la velocidad (en una reacción reversible) tanto de la reacción directa como de la inversa se ven afectadas y se compensan mutuamente [19].

La reducción del tamaño de partícula puede resultar útil para los procesos catalíticos, induciendo una mejor actividad y/o mejorar la selectividad del producto a tratar y/o mejorar la estabilidad de la catálisis. Por otro lado, también puede inducir efectos indeseables [19, 20]. La mayor actividad se lleva a cabo en los átomos con menos número de coordinación (bordes y esquinas en el caso de nanopartículas y en escalones en el caso de monocristales) con respecto a la ruptura de los enlaces químicos, es decir, disociación [20]. Se puede esperar una mayor actividad de partículas más pequeñas en reacciones catalíticas que implican la rotura de enlaces.

Algunos ejemplos se describen brevemente a continuación:

- Síntesis de amonio ($N_2+3H_2\rightarrow 2NH_3$) sobre Fe o Ru, una reacción en la que el enlace N-N es muy fuerte y debe romperse.
- Producción de H_2 gas (mezcla de CO y H_2) por descomposición de CH_4 en presencia de oxígeno con Pt o Rh.
- Reacciones de hidrogenólisis con Niquel (ruptura de los enlaces de C-C de hidrocarburos).
- Generación de nanotubos de carbón por descomposición catalítica de hidrocarburos con CO y Fe, Co o Ni.

El objetivo principal de la nanocatálisis es controlar las reacciones catalíticas por medio de la optimización del tamaño, dimensionalidad, composición química y morfología de las nanopartículas que constituyen la fase activa del catalizador.

2.4. Síntesis ecológica de nanopartículas

La biosíntesis de nanopartículas se está haciendo muy común debido a la fácil reducción de sus sales a temperatura ambiente, ecológica, rentable y no tóxica. Este sencillo método parece adecuado para la producción a gran escala, ya que es rentable, rápido, ambientalmente benigno y biocompatible, por lo tanto, es seguro para la investigación clínica. La biosíntesis está emergiendo como una coyuntura en el campo de la nanotecnología y la biotecnología debido a una creciente necesidad de desarrollar tecnologías ambientalmente benignas en la síntesis [1, 21].

En el método de biosíntesis de nanopartículas se utilizan diferentes plantas: se lavan con agua destilada, se cortan en trozos pequeños y se hierve en agua destilada directamente para obtener el extracto. El extracto puede purificarse adicionalmente mediante diferentes métodos, tales como filtración y centrifugación. Diferentes proporciones de sal precursora y de extracto a diferentes temperaturas y pH pueden utilizarse para la síntesis de nanopartículas. El extracto se mezcla simplemente con la solución de sales (diferentes concentraciones que dependen de las partes de las plantas y sus especies) a temperatura ambiente y su conversión en nanopartículas se efectúa en minutos en un solo paso [1].

2.4.1. Caracterización de las nanopartículas

La caracterización de las nanopartículas es una etapa importante. La estabilidad, forma, tamaño y área superficial de las nanopartículas son las propiedades importantes utilizadas para caracterizar la síntesis de nanopartículas. Las técnicas más comunes para su caracterización son: infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR por sus siglas en inglés), espectroscopía UV-visible (UV-vis), microscopía electrónica de transmisión (TEM por sus siglas en inglés, o MET en español), microscopía electrónica de barrido (SEM por sus siglas en inglés, o MEB en español), difracción de rayos X (XRD por sus siglas en inglés, o DRX), dispersión dinámica de luz (DLS por sus siglas en inglés, o DDL en español), dispersión de luz electroforética (ELS por sus siglas en inglés) y espectroscopía de energía dispersiva (EDS por sus siglas en inglés) [1, 22].

La espectroscopía UV-visible es la técnica más utilizada para la caracterización de nanopartículas, ya que confirma su formación y su estabilidad. La longitud de onda en el intervalo de 200- 800 nm se utiliza para la caracterización de nanopartículas en el rango de tamaño de 2-100 nm [1, 22].

Cuando se habla de síntesis ecológica los grupos funcionales orgánicos unidos a la superficie de las nanopartículas se caracterizan por espectroscopía FTIR. Las técnicas microscópicas como MEB, MET y Microscopía de fuerza atómica (AFM por sus siglas en inglés) se emplean para revelar la forma y el tamaño de las nanopartículas. Las técnicas también utilizadas para caracterizar el tamaño y la carga superficial son DDL y ELS. Con DRX, se identifica su estructura cristalina. El EDS se utiliza para determinar la composición elemental [1, 22].

Diferentes parámetros como concentración de sal, concentración de extracto, microorganismos, pH, tiempo de reacción, temperatura, etc., afectan la síntesis y la velocidad de producción de las nanopartículas, su cantidad y morfología[1, 22].

2.5. Discusión del estado del arte

2.5.1. Nanopartículas de oro

La banda de absorción de plasmón de superficie en el espectro de UV-visible es en el rango de 500-550 nm utilizado en la caracterización de nanopartículas de oro [1, 22]

Jia Yu y Col. [23] sintetizaron nanopartículas de oro (Nps Au) utilizando un extracto de fruta de *Citrus maxima* (*C. maxima*) y la sal precursora de ácido tetracloroáurico tetrahidratado ($\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$). La *C. máxima* fue lavada con agua desionizada y posteriormente se cortó en pequeños trozos finos, que se exprimieron para extraer el extracto y posteriormente filtrados al pasar a través de una malla de nylon de poro fino. La extracción obtenida se centrifugó a 12,000 rpm durante 5 minutos. Los coloides de Nps de Au se prepararon a temperatura ambiente y con agitación, agregando 2 ml de la solución anterior a 10 ml de solución acuosa de $\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (1% W/V) y se agitó durante 5 minutos. La mezcla mostró inmediatamente un cambio de color rosáceo.

Estos autores caracterizaron las nanopartículas por espectroscopía UV-vis, microscopía electrónica de barrido (MEB), difracción de rayos X (DRX) y espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR). Mediante estos estudios se indicó que la fruta *C. máxima*, tiene la capacidad de realizar funciones duales de reducción y estabilización de Nps Au. En la Figura 2.1.A se muestra el estudio de UV-vis, donde se mantuvo una concentración constante de HAuCl_4 y se varió la concentración del extracto de la solución madre (C_1 - C_6) al 100%, 50%, 20%, 10%, 5% y 1%. Se observa que cuando se disminuye la concentración de extracto (C_2 - C_6) la banda del plasmón de superficie se desplaza hacia la región de 535 nm a 585 nm, demostrando un aumento en el tamaño

de las nanopartículas. Se observa también que la concentración que obtuvo mayor absorción del plasmón fue para C₂ y C₄ (50–10%). Las Nps de Au mostraron buena actividad catalítica, utilizando la solución C₂, para la reducción de 4-nitrofenol a 4-aminofenol mediante el exceso de NaBH₄. El 4-nitrofenol tiene un pico característico a 400 nm y gradualmente disminuyó con el tiempo y empezó aparecer un nuevo pico a 302 nm debido a la formación de 4-aminofenol Figura 2.1.B) [23].

Reddy y Col. [8], realizaron la síntesis de nanopartículas de oro utilizando el extracto de la fruta de Piper longum (PLFE). Para la preparación del extracto utilizaron 1% (w/v) de polvo de P. longum, agregándolo a 100 ml de agua destilada, la mezcla se calentó a 60 °C durante 10 min, con agitación magnética, posteriormente se filtró con papel filtró Whatman no. 1 y se almacenó a una temperatura de 4 °C. Para la síntesis de Nps de Au añadieron 10 ml del extracto a 10 ml de HAuCl₄ (1 mM) y se incubaron a temperatura ambiente durante 5 horas en la oscuridad. Posteriormente la mezcla fue centrifugada a 18000 rpm durante 20 minutos, se secaron al aire a temperatura ambiente, para después ser caracterizadas.

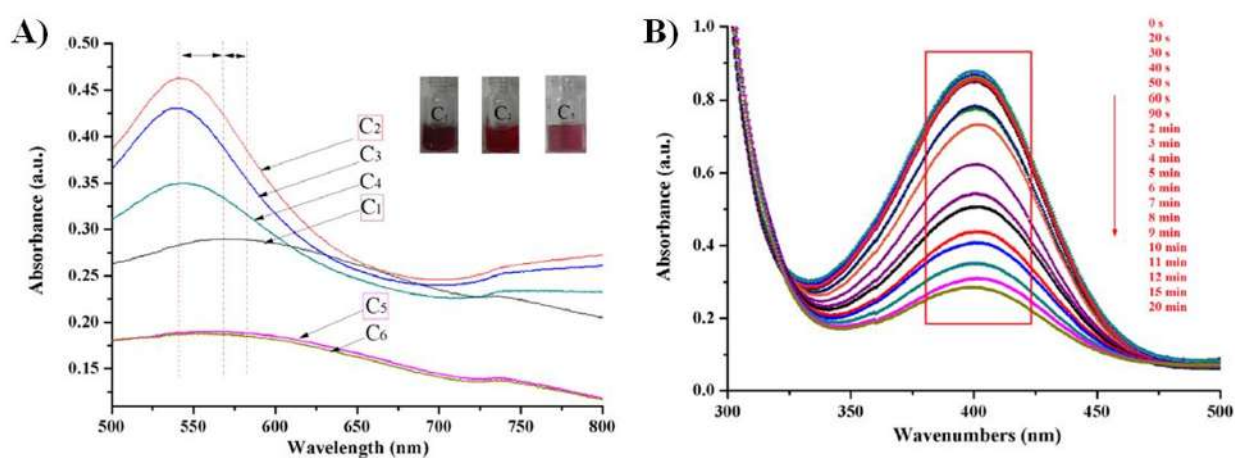


Figura 2.1 A) Espectro UV-vis de los coloides de oro (C₁-C₆) a 298 K, la inserción en (A) muestra las imágenes reales correspondientes de los coloides de oro C₁, C₂ y C₅. B) Espectros de UV-vis dependientes del tiempo para la reducción de 4-nitrofenol con NaBH₄ catalizada por C₂ de coloide de oro mediado por *C. maxima* a la concentración 1 mmol/L [23].

Estos autores analizaron las Nps de Au por espectroscopía UV-visible, observando el pico característico en 530 nm. El tamaño promedio de las partículas fue de 56 nm. El análisis en MET-EDX reveló que las nanopartículas eran de forma esférica (Figura 2.2.A) y contenían oro metálico.

El análisis FTIR indicó que los grupos fenólicos presentes en el PLFE, están implicados en la reducción y estabilización de las nanopartículas de oro. En DRX se obtuvieron cuatro picos diferentes de difracción a 38.26° , 44.48° , 66.29° y 78.34° , que fueron indexados respectivamente con los planos (1 1 1), (2 0 0), (2 2 0) y (3 1 1) de la estructura fcc del Au (Figura 2.2.B). Ningún otro pico se encontró en el patrón de DRX de las Nps de Au, indicando la ausencia de impurezas [8].

Para el estudio de la actividad catalítica de las nanopartículas Reddy y Col. [8] evaluaron frente a cuatro colorantes diferentes: azul de metileno, rojo de metilo, cristal violeta y naranja de acridina, se añadieron $100 \mu\text{g/ml}$ de Nps de Au a 10 ml de solución de azul de metileno, rojo de metilo, cristal violeta (10^{-3} M) y naranja de acridina (10^{-4} M). La reducción de los colorantes se evaluó en el espectrofotómetro de UV-vis midiendo los máximos de absorción en el intervalo de $800\text{-}200 \text{ nm}$ en intervalos de tiempo regulares, dando como resultado una degradación respectiva de 65, 28, 39 y 34% después de 28 h de mezclado.

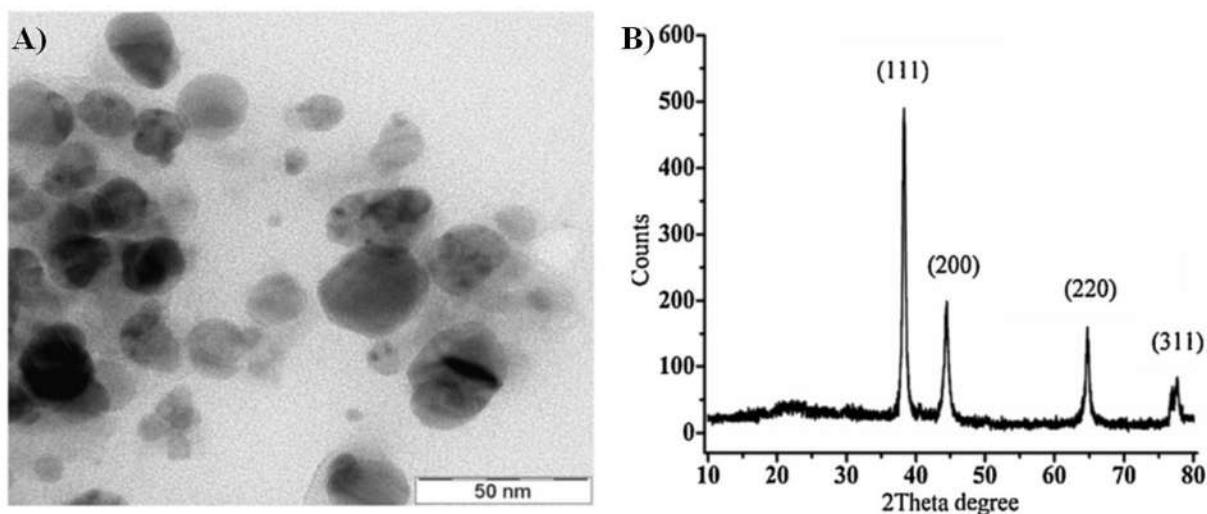


Figura 2.2 A) Imagen de MET donde se observa la forma esférica y B) Patrón de difracción de las Nps de Au [8].

Yuan y col. [24] sintetizaron nanopartículas de oro con extracto de *Capsicum annum var* como agente reductor y estabilizador. Utilizaron como sal precursora ácido tetracloroaúrico trihidratado ($\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$). Los pimientos verdes (*C. annum var. Grossum*) fueron lavados con agua desionizada antes del experimento. Se cortó el pimiento en rodajas y la pulpa se separó con un cuchillo limpio. Las rebanadas de pimiento se lavaron de nuevo y se secaron a 60°C durante 24 h.

Las rodajas de pimienta secas se trituraron en un mortero y se reservaron a 4 °C para su uso. Posteriormente 2 g del pimienta se hirvieron en 200 ml de agua desionizada a 100 °C durante 5 min y luego se enfrió a temperatura ambiente (30 °C). El extracto obtenido final se filtró a través de una membrana de 100 nm. Para la preparación de las nanopartículas se controló el volumen de solución acuosa de HAuCl₄ (20 mM) que se añadió al extracto de pimienta verde. Se prepararon concentraciones de 0.5, 1.0, 2.0 y 3.0 mM de HAuCl₄.

También observaron varias formas de las Nps de Au (triangulares, hexagonales y cuasiesféricas) dentro del rango de 6-37 nm. Los espectros UV-Vis mostraron pico de resonancia de plasmón superficial para las Nps de Au a 560 nm después de 10 min de reacción a temperatura ambiente. Las nanopartículas de oro producidas se caracterizaron por microscopía de transmisión de electrones (MET), difracción de rayos X (DRX), espectroscopía de energía dispersa (EDS) y espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR). El análisis de DRX mostró picos intensos correspondientes a $2\theta = 38.25^\circ$ (1 1 1), 44.43° (2 0 0), 64.64° (2 2 0) y 77.60° (3 1 1) (Figura 2.3.A). Los patrones de DRX revelaron que las Nps de Au correspondían a la fase fcc de oro. El análisis de EDS mostró señales de oro presentes en la muestra (Figura 2.3.B), lo que confirmó la composición de oro [24].

Estos autores estudiaron la actividad catalítica de las nanopartículas realizadas con la degradación de 4-nitrofenol a 4-aminofenol con NaBH₄. En celdas de cuarzo estándar, se mezclaron 2.75 ml de agua desionizada con 20 μ l (20 mM) de solución de 4-nitrofenol y 200 μ l (5M) de solución de NaBH₄. Se añadieron de 20-40 μ l de nanopartículas de oro y se midió el espectro de absorción de la solución, se controló usando un espectrómetro UV-Vis y se midió la velocidad de degradación [24].

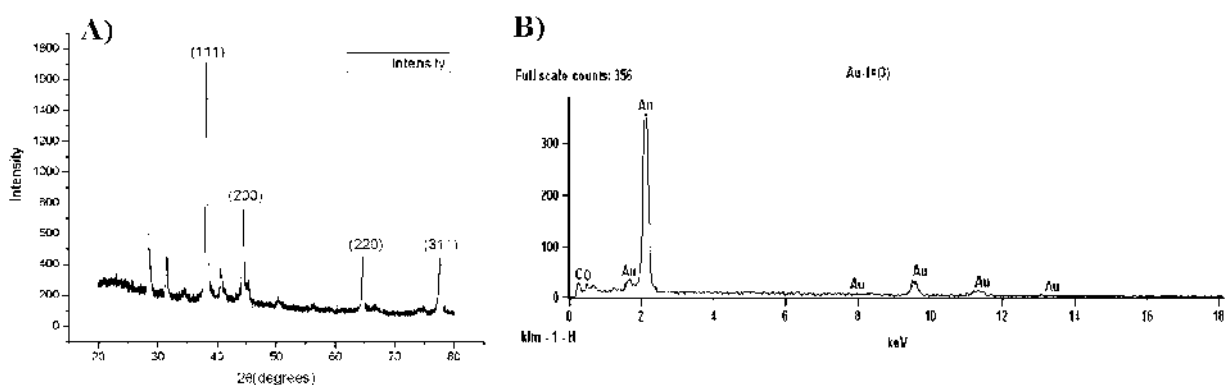


Figura 2.3 A) Patrón de DRX e B) Imagen de EDS de polvo seco de nanopartículas de oro [24].

Otra cosa que realizaron estos autores fue analizar la actividad catalítica de las Nps de Au sintetizadas en una solución de 4-nitrofenol, mostrando un pico de absorción en 320 nm. Cuando la solución preparada de NaBH₄ fue agregada, el pico de absorción cambio a 400 nm, el color de la mezcla cambio de amarillo claro a amarillo oro. El cambio de color indica la formación del ion 4-nitrofenolato. Después de agregar 30 µL de Nps de Au, el pico en 400 nm decreció en intensidad y apareció un nuevo pico aproximadamente en 310 nm causado por la presencia de 4-aminofenol. La reducción duro alrededor de 30 minutos hasta que el pico en 400 nm desapareció y la solución se volvió incolora [24].

2.5.2. Nanopartículas de paladio

Las nanopartículas de paladio se han utilizado en la reducción de azul de metileno, naranja de metilo y 4-nitrofenol. Las nanopartículas exhibieron una excelente degradación de los tintes anteriores, y, por lo tanto, se pueden usar para tratar los afluentes que contienen colorantes. Tanto el paladio como el platino se utilizan ampliamente en la adición oxidativa y en la eliminación reductora del hidrógeno [25].

Sadaf y Col. [4] sintetizaron nanopartículas de paladio (Nps Pd) a través del extracto de hojas naturales de té negro (*Camellia sinensis*) como agente reductor y estabilizador. Añadieron 10 g del té negro a 100 ml de agua desionizada y se hirvió durante 5 min en un baño de agua. La mezcla se enfrió y se filtró a través de papel filtro Whatman No. 1 para obtener extracto acuoso. El extracto filtrado se almacenó en un refrigerador a 4 °C para su uso posterior. Para la preparación de Nps de Pd, añadieron gota a gota 10 ml del extracto de planta preparado a 100 ml de solución acuosa de dicloruro de paladio (PdCl₂) a 1 mM y se calentó a 100 °C durante 1 h con agitación. Posteriormente se añadió acetona para precipitar el catalizador, después el catalizador precipitado se centrifugó a 1000 rpm durante 10 min.

Las nanopartículas sintetizadas por estos autores fueron caracterizadas por espectroscopía UV-vis, difracción de rayos X (DRX), espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR), microscopía electrónica de barrido (MEB), microscopía de transmisión de electrones (MET) y espectroscopía de rayos X de dispersión de energía (EDS). Los espectros de UV-vis indicaron un cambio significativo con la desaparición del pico alrededor de 400 nm, que mostró la conversión de Pd (II) a Pd (0) (Figura 2.4.A). Las características morfológicas de las Nps se observaron en el MEB de forma esférica (Figura 2.4.B), [4].

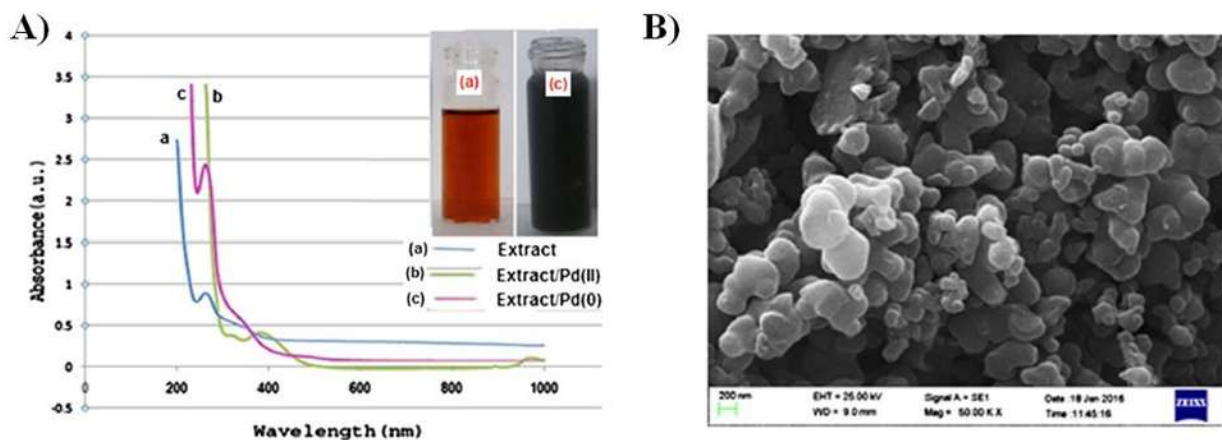


Figura 2.4 A) Espectros UV-vis de (a) extracto de hojas de té negro, (b) extracto de hojas de té negro con PdCl_2 y (c) Nps de Pd y extracto. B) Imagen de MEB de las nanopartículas [4].

Sadaf y Col. [4] utilizaron las nanopartículas de paladio para la reducción de 4-nitrofenol, utilizaron 2.0 mg de Nps y se añadió una solución acuosa que contenía 4-nitrofenol (2.5 mM, 25 ml) y una solución acuosa de NaBH_4 (250 mM, 25 ml), se agitó durante 80 s a temperatura ambiente. La velocidad de reducción de 4-nitrofenol la evaluaron usando espectroscopía UV-vis a temperatura ambiente. El 4-nitrofenol en medio acuoso tiene una absorción máxima a 317 nm, cuando añadieron la solución de NaBH_4 , hubo un cambio de 317 nm a 400 nm, y el color amarillo claro de la solución cambió a amarillo intenso, debido a la formación de iones 4-nitrofenolato en condiciones alcalinas. El pico a 400 nm permanece inalterado incluso durante un par de días en ausencia de cualquier catalizador. Se añadió el catalizador a la solución que contenía 4-nitrofenol y NaBH_4 , la intensidad del pico de absorción de 400 nm disminuyó gradualmente y apareció un nuevo pico aproximadamente a 300 nm que correspondía a la formación de 4-aminofenol. Después de unos 80 s, el pico a 400 nm casi desapareció y el color se volvió transparente.

Kora y Rastogi. [5] realizaron síntesis de nanopartículas de paladio a partir de la sal de cloruro de paladio (PdCl_2) utilizando goma ghatti (*Anogeissus latifolia*), como agente reductor y estabilizador. La goma se pulverizó en un mezclador mecánico de alta velocidad y se tamizó para obtener un tamaño de partícula de 38 μm . Prepararon una solución madre de goma homogénea al 0.5% (w/v) en agua ultrapura por agitación durante la noche a temperatura ambiente, posteriormente, centrifugaron la solución (5500 \times g, 10 minutos) para eliminar los materiales insolubles y se utilizó el sobrenadante para la síntesis. Las nanopartículas de paladio se sintetizaron poniendo la solución

de goma PdCl₂ en autoclave a 121 °C y 103 kPa durante 30 min. También hicieron variaciones de las concentraciones de goma (0.1-0.5 %) y cloruro de paladio (0.125-1.0 mM) sobre la síntesis de nanopartículas.

Las nanopartículas generadas por Kora y Rastogi. [5], fueron caracterizadas por espectroscopía de UV-visible (UV-vis), difusión dinámica de luz (DDL), microscopía electrónica de transmisión (MET) y difracción de rayos X (DRX). La formación de nanopartículas de paladio se confirmó a partir de la aparición de un intenso color marrón y amplio espectro de absorción continua en la región UV-visible con el pico característico a 427 nm. Se encontró que las nanopartículas producidas fueron de forma esférica, polidispersas y el tamaño medio de partícula fue 4.8 ± 1.6 nm. La estructura cristalina de las nanopartículas producidas se determinó mediante DRX, se obtuvieron cinco picos de difracción característicos bien definidos a 40.1°, 46.7°, 68.1° y 82.2°, con los planos indexados en (1 1 1), (2 0 0), (2 2 0) y (3 1 1) de la estructura cúbica fcc del paladio metálico (Figura 2.5.A). Confirmaron la naturaleza altamente cristalina de las nanopartículas observadas a partir del patrón de difracción de electrones de área selecta (SAED) que presentó anillos concéntricos (Figura 2.5.B).

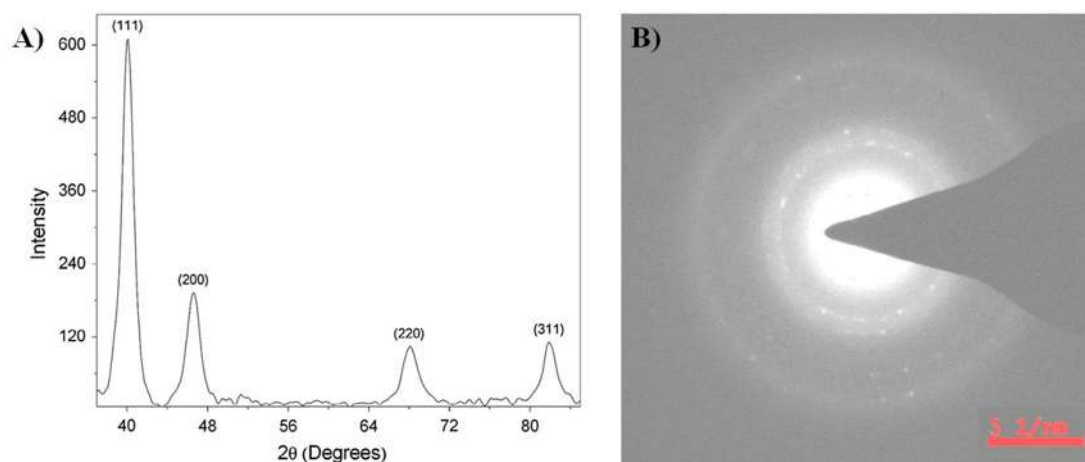


Figura 2.5 A) Patrón de difracción de rayos X de nanopartículas de paladio con una estructura cubica centrada en la cara (fcc). B) Patrón de SAED para las Nps con 0.5% de goma, 0.75mM de PdCl₂ [5].

Estos autores también estudiaron la actividad catalítica, de las nanopartículas de paladio generadas con 0.5 % de goma y 0.75 mM de PdCl₂, en la reducción de tres colorantes: azul coomassie brillante, azul de metileno y naranja de metilo todos a una concentración de 3.2 µg/ml (0.75 mM-

40 μL), también analizaron el compuesto nitro, 4-nitrofenol con borohidruro de sodio a una concentración de 12.5 mM (500 mM-25 μL). El pico de absorción característico de azul de metileno es a 664 nm junto con un hombro a 612 nm, al agregar las Nps se observó un cambio de color de azul a incoloro, en 2 minutos, indicando así la reducción completa del colorante. El pico de absorción característico del naranja de metilo es observado a 462 nm, desapareció en 2 minutos en presencia de un catalizador de nanopartículas y NaBH_4 [5].

Yang y Col. [26] fabricaron nanopartículas de paladio con hojas de *Cinnamomum camphora*. Para obtener el extracto añadieron 4.0 g de hojas a 200 ml de agua desionizada en matraces de fondo redondo de 500 ml de capacidad. Se hierven las mezclas durante 5 min, y después se filtran. Para la síntesis de Nps de Pd, se añadió una solución acuosa de PdCl_2 (0.226 mol/L) a 50 ml de extracto a temperatura ambiente, posteriormente se agitó a una velocidad de 150 rpm bajo oscuridad a 30 $^\circ\text{C}$.

Las Nps de Pd elaboradas por estos autores fueron caracterizadas por espectroscopía UV-visible, difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de transmisión (MET), microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM), análisis de dispersión de energía de rayos X (EDX), difracción de electrones de área selecta (SAED) y espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS). Para el extracto se utilizó la técnica de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR). Obteniendo que la concentración inicial de Pd (II) tiene un impacto vital en el tamaño y la distribución de tamaños de los Nps, teniendo con la A (1×10^{-3} mol L^{-1}), nanopartículas bien dispersas pero cuantitativamente escasos. Además, algunas partículas con contorno irregular podrían observarse probablemente debido al efecto de la maduración de Ostwald. Las nanopartículas, tienen una distribución de tamaño de 3.6 a 9.9 nm, tienen un diámetro medio de 6.0 nm. Sin embargo, un aumento adicional de la concentración inicial de Pd (II) condujo a la formación de nanopartículas casi esféricas con una distribución de tamaño más estrecha, las distancias entre partículas de las nanopartículas estaban más dispersa y bien alineada. Las nanopartículas varían principalmente de 3.0 a 5.0 nm y de 2.2 a 4.3 nm de tamaño, con diámetros de partículas promedio de 4.0 nm y 3.2 nm para muestras B (3×10^{-3} mol L^{-1}) y C (5×10^{-3} mol L^{-1}), respectivamente. Aparentemente, se encontró que cuanto más alta es la concentración de la solución de PdCl_2 , más pequeños se forman las nanopartículas. [26].

2.6. Nanopartículas bimetálicas

Las nanopartículas monometálicas están hechas de un solo material, 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 [27].

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 [27].

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. [28].

2.6.1. Nanopartículas de oro-paladio

Las nanopartículas bimetálicas han sido intensamente investigadas ya que estos nanomateriales pueden proporcionar propiedades bifuncionales generadas a partir de cada constituyente metálico o propiedades mejoradas o incluso nuevas propiedades con alto potencial para diversas aplicaciones como ópticas, electrónicas y catalíticas. Un importante uso de las nanopartículas bimetálicas es como catalizador en varias reacciones. Este tipo de catalizador ofrece una mejor actividad catalítica que la obtenida a partir de los catalizadores monometálicos típicos. Es bien sabido que la actividad catalítica de varios nanomateriales depende fuertemente de su tamaño,

forma, estructura y composición química. Ajustando cuidadosamente estos parámetros, se puede conseguir la actividad catalítica deseable de los materiales [6].

Srisombat y Col. [6] sintetizaron nanopartículas de Au-Pd con estructura núcleo-coraza empleando un simple método de reducción sucesivo sin adición de ningún estabilizante. Las propiedades ópticas, morfológicas, composiciones químicas y estructuras cristalinas de las partículas sintetizadas se caracterizaron completamente usando una combinación de espectroscopía UV-vis, microscopía electrónica de transmisión, espectroscopía de rayos X de dispersión de energía, espectroscopía de rayos X de longitud de onda, área selecta de difracción de electrones y difracción de rayos X. También investigaron la actividad catalítica de las nanopartículas de Au-Pd sintetizadas para la reducción de 4-nitrofenol y se compararon con nanopartículas monoatómicas de Au y Pd.

Estos autores sintetizaron las nanopartículas mediante el método de Fren. Calentaron una mezcla de 100 ml de solución de HAuCl_4 (29.4 mM) y 100 ml de agua desionizada, le añadieron 6.8 mM de citrato de sodio ($\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7$) (6.8 mM) a la mezcla. La solución se calentó continuamente durante 15 minutos con agitación vigorosa. Los soles rojos se obtuvieron y se enfriaron a temperatura ambiente naturalmente. Se utilizaron varios volúmenes de solución de $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7$ (2.5 ml, 1.25 ml y 625 μl) para obtener diversos tamaños de nanopartículas de Au. Las nanopartículas de Au se purificaron por técnica de centrifugación y se lavaron al menos 2 veces con agua desionizada. Finalmente, el volumen de la solución de Au se ajustó a 100 ml con agua desionizada adicional. Para las nanopartículas bimetálicas mezclaron 30 ml de solución de H_2PdCl_4 (1.0 mM) con 16 nm de sol de Au a una temperatura de 4 °C. Utilizaron varios volúmenes de sol de Au para obtener diversas relaciones atómicas Au:Pd (1:1, 1:2, 1:4 y 1:8, denominadas AuPd_1 , AuPd_2 , AuPd_4 y AuPd_8 , respectivamente). Agregaron lentamente 3.60 ml de ácido ascórbico (100 mM). Mientras se agitaba la mezcla en un baño de hielo alrededor de 4 °C, el color de la mezcla se convierte en marrón negro, lo que indica la formación de nanopartículas Au-Pd. Después de 30 minutos de agitación vigorosa, las nanopartículas se purificaron por centrifugación y luego se redispersaron en agua desionizada para obtener nanopartículas Au-Pd (2.0 mM) [6].

El estudio catalítico que realizaron Srisombat y Col. [6] fue el siguiente: mezclaron una solución acuosa de NaBH_4 (425 μL , 15.0 mM) con una solución acuosa de 4-nitrofenol (500 μl , 0.2 mM) en una celda de cuarzo, observando un cambio de color amarillo claro a verde amarillo. Posteriormente, se añadieron a la mezcla 75 μl de 2.0 mM (concentración total de metal) de todos

los catalizadores (nanopartículas Au, Pd y Au-Pd) y se colocaron rápidamente en las celdas del espectrofotómetro. El progreso de la conversión de 4-nitrofenol a 4-aminofenol se monitorizó por medio de la espectroscopía UV-vis con un intervalo de tiempo de 30 s durante 20 min en un intervalo de exploración de 250-500 nm a temperatura ambiente. La especie predominante después de la adición de NaBH₄ es un absorbente fuertemente visible con una absorbancia máxima a 400 nm, la reducción de 4-nitrofenol a 4-aminofenol se evidencia por la disminución de la absorbancia a 400 nm paralela a una nueva curva creciendo aproximadamente a 300 nm asociado con la formación del producto 4-aminofenol. Teniendo una mejor reducción catalítica la composición de AuPd₄ para la reducción de 4-nitrofenol.

Para la caracterización de las nanopartículas Au-Pd estos autores observaron por medio de Uv-vis que las nanopartículas de Au con un tamaño medio de partícula ~16, ~32 y ~48 nm exhiben la máxima absorción en UV-vis a 520, 527 y 540 nm, respectivamente. La respuesta óptica de las nanopartículas de Pd sintetizadas típicamente no muestra un pico de absorción fuerte en estas regiones de UV-vis (300-800 nm) comparadas con la característica de nanopartículas de Pd.

Se observa en la Figura 2.6.A, la banda del plasmón a 520 nm, de las nanopartículas Au de 16 nm, se observa que el pico desaparece con un aumento del contenido de Pd en otras muestras Au-Pd (AuPd₂, AuPd₄ y AuPd₈), indicando el potencial de deposición de Pd en las superficies Au. Las nanopartículas de Au-Pd no muestran un pico de absorción significativo porque la cobertura de Pd sobrepasa la banda de plasmón de superficie del núcleo de Au y las conchas de Pd no exhiben resonancia de plasmón superficial en estas regiones de UV-vis. La caracterización de MET equipado con EDS, muestra las señales de Au y Pd que se obtienen tanto de las áreas centrales como de los bordes. Claramente las relaciones atómicas de Au:Pd de ambas áreas son significativamente diferentes, es decir 1:3 y 1:20 para áreas central y de borde, respectivamente (Figura 2.6.B y C). [6].

La mayor actividad catalítica de las nanopartículas bimetálicas se obtuvo para las nanopartículas de AuPd₄. Con un tamaño comparable, las nanopartículas Au-Pd proporcionan una mejor actividad catalítica que las de Au y Pd monometálicas. Sin embargo, las actividades catalíticas más bajas de nanopartículas de Au-Pd se muestran comparadas con las nanopartículas de Au de tamaño más pequeño. Este estudio también revela que el efecto de tamaño de los catalizadores juega un papel importante en la actividad catalítica más que sólo cambiar sus constituyentes químicos[6].

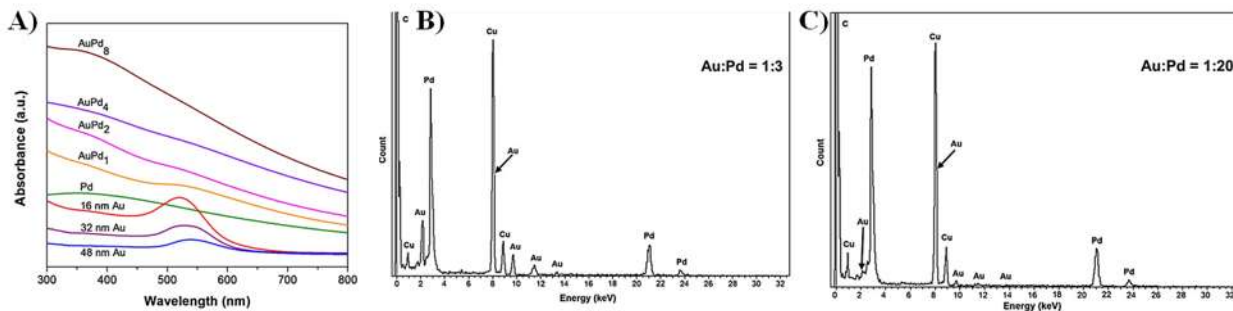


Figura 2.6 A) espectros de absorción UV-vis de varias nanopartículas. B) análisis EDS del centro y C) borde de las nanopartículas AuPd₈ (Cu señales corresponden a la rejilla de cobre utilizados) [6].

Zhan y Col. [7] prepararon nanopartículas bimetálicas de Au-Pd utilizando biorreducción simultánea de precursores de Au (III) y Pd (II) con extracto de hojas de *Cacumen Platycladi* en medio acuoso. Para obtener el extracto se agregó 1 g de hojas en 100 ml de agua desionizada mediante un agitador durante 4 h, posteriormente se filtró. Las Nps bimetálicas se prepararon de la siguiente forma: se preparó una solución acuosa de 40 ml que contenía H₂AuCl₄ (0.25 mM) y PdCl₂ (0.25 mM). Posteriormente, añadieron 20 ml del extracto a la solución y se agitó vigorosamente durante 2 h. Compararon, las Nps individuales y se prepararon de la misma manera sustituyendo las soluciones acuosas de H₂AuCl₄/PdCl₂ por soluciones de H₂AuCl₄ (0.5 mM) y PdCl₂ (0.5 mM), respectivamente.

La morfología, estructura y tamaño de las Nps bimetálicas sintetizadas por estos autores se confirmaron con la ayuda de microscopía electrónica de transmisión, difracción de electrones de área selecta, espectroscopía UV-vis, difracción de rayos X y espectroscopía de rayos X de energía dispersiva. La imagen de MET de las Nps bimetálicas Au-Pd presentó una forma esférica bien definida con un tamaño bastante uniforme de 7.4 ± 0.8 nm (Figura 2.7.A). La distancia interplanar de la red adyacente (111) de las Nps bimetálicas fue 2.29 Å (mostrada en la Figura 2.7.B), mientras que las Nps de Au y Pd fueron 2.36 Å y 2.25 Å respectivamente. El patrón de SAED de las Nps Au-Pd bimetálicas (Figura 2.7.C) mostró cuatro anillos de difracción correspondiente a cuatro diferentes planos de la estructura cúbica centrada en las caras. Podrían identificarse como Nps bimetálicas policristalinas ya que dos metales con segregación de fase producen ocho anillos de difracción. Las Nps bimetálicas Au-Pd mostraron un pico de resonancia de plasmón superficial (SPR) característico centrado a 531 nm. La banda SPR del Au se amortiguó completamente en la muestra de Nps bimetálicas mientras que estaba presente en la muestra de la mezcla física [7].

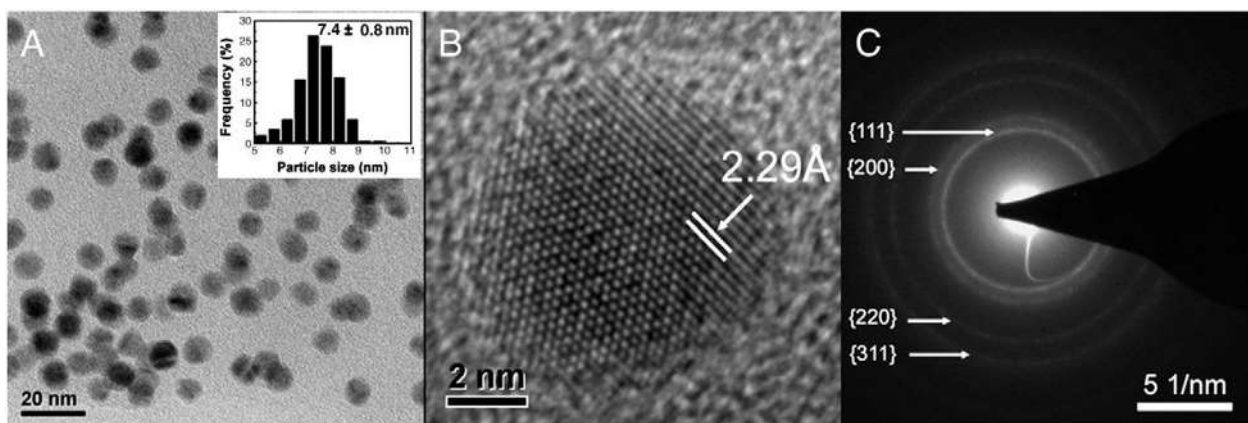


Figura 2.7 A) Imagen de MET, (B) Imagen de MET en alta resolución y C) patrones de SAED de las Nps bimetálicas Au-Pd. La inserción en (A) indica la distribución de tamaño de las Nps [7].

2.7. *Zornia Thymifolia*

Las características de esta planta son: una altura de 10 a 30 cm, tallos postrados muy ramificados, hojas en pares dispuestas a manera de tejas, flores amarillo-rosado dispuestas en espigas al final de las ramas y protegidas por hojas; frutos en forma de legumbre dividido en cuatro segmentos, los frutos son vainas. Originaria de regiones tropicales. Habita en climas cálido, semiseco, seco y templado, entre los 300 y los 2600 msnm, planta silvestre, asociada a bosque tropical perennifolio, matorral xerófilo, pastizal, bosques de encino y de pino. Es común el uso de la planta para la bilis en los estados de Durango, Aguascalientes y Guerrero. De igual forma se le utiliza para el dolor de estómago o de barriga, tos y cólicos de mujeres. En estos casos se emplea la infusión del tallo y hojas, administrada por vía oral. Para los golpes se usa en lavados y se toma como té, todos los días en ayunas [29, 30].

2.8. *Piqueria trinervia*

Planta herbácea, a veces ligeramente leñosa y ramificada que llega a medir hasta 1.3m de altura, con pocos pelillos cortos. Las hojas son alargadas y están más anchas en la base, con tres nervios muy marcados a lo largo de la hoja. Tiene ramillete de flores blancas y pequeñas. Los frutos son también pequeños[30].

Especie originaria de México. Habita en climas cálido, semiseco y templado desde los 1000 hasta los 3000 msnm. Planta silvestre en ocasiones crece a orilla de los ríos, en bosques tropicales caducifolios y subcaducifolios, matorral xerófilo, bosque espinoso, pastizal, bosques de encino, de pino, mixto de encino-pino, pino-encino y bosque de juniperus. Es utilizada en desórdenes

digestivos como infecciones intestinales, deposiciones o diarreas, tifo. Principalmente es usada para el empacho en la región centro del país, en estados como Hidalgo, Estado de México, Michoacán y Tlaxcala; esta enfermedad se describe como indigestión o ahíto. También es empleada para controlar la calentura, síntoma que puede derivar de alguna infección o resfrío, manifestando sudor y delirios [30, 31].

Se han identificado mono, sesqui y diterpenos y un heterociclo de oxígeno. Los monoterpenos dihidro-etoxi-trimetil benzaldehído, acetato de carquejol, piquerol A y B, y el diacetato de este último se han detectado en la planta completa; el iso-propenil-metil anisol, un derivado del acetato del carquejol, y los derivados acetoxi-e hidroxilados del senecioato del iso-ferulol en la raíz, además del sesquiterpeno alfa-santalol. De la planta completa se aislaron cristina y carmelina, también sesquiterpenos y el trinervinol, de hojas con flores. De la hoja se ha obtenido el heterociclo de oxígeno, metil-ripariocromeno. Las hojas contienen un aceite esencial, el alcaloide piquerina de estructura desconocida, una resina y ácido tánico [31–33].

CAPÍTULO III

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

En este capítulo se presenta una descripción detallada de la forma en que se realizaron los diferentes experimentos utilizados en el presente trabajo de investigación. Se describe primero el proceso de la realización de la biosíntesis de las nanopartículas de oro, paladio y oro-paladio, utilizando el extracto de *Zornia thymifolia* y *Piqueria trinervia*, se utilizaron diferentes relaciones de concentración de extracto y de sal precursora. También se reporta las condiciones y variables que se modificaron para cada experimento, al igual que se describen las técnicas de caracterización que se llevaron a cabo. En la Figura 3.1 se muestra un diagrama general de la metodología que se llevó a cabo para la realización de este trabajo.

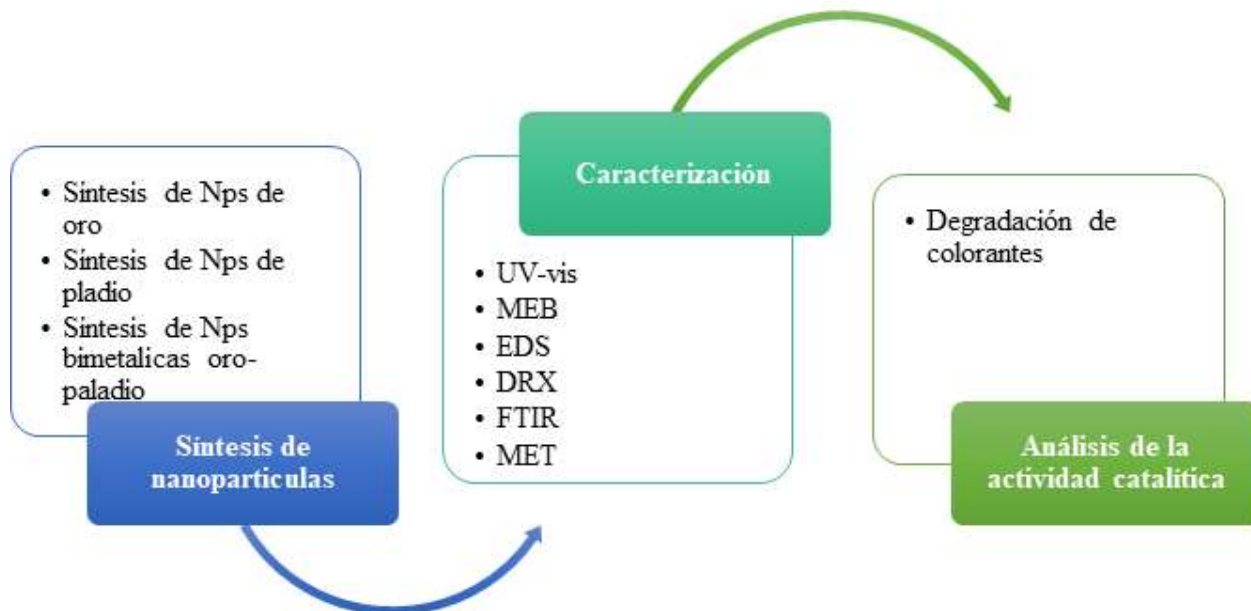


Figura 3.1 Diagrama general de la metodología a seguir durante el proyecto.

3.1. Materiales y reactivos

En seguida se enlistan todos los materiales y reactivos utilizados en el presente trabajo:

- Hojas y tallos de *Zornia thymifolia*
- Hojas y tallos de *Piqueria trinervia*
- Parrilla de agitación magnética
- Bomba de vacío

- $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (ácido tetracloroaurico trihidratado) marca Sigma-Aldrich 99.9%
- K_2PdCl_4 (tetracloropaldato de potasio) marca Sigma-Aldrich 99.9%

3.2. Biosíntesis de nanopartículas de Oro utilizando extracto de *Zornia thymifolia*

Las nanopartículas de Au se obtuvieron por el método de síntesis verde, en primer lugar, se adquirió la planta de *Zornia thymifolia* en un mercado local de la ciudad de Morelia, la planta se encontraba en forma seca.

3.2.1. Preparación del extracto de *Zornia thymifolia*

Para preparar el extracto acuoso de la planta, se utilizó toda la planta de *Zornia thymifolia*, (tallo y hoja) se lavó con agua destilada, se secó, se cortó en trozos finos y posteriormente se trituró para obtener un polvo más fino. En un vaso de precipitado de 250 ml, se colocaron 100 ml de agua destilada y se calentó hasta una temperatura de 60 °C, al llegar a esta temperatura se le agregaron 3 g del polvo de la planta y se dejó agitando durante 10 minutos. Posteriormente, se filtró a través de papel filtro Whatman No. 1, con la asistencia de una bomba de vacío, se dejó enfriar para su uso posterior. Se realizaron experimentos variando la concentración del extracto, para ello se dejó constante la cantidad de agua y se utilizaron de 1 a 10 g de planta.

3.2.2. Síntesis de nanopartículas de Oro

Para sintetizar las nanopartículas de oro se usaron tubos de ensayos para llevar a cabo la reacción. Primero se analizó la influencia de la relación volumétrica del extracto-sal precursora, utilizando una concentración de 0.03 g/ml y 10 mM de extracto y sal precursora, respectivamente, observando las diferentes coloraciones que aportan las reacciones. Posteriormente se analizó la variación de la concentración del extracto de 0.01 a 0.1 g/ml. Otra variable que se tomó en cuenta fue la molaridad de la sal precursora utilizando 6, 8, 10, 12 y mM, estos experimentos se llevaron a cabo a temperatura ambiente y sin agitación. Se estudió también la influencia de la agitación utilizando en la síntesis una relación volumétrica de 4:1 (extracto-sal) con 10 mM y 0.03 g/ml de concentración de sal y extracto respectivamente.

3.3. Biosíntesis de nanopartículas de Paladio utilizando extracto de *Piqueria trinervia*

Las nanopartículas de Pd se obtuvieron adquiriendo la planta seca de *Piqueria trinervia* en un mercado local de la ciudad de Morelia.

3.3.1. Preparación del extracto de *Piqueria trinervia*

Para preparar el extracto acuoso de la planta nuevamente se utilizó toda la planta (tallo y hoja) de *Piqueria trinervia*, esta se lavó con agua destilada, se secó, cortó en trozos finos y posteriormente se trituró para obtener un polvo más fino. A un vaso de precipitado de 250 ml, se le adicionaron 100 ml de agua destilada y se calentó hasta una temperatura de 60 °C, posteriormente, se agregaron 2 g del polvo de la planta agitando durante 30 min. Entonces se filtró usando papel filtro Whatman No. 1, y se dejó enfriar para su uso posterior. Se realizaron experimentos variando la concentración del extracto, para ello se dejó constante la cantidad de agua y se utilizaron de 1 a 6 g de planta.

3.3.2. Síntesis de nanopartículas de paladio

Para obtener las nanopartículas de paladio se empleó extracto de la planta de *Piqueria trinervia*, inicialmente se utilizaron tubos de ensayo para llevar a cabo la reacción de las nanopartículas. Se utilizó una relación volumétrica 1:1 (extracto-sal), empleando una molaridad de 8 mM de K_2PdCl_4 y se varió la concentración del extracto en: 0.04, 0.03 y 0.02 g/ml. Posteriormente, se dejó la concentración del extracto fija a 0.03 g/ml y se varió la concentración de la sal de paladio a 4, 6 y 8 mM. Se observó que para llevar a cabo la reacción fue necesario elevar la temperatura de la solución hasta 60 °C. Inicialmente, los tubos de ensayo fueron colocados a exposición del sol durante 30 min, observando un cambio de color de amarillo (característico del extracto) a un color café oscuro casi negro, lo que sugirió la presencia de las nanopartículas de Pd.

Para el procedimiento de síntesis se emplearon vasos de precipitado de 50 mL, en donde se ajustó la concentración del extracto en 0.03 g/ml y una concentración de sal de 4 mM K_2PdCl_4 a una temperatura de 60 °C por 30 min. Se realizaron estos experimentos con y sin agitación, observando el cambio de coloración de la reacción.

3.4. Síntesis de nanopartículas bimetálicas oro-paladio

Para la realización de las nanopartículas bimetálicas se utilizaron las nanopartículas que se realizaron con una concentración de 0.03 g/ml y 8 mM de extracto y sal, respectivamente. Se lavaron las nanopartículas de oro a 9000 rpm por 30 min, este procedimiento se realizó tres veces. En un vaso de precipitado de 50 ml se colocó un mililitro de la solución de las nanopartículas de oro y se le agregó un mililitro de extracto de *Piqueria trinervia* a una concentración de 0.03 g/ml, con un mililitro de la sal de paladio variando la concentración de 2 a 8 mM. Se mezcló todo y se colocó en la parrilla con una temperatura de 60 °C y una agitación de 600 rpm, por 30 min.

3.5. Caracterización

Las diferentes técnicas de caracterización que se utilizaron para las nanopartículas se mencionan a continuación:

3.5.1. Espectroscopía UV-vis

Para el análisis de las síntesis de Au, Pd y Au-Pd se utilizó el espectrofotómetro Uv-vis, modelo Ocean Optics USB-4000 que se encuentra en el Instituto de Física y Matemáticas de la UMSNH. Esta técnica de caracterización se llevó a cabo para conocer la formación y la estabilidad de las nanopartículas obtenidas.

Se utilizaron celdas de plástico para el análisis, colocando en cada una de ellas 0.5 mL de solución que contiene las nanopartículas y llenando el resto de la celda con agua destilada. Se utilizó como líquido de referencia (blanco) agua destilada para todas las muestras analizadas. Este equipo se utilizó para identificar los espectros de absorción característicos de las nanopartículas de Au, Pd y Au-Pd.

3.5.2. Microscopía electrónica de barrido (MEB)

Para esta técnica de caracterización se utilizó el microscopio electrónico de barrido, modelo JEOL JSM-7600. Se realizó esta técnica para determinar el tamaño y forma de las nanopartículas obtenidas de Au, Pd y Au-Pd preparadas bajo las diversas condiciones experimentales y comparar las características de éstas con respecto a esas diversas variables. Este microscopio cuenta con la técnica de espectroscopía de dispersión de energía (EDS) que sirve para realizar un análisis elemental para la confirmación de Au y Pd en las nanopartículas. Con esta técnica se pueden detectar elementos químicos con número atómico >4 de manera cualitativa y semicuantitativa que se encuentren en la muestra analizada.

3.5.3. Espectroscopía de infrarrojo (FTIR)

Los grupos funcionales tienen frecuencias características que absorben ciertos números de onda que van desde 4000 a 400 cm^{-1} . Se realizó análisis químico y determinación estructural del extracto por FTIR con el equipo Bruker Tensor 27, que permite identificar y determinar los grupos funcionales de los compuestos que están llevando a cabo la biosíntesis de las nanopartículas en los extractos, antes y una vez que la reducción se llevó a cabo. Se utilizó muestra en estado sólido.

3.5.4. Difracción de rayos X (DRX)

Finalmente, la difracción de rayos X se realizó con el equipo Bruker D8 Advance, y se utilizó para dos aspectos diferentes pero complementarios: por una parte, la geometría de las difracciones brinda información sobre el sistema cristalino. Otro aspecto por considerar de la técnica de difracción de rayos X, es que por medio de ésta se determina el tamaño promedio de las partículas a través del uso de la ecuación de Debye-Scherrer (1):

$$\tau = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

Donde:

τ es el tamaño promedio de las partículas

K es un factor de forma adimensional, con un valor cercano a la unidad, el factor de forma tiene un valor típico de aproximadamente 0.9, pero varía con la forma real del cristal.

λ es la longitud de onda de rayos X

β es el ancho medio del pico considerado para el cálculo

θ es el ángulo correspondiente con el máximo del pico (en grados).

3.6. Degradación de Colorantes

Para los ensayos de degradación de colorantes se emplearon los siguientes reactivos:

- Azul de metileno de la marca Golden Bell, pureza aproximada 96%, grado biológico.
- Violeta de genciana de la marca Golden Bell, pureza aproximada 99%, grado biológico.

Las soluciones fueron preparadas de acuerdo a los siguiente: para el caso del azul de metileno se pesó 0.03 mg del colorante y se disolvió en 50 ml de agua destilada usando un matraz aforado. En seguida, se midió el pico característico de absorbancia del azul de metileno mediante UV-vis y trazando su curva de calibración. Una vez determinada la concentración, con ayuda de una curva de calibración, y la longitud de onda inicial se procedió a agregar las nanopartículas. Para todas las pruebas se dejó constante el volumen del colorante a 2.5 ml.

La muestra a detalle los diferentes volúmenes que se utilizaron de las soluciones de las nanopartículas de Au, Pd y Au-Pd para la degradación del colorante de azul de metileno en un tiempo de 4 horas.

Tabla 3.1 Volúmenes utilizados de la solución de las nanopartículas para la degradación del colorante azul de metileno.

	Nps de Au	Nps de Pd	Nps de Au-Pd
Volumen de solución de Nps (ml)	1	0.5	1

Para el violeta de genciana se pesaron 0.03 mg y se disolvieron en 90 ml de agua destilada usando un matraz.

En seguida, se midió el pico característico de absorbancia para determinar la concentración y la longitud de onda inicial y se procedió a agregar las nanopartículas. Para todas las pruebas se dejó constante el volumen del colorante a 2.5 ml, la Tabla 3.2 muestra a detalle las diferentes volúmenes que se utilizaron de las soluciones de las nanopartículas de Au, Pd y Au-Pd para la degradación del colorante violeta de genciana en un tiempo de 4 horas.

Tabla 3.2 Volúmenes utilizados de la solución de las nanopartículas para la degradación del colorante violeta de genciana

	Nps de Au	Nps de Pd	Nps de Au-Pd
Volumen de solución de Nps (ml)	0.5	1	1

Para ambos colorantes se estuvo monitoreando la reacción en intervalos de 30 min por 4 h. En espectroscopía de UV-vis, el colorante de azul de metileno muestra una banda de absorción en 664 nm [34] y el violeta de genciana tiene una absorbancia máxima en 590 nm y un pico de menor intensidad a 545 nm [35]. Para evaluar la degradación catalítica, se midió la banda de absorción inicial y fue necesario diluir para que los picos característicos de los colorantes se encuentren en una intensidad de 1, esto, para poder ver con mayor facilidad el porcentaje de degradación de los colorantes, posteriormente se agrega la solución de las nanopartículas a los colorantes. Las reacciones de los colorantes con las nanopartículas no fueron expuestas al sol, ya que se llevaron a cabo todos estos experimentos con ayuda de la luz artificial blanca. Para comparar los resultados de la degradación con el estándar se utiliza la siguiente relación (2):

$$\text{Degradación (\%)} = \left(\frac{C_0 - C_t}{C_0} \right) \times 100 \quad (2)$$

Donde:

C_t es la concentración del colorante a un determinado tiempo (mM)

C_0 es la concentración inicial del estándar (mM)

CAPÍTULO IV

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se muestran y se discuten todos los resultados obtenidos en este trabajo de investigación, se describen primero los resultados de las nanopartículas de oro obtenidas con el extracto de la planta de *Zornia thymifolia* con las diferentes condiciones que se utilizaron, al igual se muestran los resultados obtenidos en las diferentes técnicas de caracterización descritas en el capítulo anterior. Posteriormente, se muestran los resultados obtenidos de la síntesis de nanopartículas de paladio con el extracto de la planta de *Piqueria trinervia*, mostrando las diferentes condiciones que se utilizaron. Subsiguientemente, se muestran los resultados de las nanopartículas bimetálicas de Au-Pd con los extractos de las dos plantas mencionadas.

4.1. Nanopartículas de oro usando *Zornia Thymifolia*

La reducción de los iones de Au(III) a nanopartículas de oro con el extracto de esta planta, se puede identificar con el cambio de color de la solución. Para este experimento se utilizó una relación volumétrica de 2:1 (extracto-sal), con una concentración de 0.03 g/ml de extracto y 10 mM de sal precursora. En la Figura 4.1 se muestra la imagen del cambio de color con referencia al tiempo, donde en el inciso a) se presenta el extracto de *Zornia Thymifolia* antes de agregarle la sal precursora de oro, en b), c), d) y e) se observan las soluciones combinadas entre el extracto y la sal precursora a 5, 10, 20 y 30 min respectivamente. Un cambio de color de amarillo a morado a los 20 min de reacción, indica el inicio de la formación de nanopartículas de oro en la solución, en

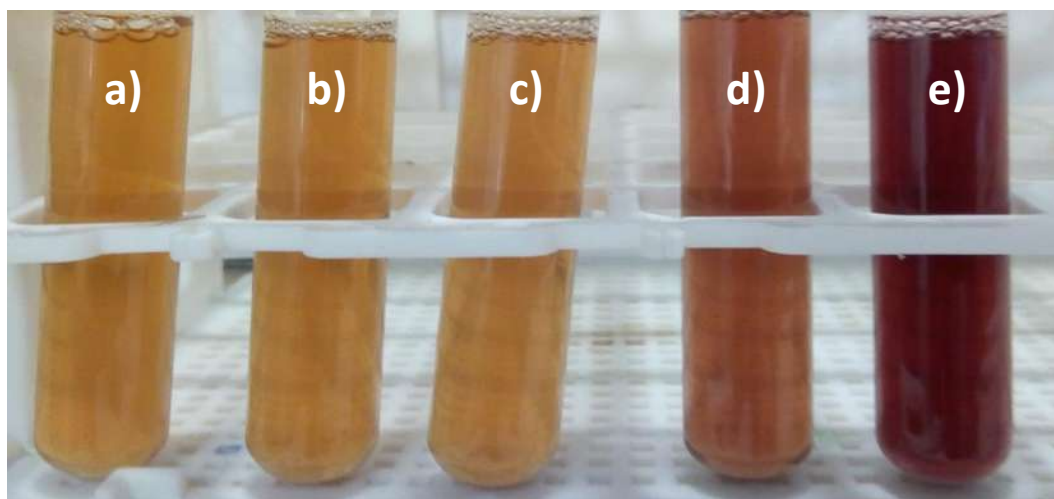


Figura 4.1 a) Extracto de la planta de *Zornia thymifolia*, b) Solución del extracto con la sal precursora a 5, c)10, d)20 y e) 30 min después de agregar la sal de oro.

donde el cambio es más acentuado a los 30 min, lo que indica que hay una mayor cantidad de nanopartículas formadas [36].

La primera técnica de caracterización que se realizó para observar la presencia de las nanopartículas de oro fue espectroscopía de Ultra-violeta visible (UV-vis). En la Figura 4.2 se presentan los espectros de UV-vis del extracto de la planta de *Zornia Thymifolia* (curva roja), de la sal precursora de oro (curva negra) y la solución (curva azul) después de 30 min de su combinación. Se aprecia que los espectros correspondientes a la sal precursora y el extracto no muestran un pico de plasmón característico en el rango presentado. En la literatura se reporta que la banda de absorción del plasmón de superficie, para las nanopartículas de oro, se presenta en el rango de 500-600 nm [37]. En el espectro azul se observa un pico que se encuentra ubicado en 570 nm, por lo tanto, al momento de mezclar ambas sustancias (extracto y sal) la presencia de la banda SPR solo se debe a las nanopartículas de oro sintetizadas mediante el extracto de la planta.

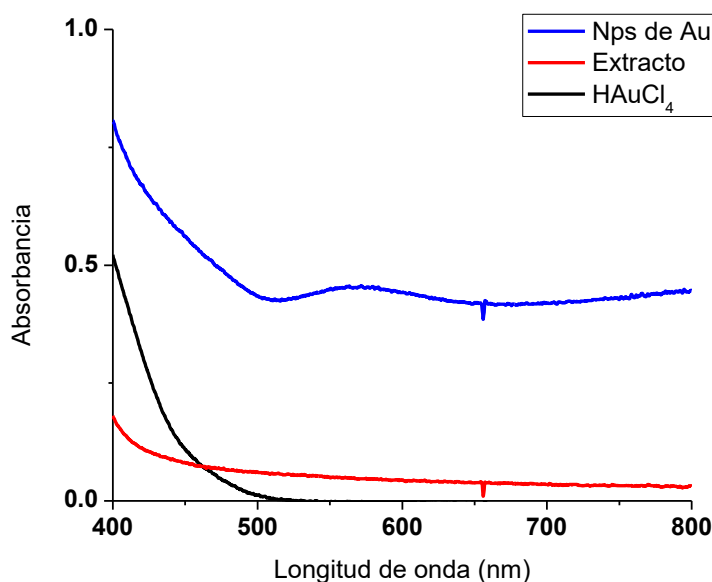


Figura 4.2 Espectros de UV-vis de la sal precursora de oro, el extracto de *Zornia Thymifolia* y de las Nps de oro a los 30 min de reacción.

4.1.1. Variación de la relación volumétrica

Se varió la relación volumétrica del extracto y la sal precursora para conocer la influencia de cada una en la formación de las nanopartículas. Primero fue variado el volumen del extracto en el rango

de 1 a 6 ml, usando una concentración de 0.03 g/ml de extracto y 1 ml de la sal precursora a 10 mM. En la Figura 4.3 se muestran los diferentes espectros de UV-vis donde la relación 1:1 (curva negra) no muestra algún pico de absorbancia del plasmón de superficie, indicando que para estas condiciones no hay presencia de Nps de oro. A partir de la relación volumétrica de 2:1 (curva roja) se empieza a observar un pico de baja intensidad en la longitud de onda de 570 nm, lo que indica la presencia de pocas nanopartículas de oro con una distribución de tamaño no homogénea. En la relación volumétrica 3:1 (curva azul) se observa mayor cantidad de nanopartículas de oro en comparación a la relación anterior con el aumento de la absorbancia, también se observa que el pico se hizo más angosto y se encuentra su máximo en 562 nm y se recorrió a la izquierda, indicando la formación de nanopartículas con una distribución de tamaño más homogénea.

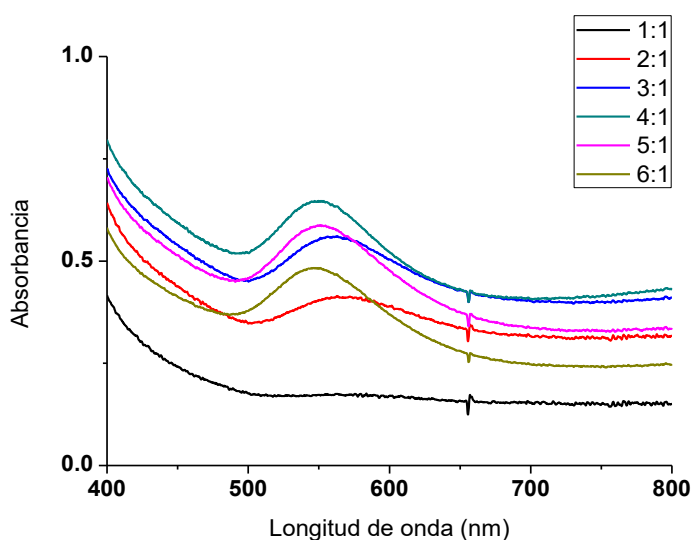


Figura 4.3 Espectros de UV-vis variando la relación volumétrica entre el extracto y la sal precursora (extracto:sal) con una concentración de extracto a 0.03 g/ml y 10 mM de sal de oro.

En la relación volumétrica 4:1 (curva cian) se observa que la absorbancia aumentó en comparación a las relaciones volumétricas descritas anteriormente, indicando que en esta relación se encuentra una mayor cantidad de nanopartículas de oro. Otra característica que se presenta es que la curva de absorbancia se volvió más angosta y su máximo se encuentra en una longitud de onda de 549 nm, este cambio indica que la distribución de tamaño de partículas es más homogénea que en las concentraciones anteriores. En la relación volumétrica 5:1 (curva magenta) se presenta una disminución en la absorbancia en comparación a la relación 4:1, indicando un mayor número de

nanopartículas formadas en la solución, también se observa que su máximo se encuentra en la longitud de onda de 549 nm.

Para lograr comparar los resultados obtenidos a través de UV-vis se utilizaron las técnicas de caracterización de microscopía electrónica de barrido (MEB) y espectroscopía de energía dispersiva (EDS). Con estas técnicas se pueden estudiar la morfología, tamaño y la composición del material por medio de análisis químico elemental. En la Figura 4.4 se muestran las micrografías electrónicas de barrido representativas de la muestra obtenida a diferentes ampliificaciones: 10 000 x, 20 000 x, 40 000 x, y el análisis EDS de la muestra a una relación volumétrica 2:1. Se observan en a) nanopartículas dispersas esféricas, también laminas finas en forma de hexágonos y triángulos, en la micrografía de mayor ampliación (c) se muestra las nanopartículas bien dispersas y de tamaño homogéneo. Con el análisis puntual (EDS) que se observa en la figura (d), se tiene que efectivamente, tanto las Nps y los hexágonos obtenidos son de oro.

El tamaño de nanopartículas se midió para esta muestra, en la Figura 4.5 se muestra el histograma de distribución de tamaño de las nanopartículas donde indica que la mayor parte de las nanopartículas está entre el rango de 50 y 70 nm, obteniendo un promedio de 72 ± 16.45 nm.

En la Figura 4.6 se muestran las micrografías electrónicas de barrido representativas de la muestra obtenidas a diferentes ampliificaciones: 5 000 x, 20 000 x, 40 000 x, y el correspondiente análisis de EDS para la relación volumétrica 3:1. Se observa mayor presencia de las nanopartículas al igual que se muestran más laminas delgadas en forma de hexágonos, pero de mayor tamaño, en (c) se muestra que las aristas de los hexágonos tienen un promedio de 919.14 nm, mientras que, las aristas de los triángulos tienen un promedio de 750 nm. Al igual que la muestra anterior se hizo el análisis químico puntual para las láminas y las nanopartículas y se muestra la señal del oro, indicando que el material obtenido se trata de este elemento.

Para el caso de las nanopartículas en la Figura 4.7 se muestra el histograma de distribución de tamaño, donde se tiene que están dentro de un rango entre 80 y 100 nm, con un promedio de tamaño de partícula de 96 nm. La diferencia de tamaño que se presenta en la muestra es debido a que existe un crecimiento mononuclear para las nanopartículas y un crecimiento polinuclear, que al no tener muchos estabilizantes se van agrando hasta formar láminas.

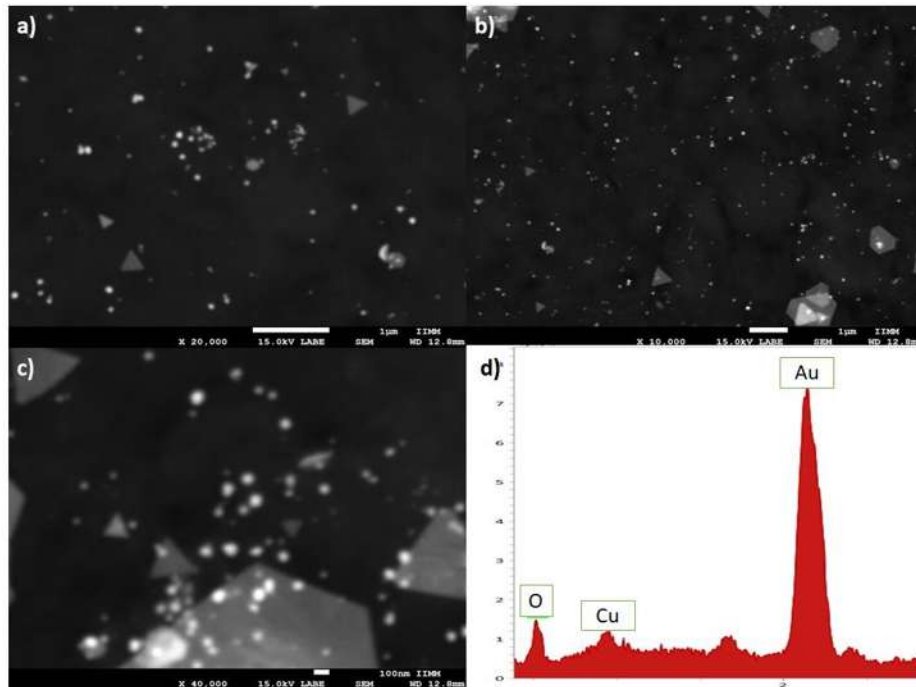


Figura 4.4 Micrografías electrónicas de barrido en la que se observan las nanopartículas de oro obtenidas con la relación volumétrica 2:1, a ampliaciones de a) 10 000 x, b) 20 000 x y c) 40 000 x. y d) el análisis químico EDS.

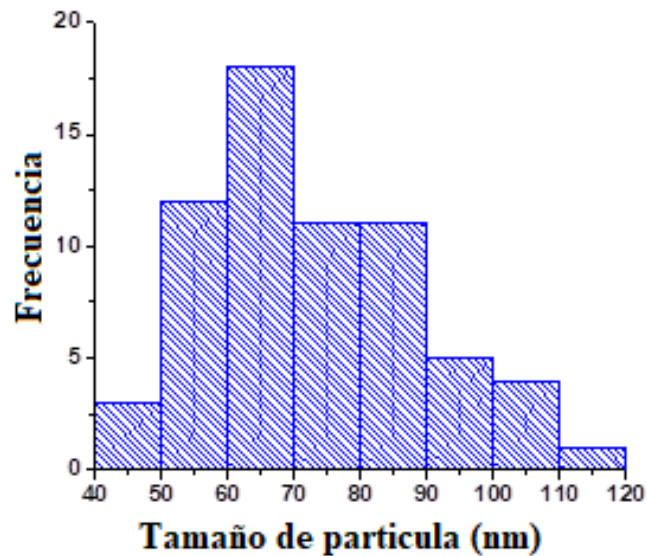


Figura 4.5 Histograma de distribución de tamaño para la muestra de relación volumétrica 2:1.

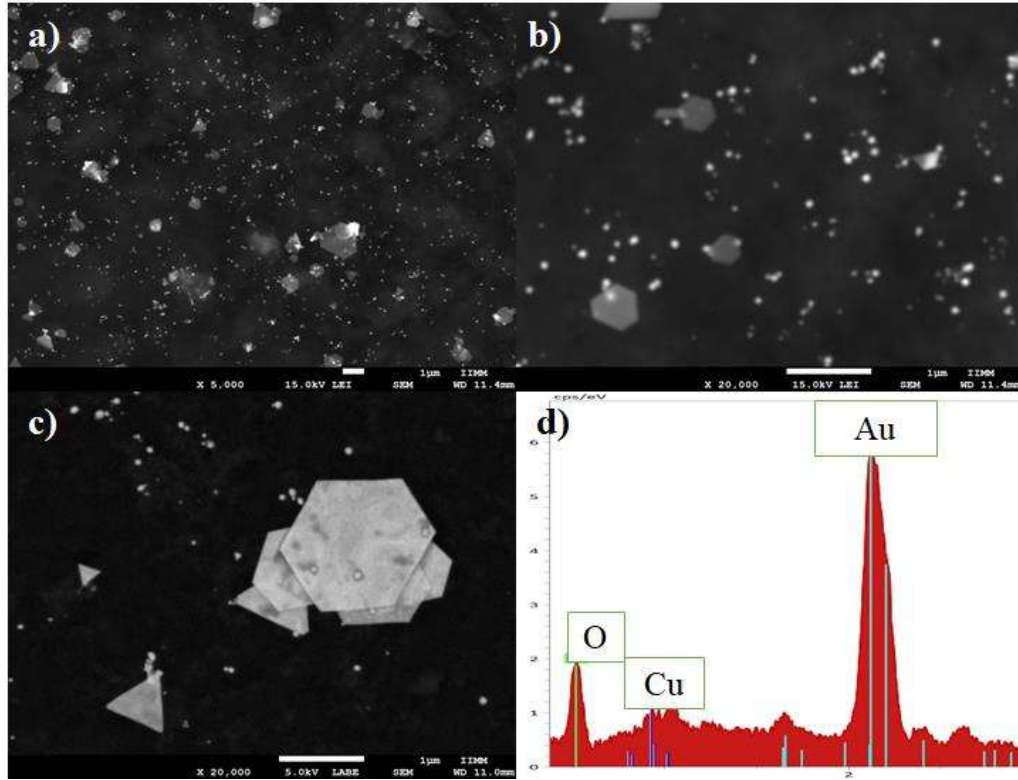


Figura 4.6 Micrografías electrónicas de barrido en la que se observan las nanopartículas de oro obtenidas con la relación volumétrica 3:1, a ampliaciones de a) 5 000 x, b), c)20 000 x y d) el análisis químico EDS.

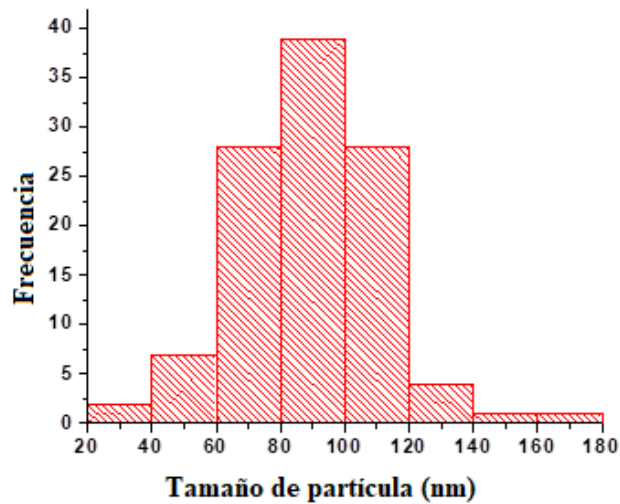


Figura 4.7 Histograma de distribución de tamaño para la muestra de relación volumétrica 3:1.

En la Figura 4.8 se muestran las micrografías electrónicas de barrido representativas de la muestra con una relación volumétrica 4:1, obtenidas a diferentes ampliaciones: 5 000 x, 20 000 x, 40 000 x (a, b, c), y el análisis EDS de la muestra a una relación volumétrica 4:1.

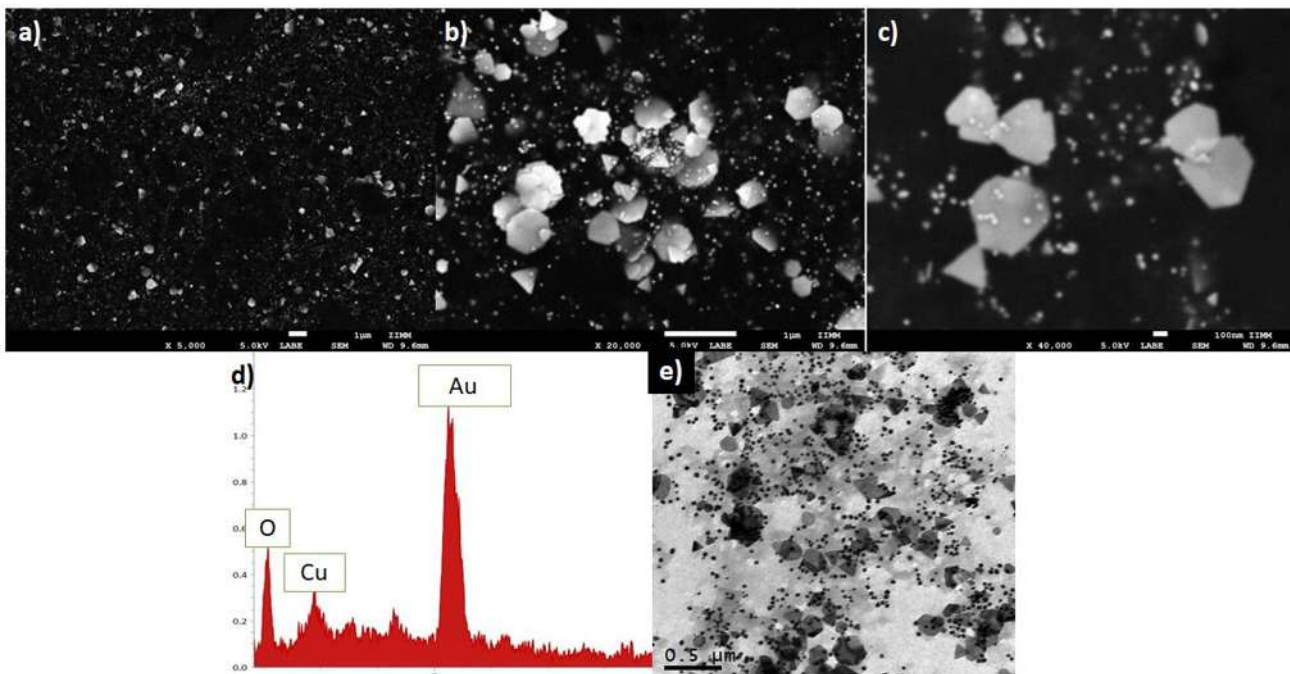


Figura 4.8 Micrografías electrónicas de barrido en la que se observan las nanopartículas de oro obtenidas con la relación volumétrica 4:1, a ampliaciones de a) 10 000 x, b) 20 000 x y c) 40 000 x, d) el análisis químico EDS y e) imagen de campo claro de MET.

En esta muestra se observó una mayor cantidad de nanopartículas, al igual que las láminas hexagonales truncadas, la presencia de las estructuras triangulares en menor comparación a las concentraciones mostradas anteriormente. Se realizó el análisis puntual (EDS) donde se observa (d), que efectivamente los sólidos que se muestran en las micrografías son de oro. En la Figura 4.8.e se observa una imagen de campo claro de MET, en donde se observan las diferentes morfologías de la muestra, comparando con las micrografías obtenidas de MEB, se puede apreciar las mismas morfologías referentes a las láminas hexagonales truncas, triangulares y nanopartículas esféricas.

En la Figura 4.9 se muestra el histograma de distribución de tamaño de las partículas para esta muestra, donde se observa que están dentro del rango de 40 y 60 nm con un promedio de 52 nm.

En la Figura 4.10 se muestran las micrografías electrónicas de barrido representativas de la muestra obtenidas a diferentes ampliaciones: 5 000 x, 20 000 x, y el análisis EDS de la muestra a una relación volumétrica 5:1. Se puede comparar con la muestra anterior que disminuyó la cantidad de las nanopartículas, otra característica es que las láminas hexagonales no aparecen en la micrografía y solo se pueden observar las láminas triangulares.

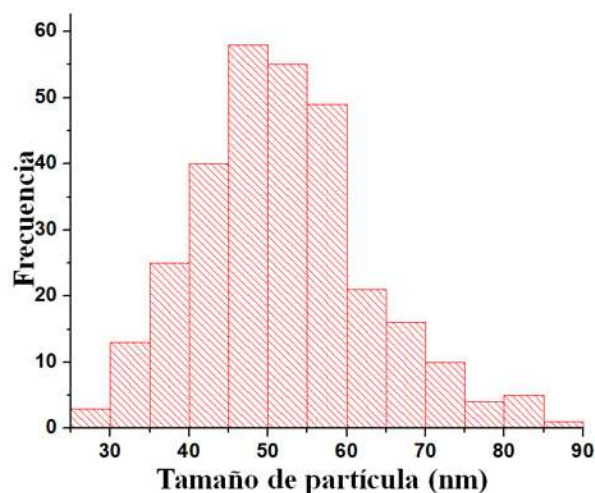


Figura 4.9 Histograma de distribución de tamaño para la muestra de relación volumétrica 4:1.

En la Figura 4.11 se presenta el histograma de tamaño de partícula para la relación 5:1, obteniendo una distribución entre un rango de 60 y 70 nm, con un promedio de tamaño de 67 nm. Comparando estos resultados con la muestra anterior, se aprecia un incremento en el tamaño, esto es debido a que la misma se preparó con una mayor cantidad de agentes estabilizantes y reductores, propiciando un crecimiento más rápido.

En la Figura 4.12 se muestran las imágenes de MEB correspondientes a las ampliaciones, 5 000X y 20 000X, de un espécimen a la relación volumétrica 6:1, al igual que el perteneciente análisis registrado por EDS. La presencia de las láminas hexagonales es casi nula en esta muestra, mientras que las láminas triangulares siguen apareciendo. Otro aspecto que se aprecia es la buena dispersión lograda entre las nanopartículas, debido a que las nanopartículas no se encuentran aglomeradas. De igual manera, se observa en el análisis puntual (d) que el material sintetizado se trata de nanopartículas de oro, se obtuvo en el análisis la presencia de potasio, un elemento que proviene del extracto, lo que indica que es necesario emplear lavados para evitar este tipo de residuos orgánicos.

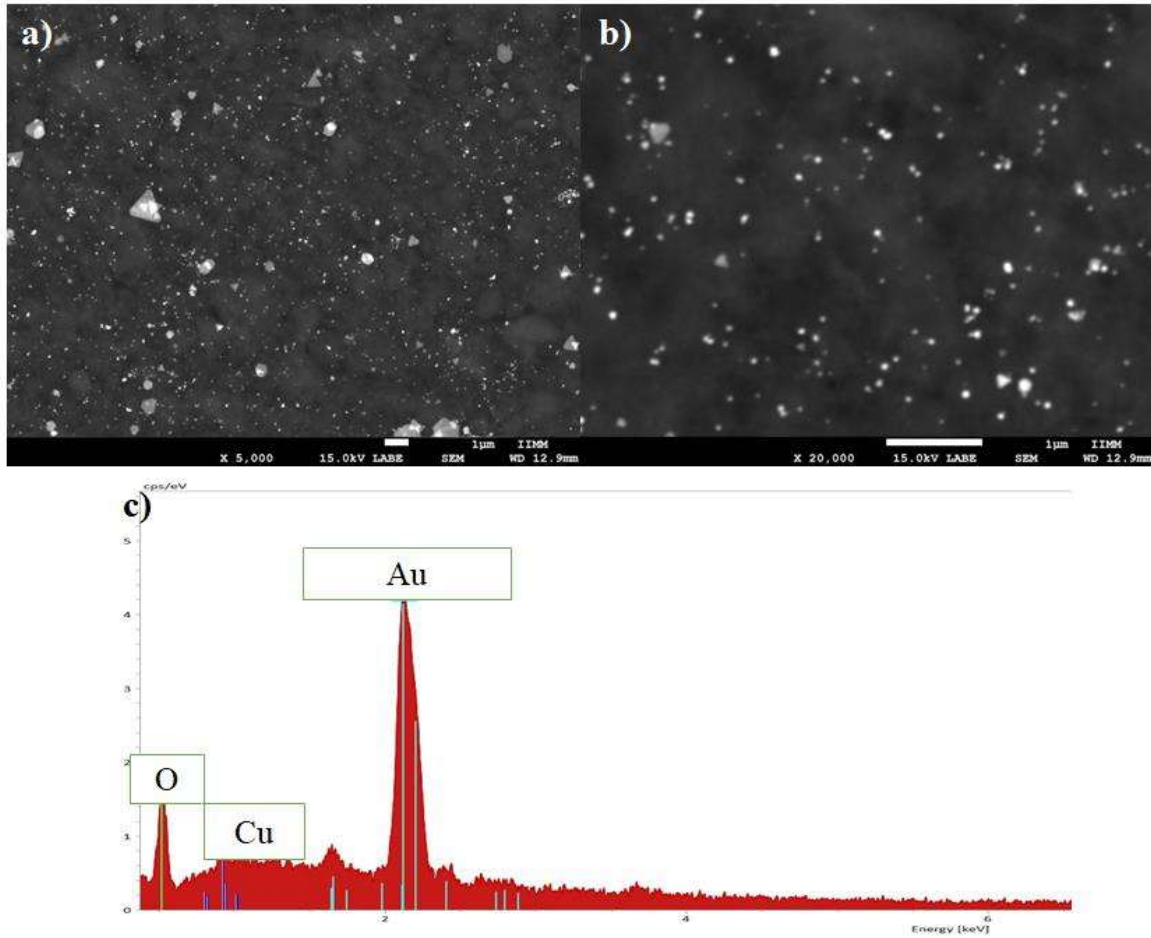


Figura 4.10 Micrografías electrónicas de barrido en la que se observan las nanopartículas de oro obtenidas con la relación volumétrica 5:1, a ampliaciones de a) 10 000 x, b) 20 000 x y d) el análisis químico EDS.

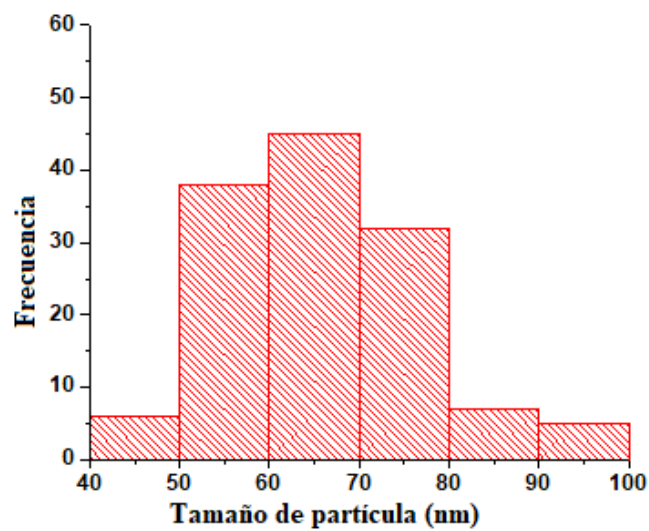


Figura 4.11 Histograma de distribución de tamaño para la muestra de relación volumétrica 5:1.

Hasta aquí se puede concluir, que en la medida que se aumenta la cantidad volumétrica del extracto, la formación de las nanopartículas disminuye debido a que la solución contiene mayores elementos orgánicos, retardando el proceso de difusión de los átomos reducidos hasta la superficie ya existente. La morfología también se ve afectada a este cambio, ya que, al aumentar el extracto, las láminas hexagonales y triangulares van disminuyendo, y presentando nanopartículas más homogéneas en forma.

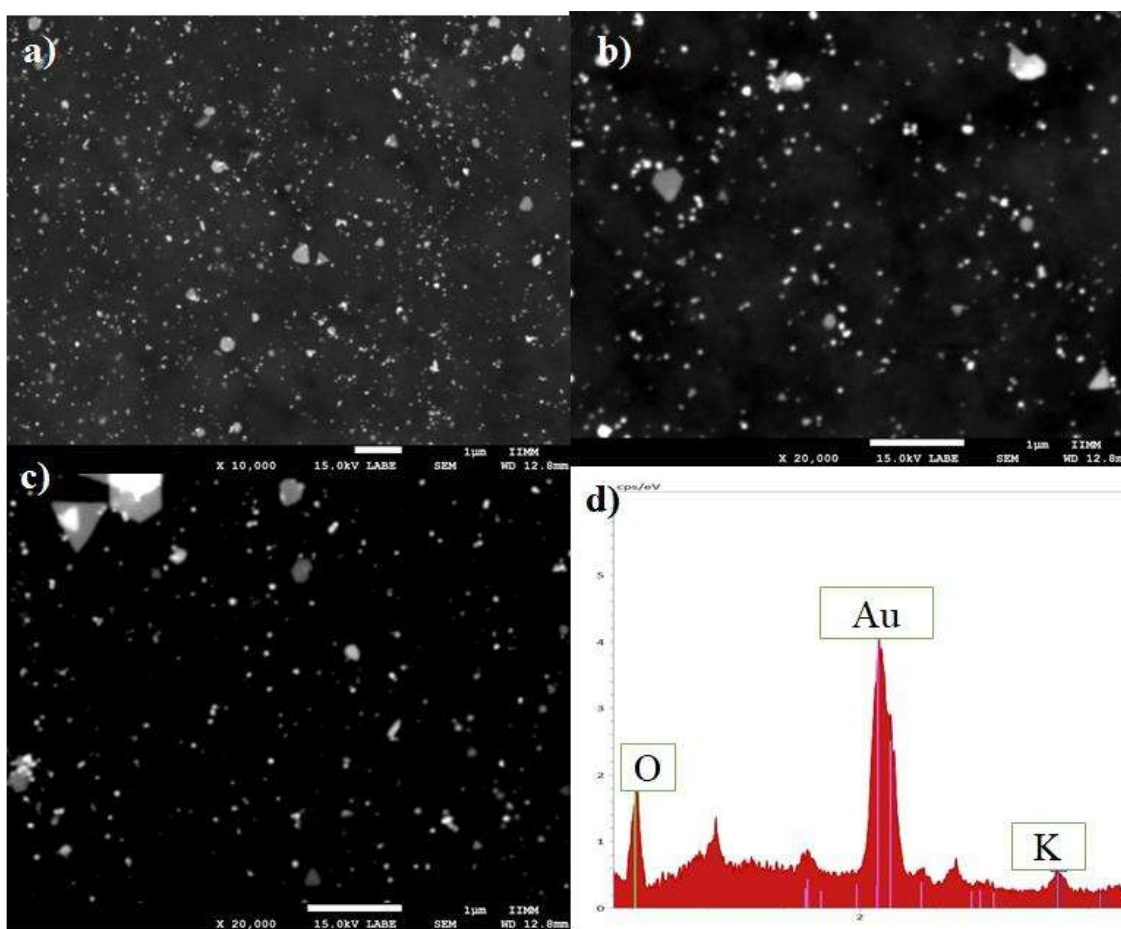


Figura 4.12 Micrografías electrónicas de barrido en la que se observan las nanopartículas de oro obtenidas con la relación volumétrica 6:1, a amplificaciones de a) 10 000 x, b) y c) 20 000 y d) el análisis químico EDS.

Se realizó también la variación de la relación volumétrica desde 1 a 6 ml, para el caso de la sal precursora dejando constante el extracto en 1 ml con una concentración de 0.03 g/ml. En la Figura 4.13 se muestran los espectros de UV-vis, donde se observa que no hubo cambio en la coloración de la solución después de 24 h que se llevó a cabo la reacción. Esto puede ser atribuido a la pobre cantidad de sustancias reductoras presentes en la solución, por causa de la baja concentración del extracto empleada.

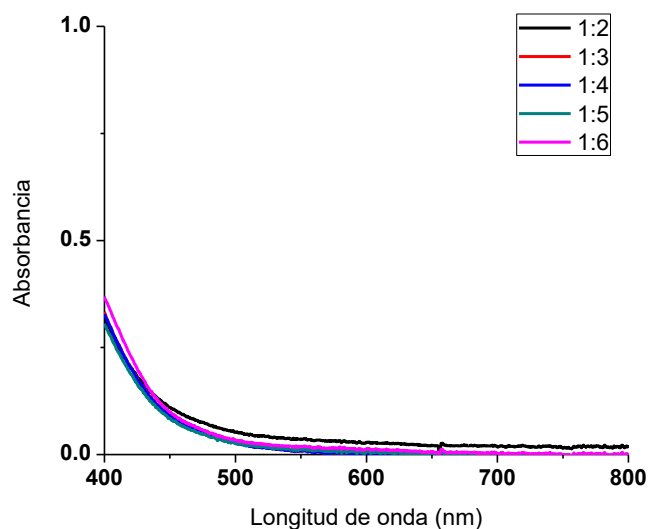


Figura 4.13 Espectros de UV-vis variando la relación volumétrica entre el extracto y la sal precursora (extracto:sal) con una concentración de extracto a 0.03 g/ml y 10 mM de sal de oro.

4.1.2. Variación de la concentración del extracto

Para esta serie de experimentos se empezó a variar la concentración del extracto de 0.01 a 0.1 g/ml, utilizando una relación volumétrica 4:1 (extracto:sal), con una concentración de sal de oro a 10 mM. En la Figura 4.14 se presentan los diferentes espectros de UV-vis, donde la concentración de 0.01 g/ml (curva negra) no indica la presencia de algún pico de absorbancia del plasmón de superficie, indicando que para estas condiciones no se obtienen las Nps de oro. Para la concentración de 0.02 g/ml (curva roja) se empieza a mostrar una diminuta señal de intensidad en la curva, indicando el inicio de la formación de las nanopartículas. Para el caso de la concentración de 0.03 g/ml (curva azul), se aprecia el pico del plasmón con un máximo de 542 nm, lo que indica la formación de nanopartículas de oro en comparación a la concentración anterior.

Utilizando una concentración de 0.04 g/ml (curva cian), se observa una disminución relativa de la intensidad y la curva se comporta con un ancho mayor, mostrando menor cantidad de nanopartículas, siendo el tamaño de partícula poco homogéneo. Con respecto a la concentración 0.05 g/ml (curva magenta) se aprecia un incremento en la intensidad de la curva del plasmón, indicando mayor cantidad de nanopartículas en comparación a la concentración anterior. Se puede observar que la curva es angosta y su punto máximo se encuentra en 542 nm, que es a la misma

longitud para la concentración de 0.03 g/ml, sugiriendo que la distribución de tamaño de partícula es similar a esta concentración.

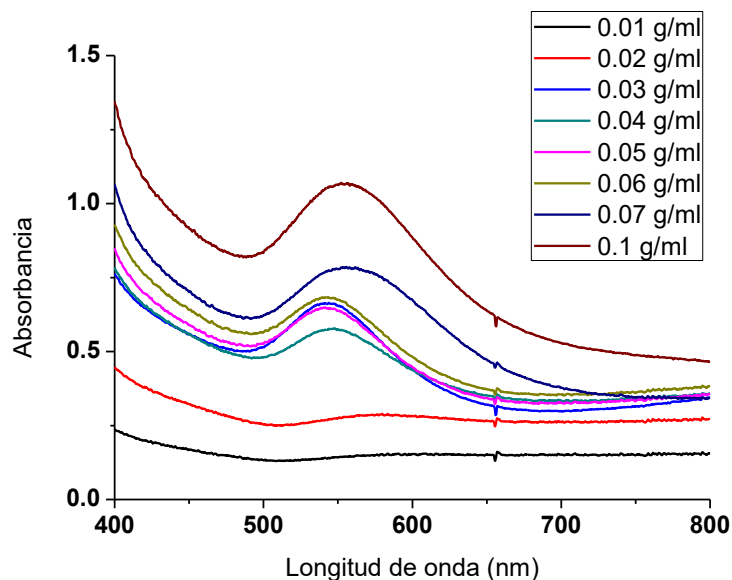


Figura 4.14 Espectros de UV-vis variando la concentración del extracto, con una relación volumétrica 4:1 (extracto:sal) y con una concentración de sal de oro a 10 mM.

Cuando se emplean 0.06 g/ml (curva verde), se tiene que la intensidad del pico de plasmón aumenta aún más, sin embargo, el máximo de absorbancia se encuentra nuevamente en los 542 nm y el ancho de la curva es muy similar a las dos concentraciones anteriores, indicando que la distribución de tamaño de las partículas es similar. Empleando una concentración de 0.07 g/ml (curva azul marino) se registra que la absorbancia aumentó considerablemente en la intensidad en comparación a todas las demás concentraciones, lo que demuestra mayor cantidad de nanopartículas formadas, otra característica es que en esta concentración la curva aumenta su ancho, lo que indica un tamaño de partícula no muy homogéneo, en relación con las concentraciones anteriores. Su máximo de absorbancia se encuentra en 558 nm, indicando un tamaño promedio de nanopartícula mayor.

Finalmente, para la concentración de 0.1 g/ml (curva marrón) la intensidad de la absorbancia aumentó drásticamente a la concentración anterior, indicando un mayor número de nanopartículas obtenidas, el máximo de SPR se encuentra a 554 nm, desplazado a la izquierda en comparación a la concentración anterior denotando un tamaño de partícula menor, también se puede observar que, el ancho de la curva es muy similar a la concentración de 0.07 g/ml, lo que indica que la distribución de tamaño de partículas es muy similar. Zhan y Col. [38] realizaron nanopartículas de oro con el

extracto de hoja de *Ginkgo Biloba*, donde obtuvieron un máximo de longitud de onda en 545.5 nm, caracterizando la presencia de nanopartículas esféricas. Philip [39] realizó nanopartículas de oro utilizando el extracto de *Hibiscus rosa sinensis*, donde obtuvieron un un máximo de onda a 548 nm, que es indicativo de nanopartículas casi esféricas. Para la presente investigación, el máximo de longitud de onda obtenido fue de 542 nm, denotando que su morfología corresponde a nanopartículas casi esféricas.

Para conocer de forma directa la morfología de las nanopartículas obtenidas, se realizó el análisis por medio de MEB y EDS para las concentraciones de 0.02, 0.04, 0.05, 0.06 y 0.07 g/ml. En la Figura 4.15 (a,b,c) se muestra las micrografías más representativas a la concentración de 0.02 g/ml apreciadas en 5000, 20000 y 40000 ampliaciones respectivamente. Se observaron pocas nanopartículas dispersas en el medio, además de alguna morfología en forma de lámina triangular, lo que puede sugerir que las nanopartículas son muy pequeñas.

El análisis químico obtenido por EDS (Figura 4.15.d), muestra los elementos de oro (Au), cobre (Cu) y oxígeno (O), donde el Cu proviene del porta muestras, el O es de los compuestos orgánicos del extracto y el Au de las nanopartículas formadas.

En la imagen de campo claro de MET (Figura 4.15.e) se observa con mayor detalle las mismas morfologías observadas mediante MEB, se tiene que la presencia de nanoestructuras es escasa, debido a los pocos agentes reductores que contiene el extracto a bajas concentraciones.

En la Figura 4.16 se muestra el histograma de tamaño de partículas para el espécimen de 0.02 g/ml, la distribución de tamaño de partículas se encuentra entre el rango de 50 y 70 nm, con un tamaño promedio de 62 nm.

En la Figura 4.17 se presentan las micrografías más representativas para la concentración de 0.04 g/ml a 5000 X y 20000 X, con su correspondiente análisis químico de EDS. Mediante estas condiciones se puede observar mayor presencia de nanopartículas, así como un mayor número de láminas delgadas en forma triangular, de igual manera, se aprecia que tanto las nanopartículas y las láminas se encuentran bien dispersas en la muestra, para el análisis químico se observa el elemento Si, que se atribuye al residuo orgánico, indicando la necesidad de lavar aún más la muestra.

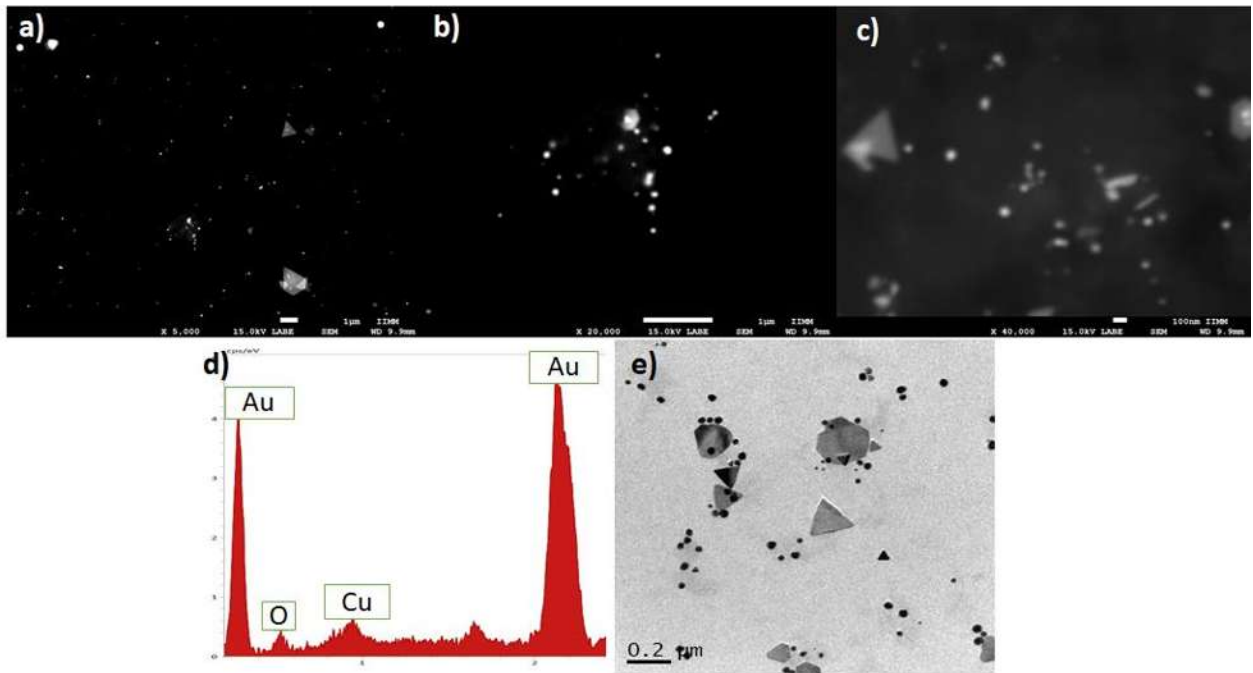


Figura 4.15 Micrografías electrónicas de barrido en la que se observan las nanopartículas de oro obtenidas con una concentración de 0.02 g/ml, a ampliaciones de a) 5 000 x, b) 20 000 x y c) 40 000 x, d) el análisis químico EDS e) imagen de campo claro en MET.

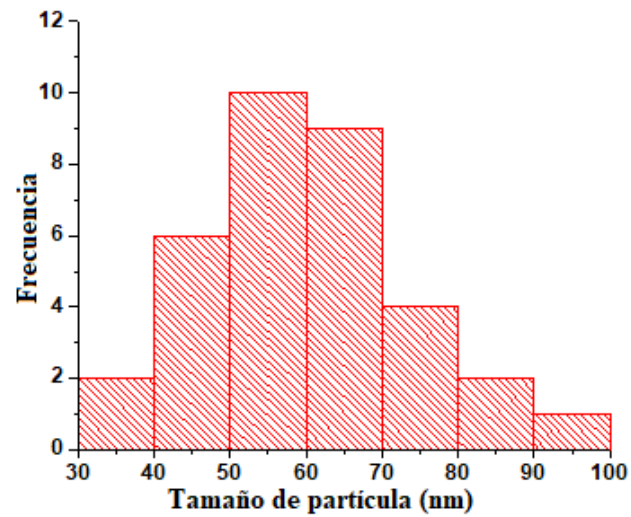


Figura 4.16 Histograma de tamaño de partículas para la concentración de 0.02 g/ml.

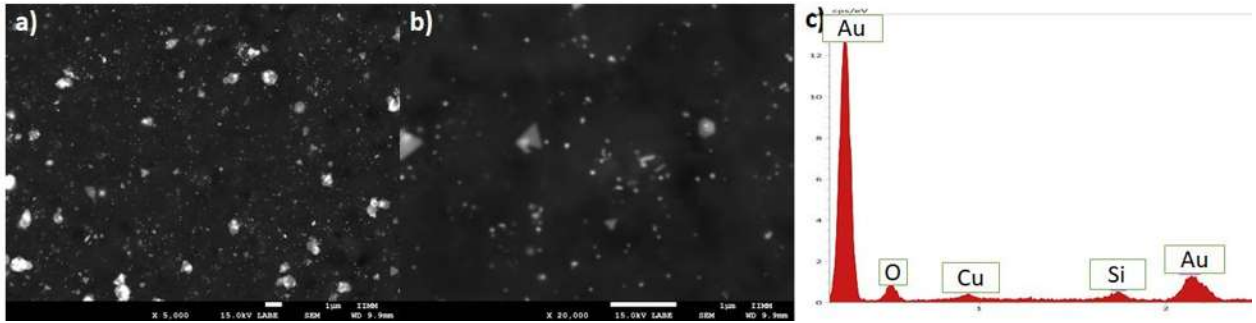


Figura 4.17 Micrografías electrónicas de barrido en la que se observan las nanopartículas de oro obtenidas con una concentración de 0.04 g/ml, a ampliaciones de a) 5 000 x, b) 20 000 x y c) el análisis químico EDS.

La Figura 4.18 presenta el histograma de distribución de tamaño de partículas en donde se aprecia una distribución entre el rango de 60-70 nm con un promedio de 65 nm.

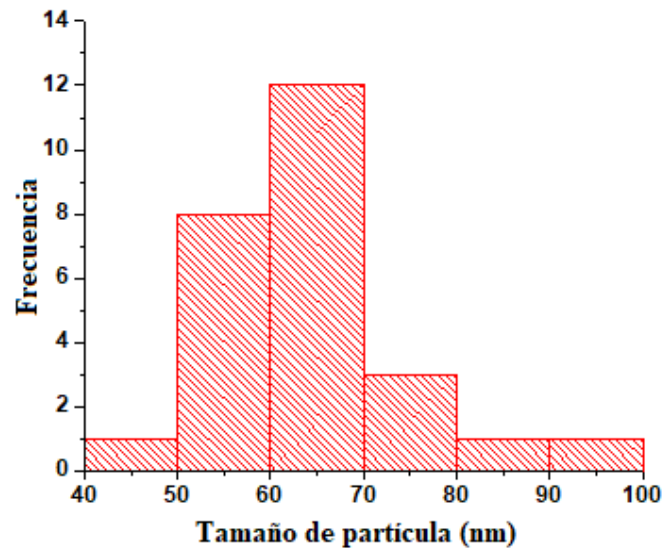


Figura 4.18 Histograma de tamaño de partículas para la concentración de 0.04 g/ml.

Para la concentración de 0.05 g/ml de extracto, se puede observar que la cantidad de nanopartículas incrementó (Figura 4.19), lo que se puede constatar en las micrografías a las ampliaciones de 5 000 X, 20 000 X, 40 000 X y su correspondiente análisis químico por EDS, en esta concentración las nanopartículas siguen estando dispersas, existiendo láminas triangulares y láminas triangulares truncas.

La Figura 4.20 despliega el histograma de distribución de partícula, en donde la mayor parte de nanopartículas se encuentra en un rango de 50-60 nm, con un tamaño promedio de 57 nm.

Como consecuencia de los resultados anteriores, se puede observar que mientras más concentrado se encuentre el extracto en la solución, mayor cantidad de nanopartículas se forman, al igual que una mayor presencia de láminas de oro, lo que se puede atribuir a la mayor cantidad de agentes reductores y estabilizantes presentes para llevar a cabo la reacción.

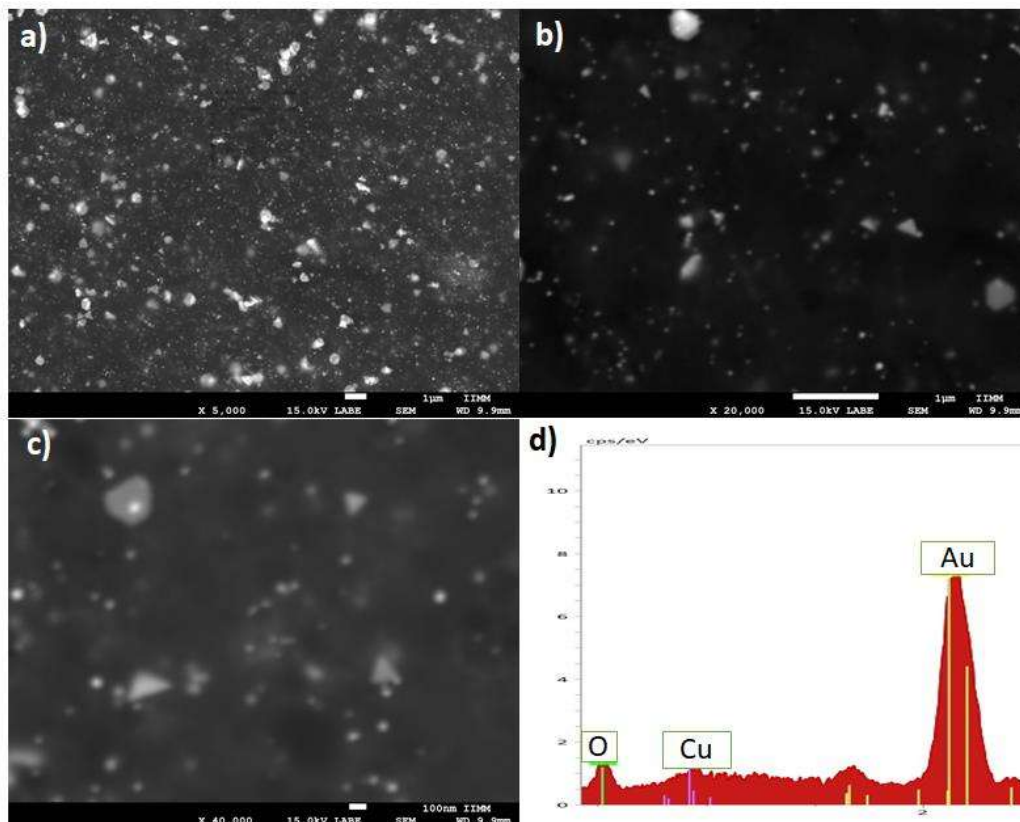


Figura 4.19 Micrografías electrónicas de barrido en la que se observan las nanopartículas de oro obtenidas con una concentración de 0.05 g/ml, a amplificaciones de a) 5 000 x, b) 20 000 x y c) 40 000 x y d) el análisis químico EDS.

En la Figura 4.21 (a,b,c) se muestran las micrográficas más representativas de la concentración de 0.06 g/ml a las magnificaciones de 5 000 X, 20 000 X y 40 000 X. Comparando esta muestra con la anterior se observa que la cantidad de láminas delgadas de triángulos truncos aumenta, en donde también aparecen escasamente láminas de tipo hexagonal, se puede observar que estas laminas se empiezan a encimar unas sobre otras.

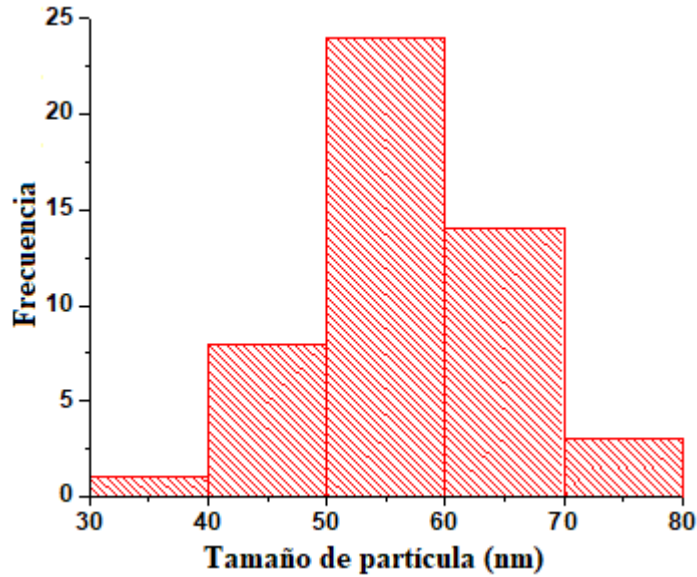


Figura 4.20 Histograma de tamaño de partículas para la concentración de 0.05 g/ml.

En el análisis químico de EDS (Figura 4.21.d) se encuentran los elementos O, Cu y Au, que se atribuyen a los compuestos orgánicos de la planta, el porta muestras y las nanopartículas respectivamente.

La imagen de MET en campo claro analiza la misma muestra en donde se aprecia efectivamente la coexistencia de las estructuras laminares triangulares y nanopartículas esféricas de oro bien dispersas en el medio.

Utilizando la concentración de 0.07 g/ml de extracto (Figura 4.22), la cantidad de nanopartículas aumenta, (imágenes a 5 000 X y 20 000 X) al igual que las muestras anteriores se anexa su análisis químico (EDS) mostrando los mismos elementos. Se aprecia que las láminas triangulares y hexagonales que se mostraban en las concentraciones anteriores desaparecieron considerablemente. Se presenta un crecimiento mayor de las nanopartículas con un tamaño promedio de $72 \text{ nm} \pm 9.8$, siendo 15 nm más que las concentraciones anteriores.

De estos resultados igual se observa que, con el crecimiento de tamaño de la nanopartícula esférica las triangulares disminuyen. Estos resultados se atribuyen a la mayor cantidad de agentes estabilizantes que se encuentran en el extracto, causando que el crecimiento de las nanopartículas esféricas sea más estable y evitando el crecimiento de otras morfologías. Este fenómeno puede ser debido a la menor cantidad relativa de sustancias orgánicas que dan forma a las partículas

triangulares, que contrariamente las sustancias que estabilizan a las partículas esféricas crecen en proporción.

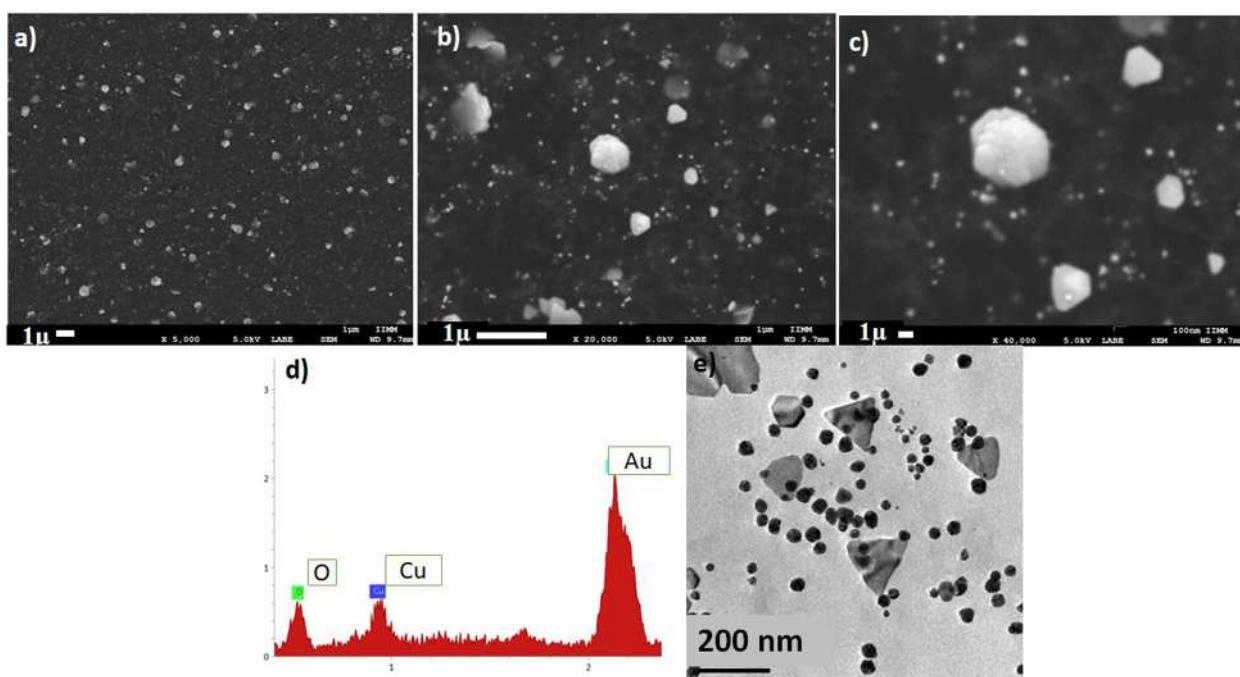


Figura 4.21 Micrografías electrónicas de barrido en la que se observan las nanopartículas de oro obtenidas con una concentración de 0.06 g/ml, a ampliaciones de a) 5 000 x, b)20 000 x, c) 40 000 x, d) el análisis químico EDS e e)imagen de campo claro de MET.

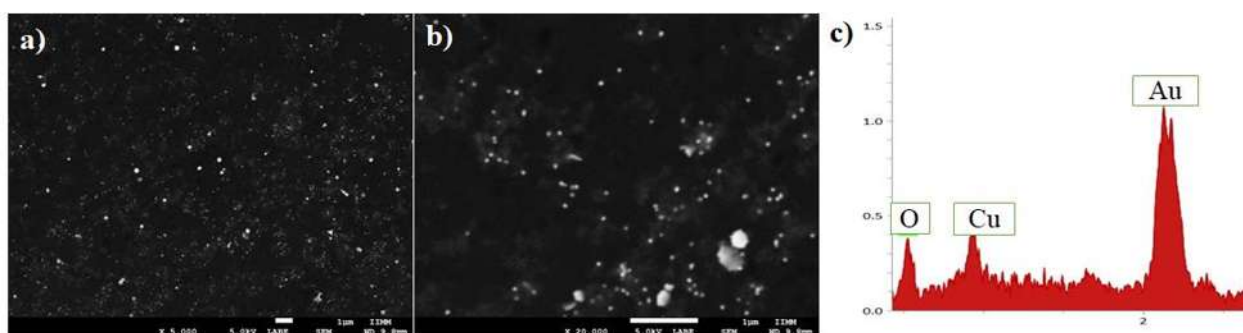


Figura 4.22 Micrografías electrónicas de barrido en la que se observan las nanopartículas de oro obtenidas con una concentración de 0.07 g/ml, a ampliaciones de a) 5 000 x, b)20 000 x y c) el análisis químico EDS.

Cabe señalar que, no se realizaron concentraciones mayores a 0.1 g/ml, para observar el comportamiento que se tenía, ya que el extracto que se obtiene de *Zornia thymifolia* es muy espeso y ya es muy complicado filtrarlo.

4.1.3. Variación de la molaridad

Otra condición que se varió fue la molaridad de la sal de oro en: 6, 8, 10, 12 y 14 mM, utilizando una relación volumétrica 4:1 (extracto:sal) y una concentración de extracto a 0.03 g/ml. En la Figura 4.23 se muestra los espectros de absorbancia a las diferentes molaridades. Como se aprecia a partir de la concentración de 6 mM (curva magenta) un pico con un máximo de longitud de onda de 540 nm se observa denotando la presencia de nanopartículas de oro. Con el incremento en la molaridad de la sal precursora hasta 10 mM (curva azul) se observa el aumento en la absorbancia del SPR, denotando el incremento en la cantidad de las nanopartículas formadas, en donde el máximo se mantuvo a los 540 nm, otra característica que se observa en estas concentraciones, es que el ancho del pico es similar entre ellas, indicando una distribución de tamaño similar.

Cuando se aumenta la molaridad a 12 mM (curva roja), la intensidad de la absorbancia del SPR relativamente disminuye, en donde el pico de SPR se ubica en 544 nm, que se atribuye a un incremento en el tamaño de partícula, indicando menor presencia de nanopartículas en solución. el máximo se desplaza ligeramente a la derecha, en donde se puede considerar que el tamaño de las nanopartículas crece.

Al utilizar una molaridad de 14 mM (curva negra) se vuelve a observar una caída de la intensidad, indicando que el tamaño de nanopartículas crece, el máximo de absorbancia del pico de SPR se ubica en 547 nm, además, la curva se incrementa en su ancho en comparación a la concentración de 12 mM, indicando que la distribución de tamaño de partículas ya no es tan homogénea en comparación a las molaridades anteriores.

El análisis químico ilustrado en la Figura 4.24.c, muestra los elementos: Cu, O y Au, que corresponden respectivamente a: el portamuestras, los residuos del extracto y a las nanopartículas reducidas. Lo que indica nuevamente que el extracto de la planta está reduciendo favorablemente a la sal precursora de oro, para la obtención de nanopartículas de oro.

En la Figura 4.24.d se presenta una imagen de MET por la técnica de campo claro, en donde se observan nuevamente, las partículas en forma de láminas triangulares, también se aprecia una gran cantidad de nanopartículas bien dispersas, además, se obtienen estructuras laminares hexagonales. Esta imagen confirma de manera más contundente las morfologías obtenidas por medio de MEB.

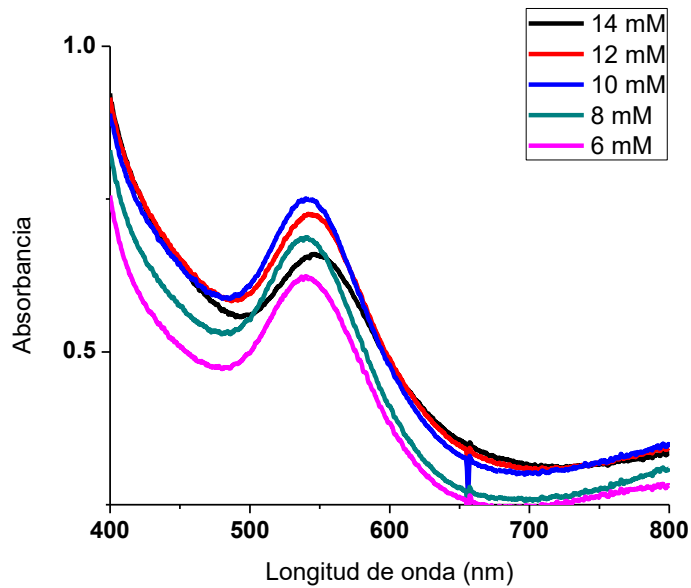


Figura 4.23 Espectros de UV-vis variando la concentración de la sal de oro, con una relación volumétrica 4:1 (extracto:sal) y con una concentración de extracto a 0.03 g/ml.

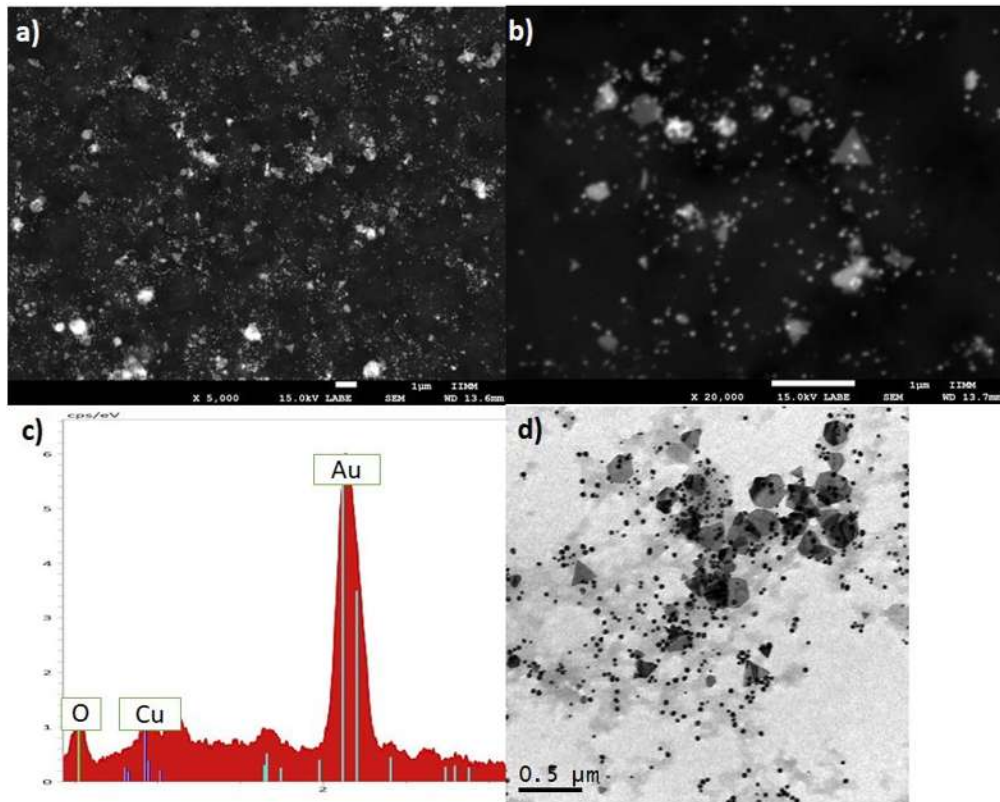


Figura 4.24 Micrografías electrónicas de barrido en la que se observan las nanopartículas de oro obtenidas con una concentración de sal precursora a 14 mM, a amplificaciones de a) 5 000 x, b) 20 000 x, c) análisis químico EDS e d) imagen de campo claro de MET.

El histograma de distribución de tamaño de partículas para esta muestra se observa en la Figura 4.25, se tiene que el rango de la distribución esta entre 50-100 nm, obteniendo un tamaño promedio de 75 nm para estas condiciones. Señalando que la mayor frecuencia de tamaños de las nanopartículas se encuentra en el rango de 60-80 nm.

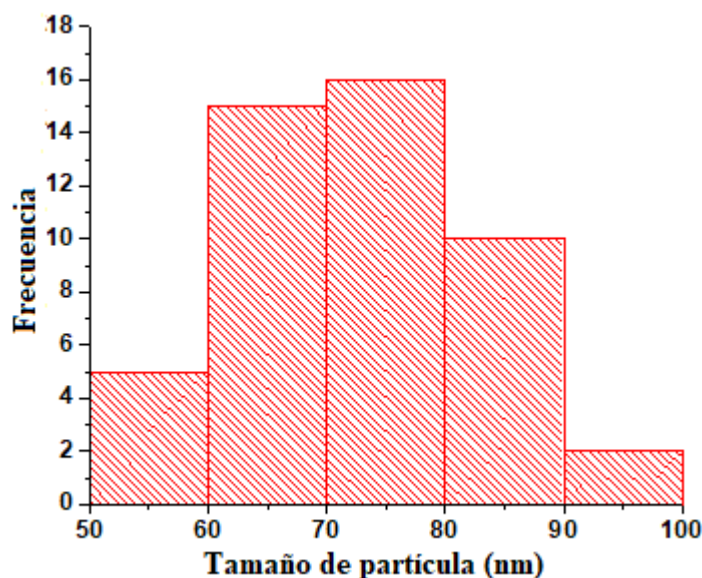


Figura 4.25 Histograma de tamaño de partículas para la concentración de 14 mM.

La Figura 4.26 (a y b) muestra las micrografías de la solución a 8 mM obtenidas a 5 000 X y 20 000 X y su correspondiente análisis químico. Una gran cantidad de nanopartículas esféricas dispersas se aprecian, para estas condiciones no observándose estructuras laminares ni triangulares. Comparando los experimentos realizados anteriormente, se tiene que estas condiciones son las ideales para obtener una morfología homogénea de las nanopartículas, al igual que se obtienen bien dispersas en el medio.

La distribución de tamaño de partícula (Figura 4.27) se encuentra en el rango de 70 y 90 nm, mostrando un tamaño promedio de 82 nm. Con las condiciones anteriores es cuando mayor número de nanopartículas se obtienen, siendo estas uniformes y con poca presencia de láminas triangulares y hexagonales.

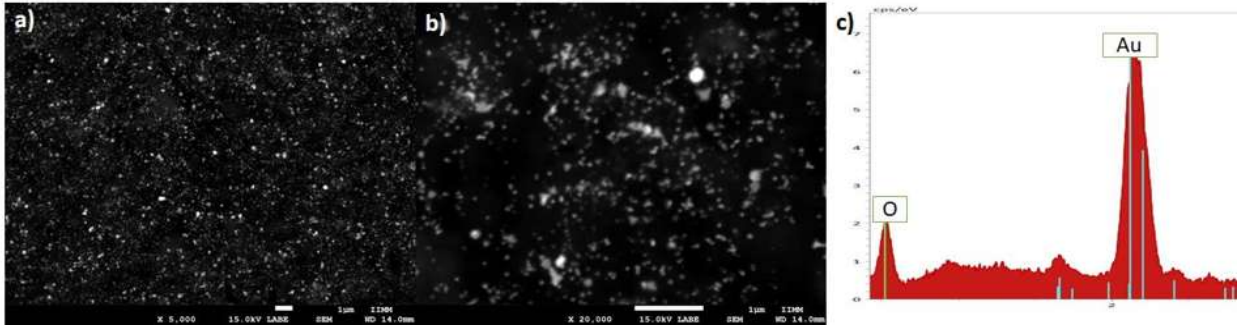


Figura 4.26 Micrografías electrónicas de barrido en la que se observan las nanopartículas de oro obtenidas con una concentración de sal precursora a 8 mM, a ampliaciones de a) 5 000 x, b) 20 000 x y c) el análisis químico EDS.

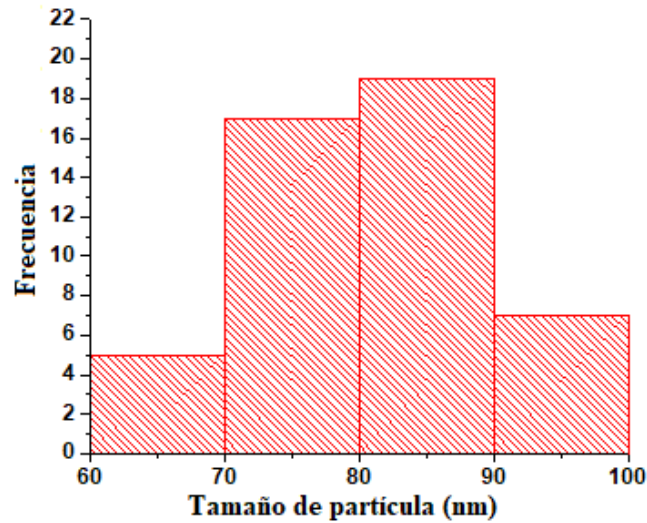


Figura 4.27 Histograma de tamaño de partículas para la concentración de 8 mM obtenidas en las micrografías de MEB.

En la Figura 4.28 se muestran las diferentes imágenes de MET en campo claro obtenidas a partir de la solución de 8 mM, observando en su mayor parte nanopartículas de esféricas, la ausencia de las láminas triangulares es menor en comparación con las concentraciones 14 y 10 mM. Este resultado se puede comparar con las imágenes obtenidas en MEB (Figura 4.26).

Se realizó la medición de las nanopartículas a través de las imágenes obtenidas de MET para determinar la distribución de tamaños de la muestra. En la Figura 4.29 se muestra el histograma obtenido, donde se obtiene que el rango con la misma dimensión entre 30 y 50 nm, con un promedio de tamaño de 39 nm.

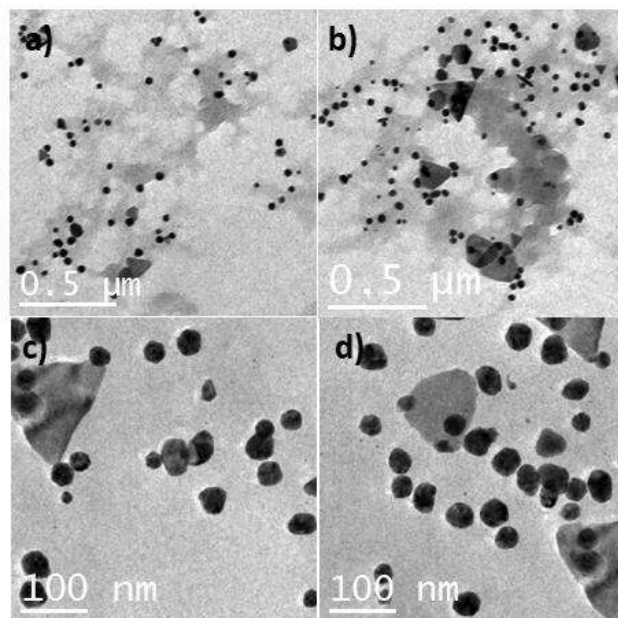


Figura 4.28 Imágenes de campo claro de MET de las nanopartículas de oro obtenidas con concentración de sal precursora a 8 mM y 0.03 g/ml de extracto.

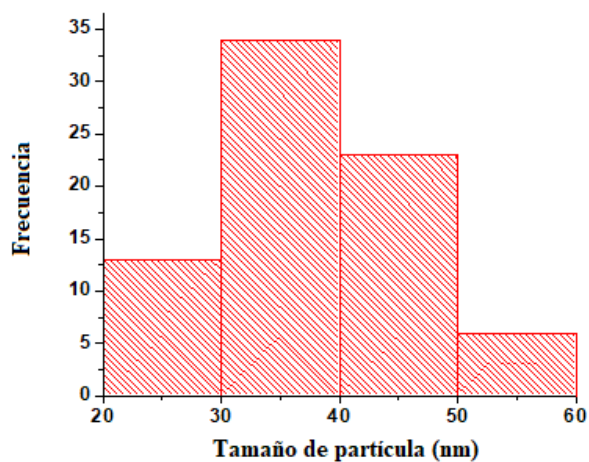


Figura 4.29 Histograma de tamaño de partículas para la concentración de 8 mM obtenidas de las imágenes de MET.

De los resultados anteriores se pueden derivar las siguientes afirmaciones, en primer lugar, se encuentra que en la medida que la molaridad de la sal precursora se incrementa, el tamaño de las nanopartículas disminuyó, de igual manera se encontró que el número de láminas de oro incremento. Estos resultados concuerdan con los estudios realizados mediante síntesis

convencional, en donde, a medida que se incrementa el agente reductor el tamaño de las nanopartículas disminuye por causa de la mayor capacidad para realizar al mismo tiempo el proceso de nucleación y crecimiento.

El cambio de la morfología en la medida que se aumenta la sal precursora es en cierta forma más obvio de entender, ya que una mayor cantidad de sal reducida conlleva a una mayor proporción de átomos de oro en la solución, los cuales, dada la presencia de surfactantes, pueden adoptar diferentes formas de crecimiento.

Los datos experimentales anteriores indican que las mejores condiciones en cuanto a dispersión y tamaño fueron localizados usando una concentración de 0.03 g/ml de extracto con una molaridad de 8 mM de la sal precursora de oro y una relación volumétrica 4:1 (extracto:sal). Para estudiar su estructura cristalina se realizó el análisis a través de difracción de rayos X (DRX). En la Figura 4.30 se presenta el patrón de difracción de rayos X, donde se observan los siguientes picos ubicados en los ángulos: 38.11° , 44.29° , 64.57° , 77.57° y 81.72° que son indexados, respectivamente, a los planos (1 1 1), (2 0 0), (3 1 1) y (2 2 2) de la estructura cúbica centrada en las caras (*fcc*) de oro (JCPDS no. 00-004-0784). Lo que indica la correcta reducción de los iones de Au a nanopartículas, estos mismos planos fueron encontrados por otros autores utilizando el extracto de las plantas *Edible mushroom*, *Ziziphus zizyphus* y *Coriander* [36], [40], [41].

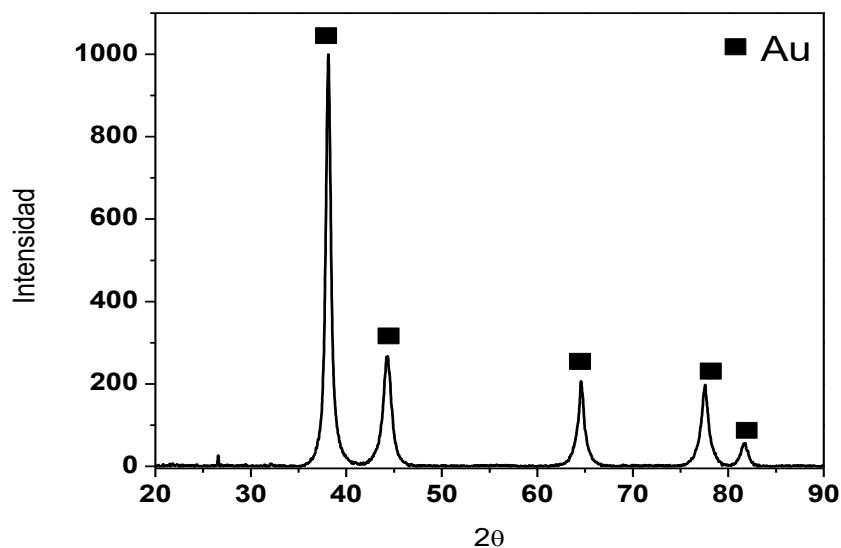


Figura 4.30 Patrón de Difracción de Rayos X que muestra las reflexiones características de la estructura *fcc* del oro.

Utilizando la ecuación de Debye-Scherrer (1) se determinó el tamaño del cristal de oro: utilizando los siguientes datos:

- θ =ángulo de Bragg = 38.12°
- τ =tamaño de cristal (nm)
- λ =longitud de onda de rayos X= 1.5406 \AA
- K =factor de forma= 0.89
- β =ancho en relación a la altura media = $0.613 \text{ rad} = 0.01069^\circ$

Obteniendo un resultado de: $163.03 \text{ \AA} = 16.30 \text{ nm}$.

Comparando este valor con el obtenido con las nanopartículas en MET, indica un tamaño menor al obtenido, siendo el valor de MET más confiable por la medición directa y tomando en cuenta el ancho del pico que puede estar afectado al tomar el dato de la ecuación de Scherrer, también es por los errores de medición instrumentales y por los defectos cristalinos que el material presenta.

De igual manera en la Figura 4.31 se presenta el patrón de difracción de electrones de área selecta (SAED) en MET, que muestra la naturaleza policristalina de la misma, confirmando los planos característicos: (1 1 1), (2 0 0), (3 1 1) y (2 2 2) de la estructura *fcc* del oro.

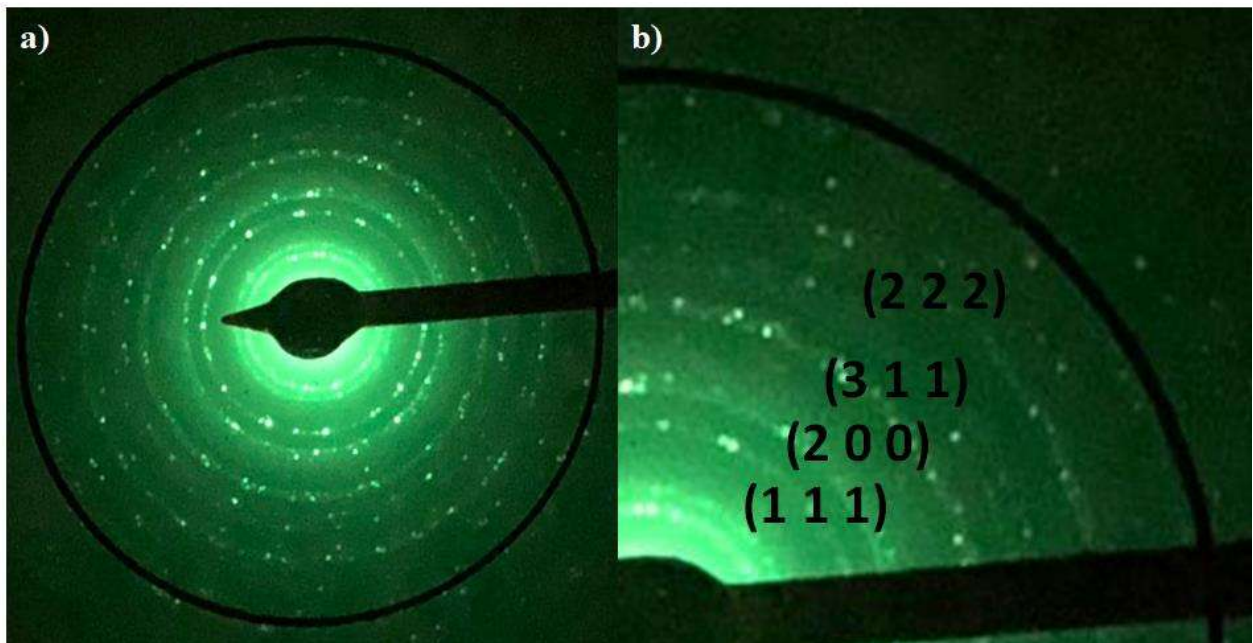


Figura 4.31 a) Patrón de difracción de electrones que muestra las reflexiones características de la estructura *fcc* del oro y b) aumento del patrón de difracción.

En la Figura 4.32 se muestran las imágenes de alta resolución de MET, donde se observan las imágenes de las diferentes estructuras obtenidas con la síntesis ecológica. Utilizando la relación volumétrica 4:1 (extracto-sal), con una concentración de sal a 8 mM y 0.03 g/ml de extracto, las nanopartículas tienen un tamaño promedio de 40 nm. Se encontró por medio de la FFT que las distancias interplanares fueron 0.231 nm, que corresponde a los planos (1 1 1) de la estructura cristalina *fcc* del oro.

Se prosiguió a utilizar la técnica de caracterización de espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), en donde se obtuvo información referente a los grupos funcionales que componen el extracto de *Zornia thymifolia* y también se presenta la caracterización por FTIR de las nanopartículas de oro.

En la Figura 4.33 se presentan ambos espectros de FTIR, para observar los cambios en las bandas antes y después de llevar a cabo la síntesis de Nps de oro. La señal de número de onda a 3415 cm^{-1} corresponde al grupo funcional -OH, otra banda se ubica en 2930 cm^{-1} que indica la presencia del enlace C-H de los alcanos, la banda a 1726 cm^{-1} representa el grupo funcional C=O, y las bandas 1611 , 1414 , 1269 y 615 cm^{-1} , corresponden a los grupos funciones C=C, N=O, C-N, C-Br, respectivamente, que son parte de la reducción de los iones metálicos, ya que todos presentan una disminución en su intensidad al obtener la síntesis de Nps de oro [42–44].

La muestra a la relación volumétrica 4:1 que presenta una concentración de extracto 0.03 g/ml y 8 mM de la sal precursora de oro, se analizó nuevamente mediante MEB después de 4 y 8 meses de reacción para observar la estabilidad de las mismas. En la Figura 4.34 se presentan las micrografías a 10 000 X y 20 000 X ampliificaciones. Las imágenes que corresponden a la muestra de 4 meses se observan en los incisos a) y b). Se aprecia que siguen estando presentes una gran cantidad de nanopartículas en forma esférica, lo que demuestra su estabilidad, al igual que también se siguen presentando láminas hexagonales y triangulares en la muestra. Las micrografías obtenidas después de 8 meses de la reacción c) y d), muestran una gran cantidad de las morfologías que se habían observado en los meses anteriores, cabe mencionar que esta muestra estuvo en refrigeración todo el tiempo. Estos resultados obtenidos indican que la síntesis ecológica utilizando el extracto de *Zornia thymifolia* tiene una buena estabilización, esto es debido a los altos índices de agentes estabilizantes que contiene.

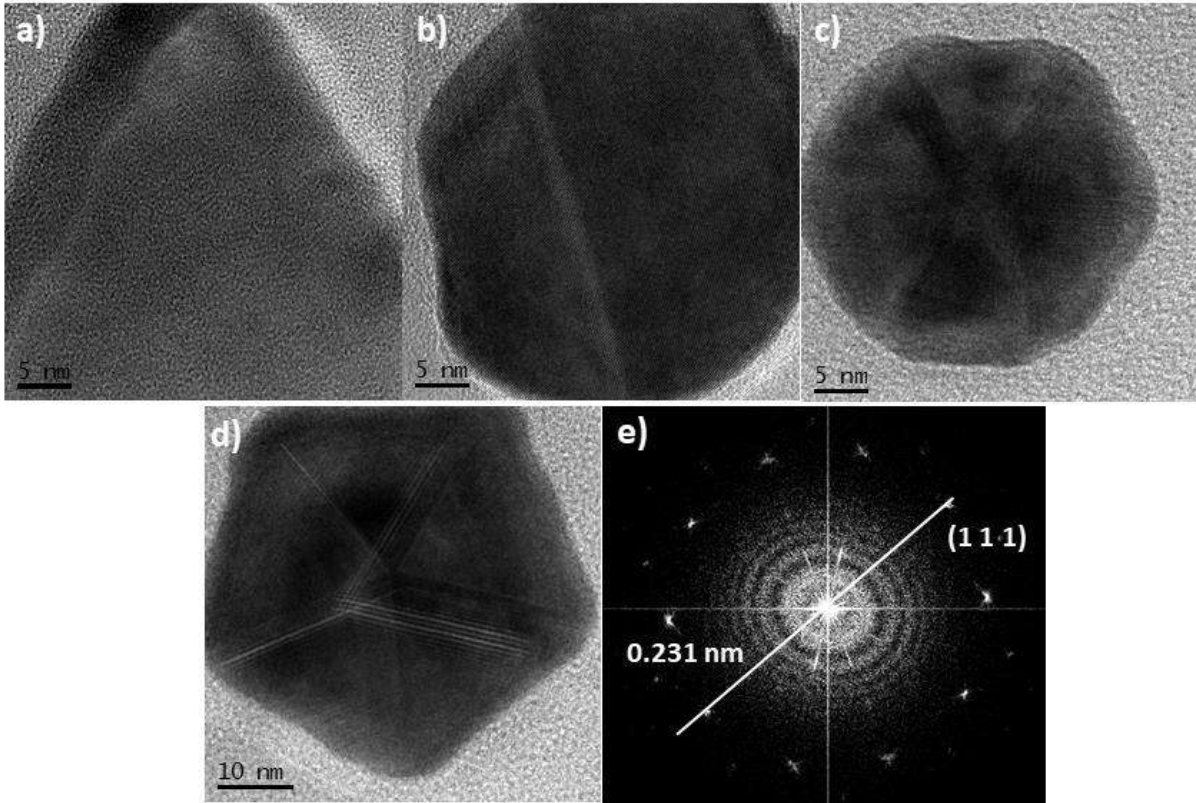


Figura 4.32 Imágenes de alta resolución en MET a),b),c), e) e d)imagen de FFT; de las nanopartículas de oro con una concentración de 8 mM de sal precursora con 0.03 g/ml de concentración de extracto.

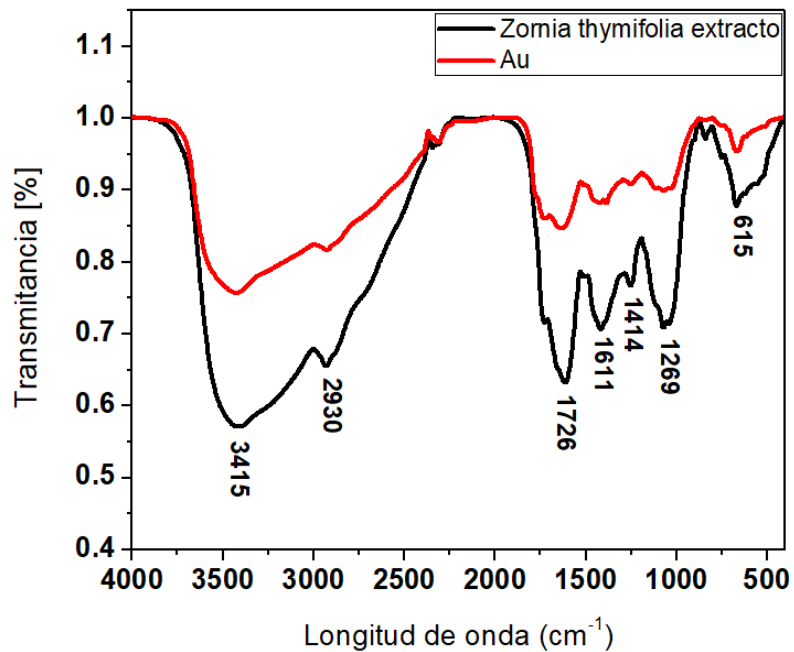


Figura 4.33 Espectros de infrarrojo del extracto de *Zornia thymifolia* comparada con las síntesis de nanopartículas de oro.

Se realizaron otra serie de experimentos variando la concentración de la sal de oro con una relación volumétrica 4:1 (extracto:sal) cambiando ahora la concentración del extracto de 0.03 g/ml a 0.1 g/ml, para estos experimentos fueron utilizadas las concentraciones de 6, 8, 10, 12 y 14 mM. En la Figura 4.35 se muestra los resultados de UV-vis obtenidos, al utilizar una concentración de 6 mM (curva magenta), en donde para estas condiciones no hubo nanopartículas de oro. Para la concentración de 8 mM (curva cyan) tampoco hay evidencia de absorción en la solución, indicando que aún no hay formación de las nanopartículas de oro. Cuando se incrementa la concentración a 10 mM (curva azul), una pequeña intensidad en la absorción indica la formación de pocas nanopartículas de oro, su pico máximo de absorción se encuentra en 550 nm.

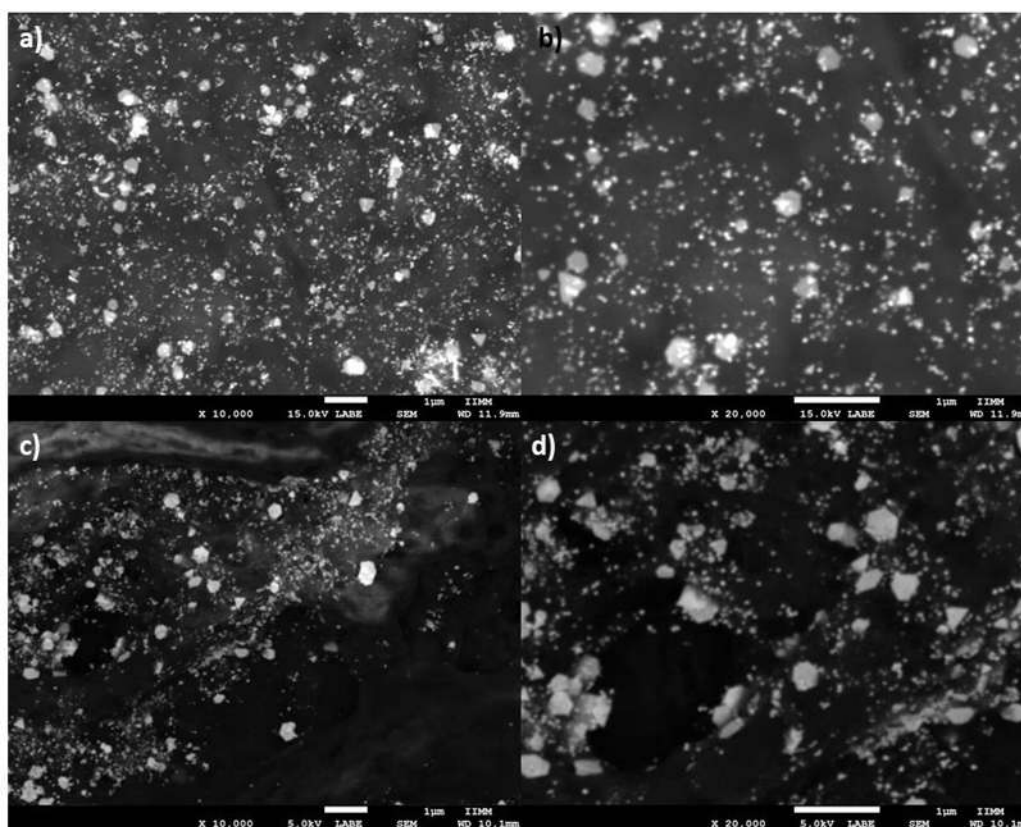


Figura 4.34 Micrografías electrónicas de barrido en la que se observan las nanopartículas de oro obtenidas con una relación volumétrica 4:1 (extracto:sal), sal precursora a 8 mM y 0.03 g/ml de extracto, a ampliaciones de 10 000 x, 20 000 x, después de 4 a), b) y 8 c), d) meses después haber realizado la reacción.

Para la concentración de 12 mM (curva negra) se observa un incremento significativo en la intensidad de la absorción en comparación a la molaridad anterior (10 mM), que demuestra un

mayor número de nanopartículas en la solución, otra característica que se nota es que la curva es más ancha, indicando que la distribución de tamaño de las nanopartículas va a ser menos homogénea, encontrándose su máximo de SPR en 556 nm. Al aumentar la molaridad a 14 mM (curva roja), se vuelve a notar un cambio en la intensidad de la absorbancia en comparación a la muestra de 12 mM, indicando un aumento en la cantidad de nanopartículas, de igual manera, el ancho de la curva se vuelve mayor indicando que la distribución de tamaño de partículas es menos homogénea. Al igual que la muestra anterior, el máximo de absorbancia se encuentra ubicado en 556 nm.

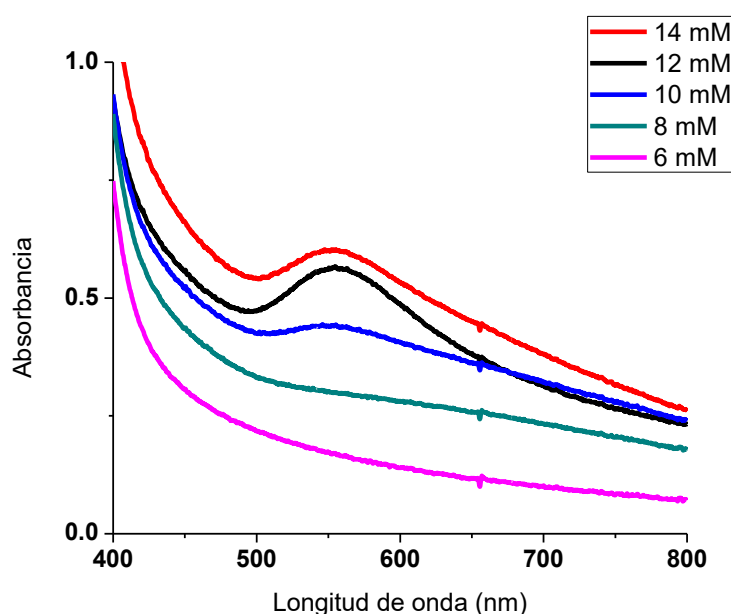


Figura 4.35 Espectros de UV-vis variando la concentración de la sal de oro, con una relación volumétrica 4:1 (extracto:sal) y con una concentración de extracto a 0.1 g/ml.

Con la finalidad de analizar la morfología y distribución de tamaño de las muestras se empleó la técnica de caracterización de MEB. En la Figura 4.36 se aprecian las micrografías de la muestra a 12 mM para 5 000 X y 20 000 X ampliificaciones. Se observan nanopartículas esféricas bien dispersas, cuya presencia de las láminas hexagonales y triangulares es casi nula, en comparación a las condiciones anteriores.

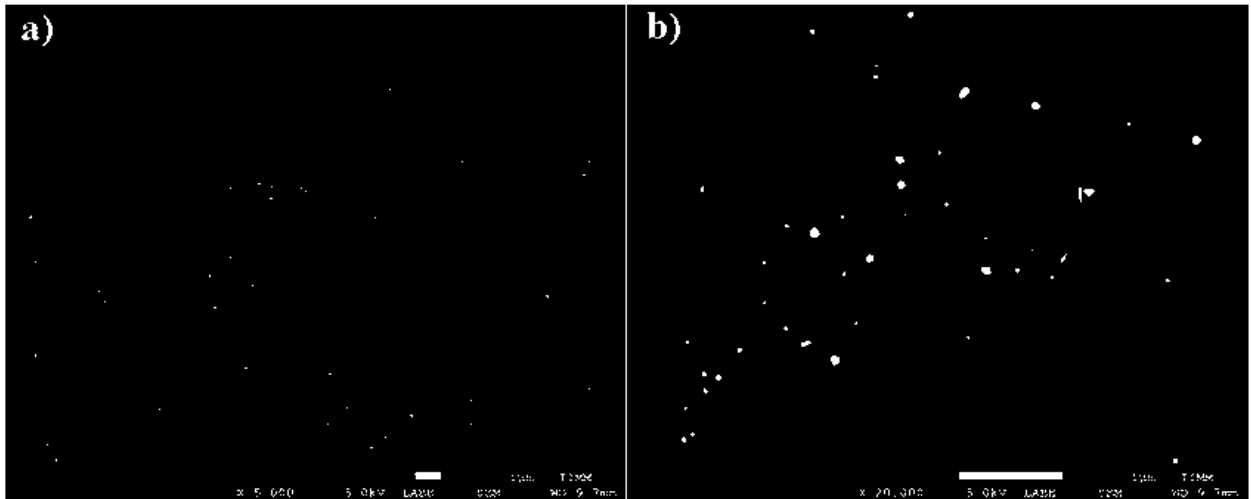


Figura 4.36 Micrografías electrónicas de barrido en la que se observan las nanopartículas de oro obtenidas con una concentración de sal precursora a 12 mM, a ampliaciones de a) 5 000 x y b)20 000 x.

La Figura 4.37 se muestran las micrografías a 5 000 X y 20 000 X ampliaciones, cuando se utiliza una concentración de 14 mM. Se puede observar de nuevo las nanopartículas esféricas dispersas, sin la presencia de ninguna lámina triangular ni hexagonal, efectivamente, tal y como se observó en la técnica de UV-vis, se encuentra una mayor cantidad de nanopartículas en comparación a la relación de 12 mM. De estos resultados, se afirma que a concentraciones de extracto mayores sólo se obtienen nanopartículas de una sola forma (esféricas), dispersas y de tamaños más pequeños. Esto nuevamente se atribuye a la mayor capacidad de reducción que al mismo tiempo asegura la formación de núcleos, tal y como sucede durante la síntesis convencional.

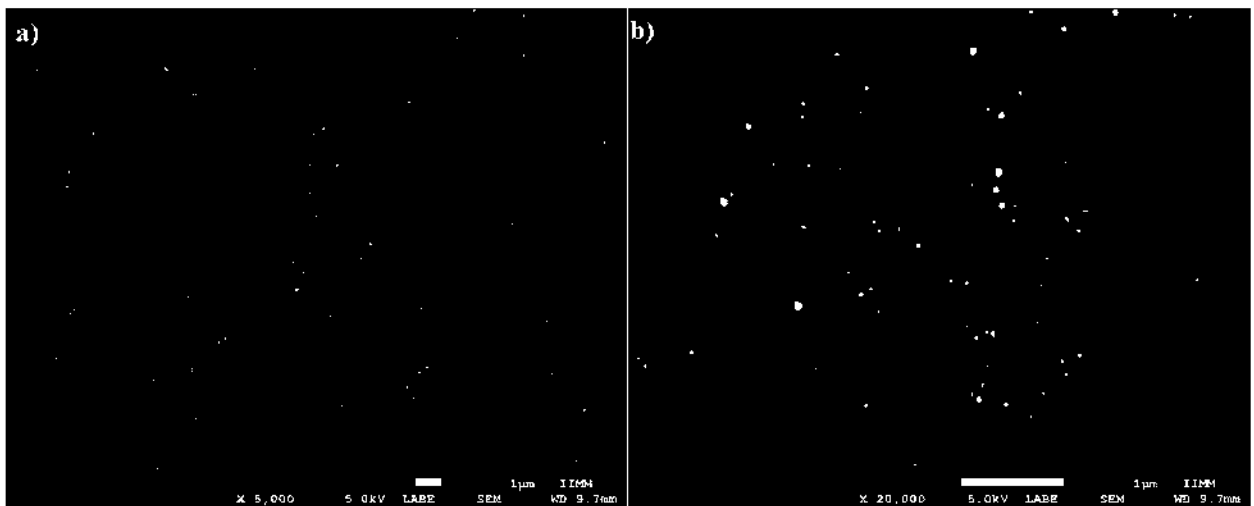


Figura 4.37 Micrografías electrónicas de barrido en la que se observan las nanopartículas de oro obtenidas con una concentración de sal precursora a 14 mM, a ampliaciones de a) 5 000 x y b)20 000 x.

4.1.4. Influencia de la agitación

Se analizó el efecto de la agitación en la reacción, para ello se utilizó una relación volumétrica 4:1 (extracto:sal), utilizando una concentración de extracto de 0.03 g/ml y una concentración de sal precursora de 8 mM, mientras que fue variada la velocidad de agitación en: 200, 600 y 10000 rpm. En la Figura 4.38 se muestra los espectros de UV-vis para las diferentes condiciones, todas las muestras fueron analizadas a las dos horas que se mezclaron el extracto y la sal. La curva negra muestra el espectro que se obtiene al no utilizar agitación. Cuando se le introduce una agitación de 200 rpm (curva roja), se muestra una caída en la intensidad de la absorbancia, indicando que a estas condiciones se encuentra menos nanopartículas formadas en la solución en comparación de cuando no se ocupa la agitación. Al utilizar una agitación de 600 rpm (curva azul) se muestra un incremento en la absorbancia en comparación de la muestra con la agitación de 200 rpm, indicando que hay mayor número de nanopartículas, siendo un resultado muy similar a cuando no se utiliza agitación, ya que también tienen el mismo ancho de curva, lo que demuestra que tienen una distribución de tamaño muy similar entre las tres. Se observa que al utilizar una agitación de 1000 rpm (curva cyan) vuelve a darse una caída en la intensidad de la absorbancia, presentando el mismo fenómeno que a 200 rpm, indicando menor número de nanopartículas en la solución en comparación a las soluciones que no se requirió de agitación y la de 600 rpm. Todas las condiciones que se presentan tienen el máximo de longitud de onda a los 538 nm.

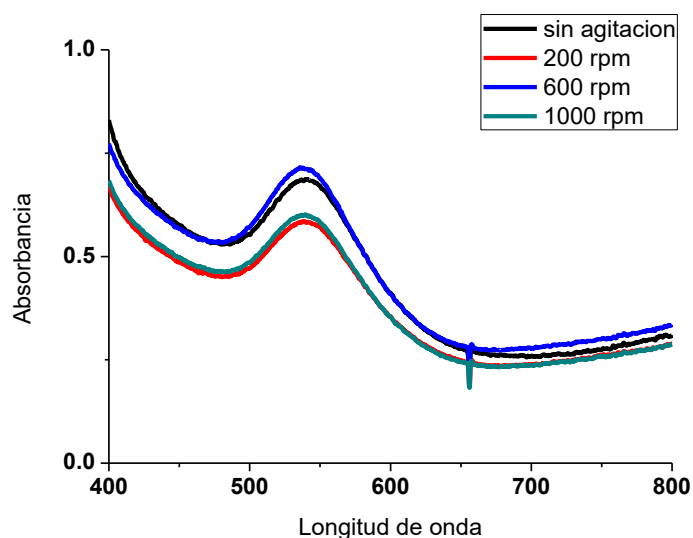


Figura 4.38 Espectros de UV-vis utilizando agitación con una relación volumétrica 4:1 (extracto:sal), una concentración de extracto a 0.03 g/ml y 8 mM de concentración de sal precursora.

Se realizó el análisis a través de la técnica de caracterización por MEB. En la Figura 4.39 se ilustran micrografías a 5 000 X y 20 000 X ampliaciones para la muestra con agitación de 200 rpm. Se observa presencia de nanopartículas esféricas dispersas, al igual que se presentan pequeñas láminas delgadas triangulares y hexagonales. Se comprueba que efectivamente hay menos cantidad de nanopartículas en comparación a cuando se lleva la reacción sin agitación magnética, indicando que al utilizar agitación magnética lo que se modifica es la cantidad de nanopartículas.

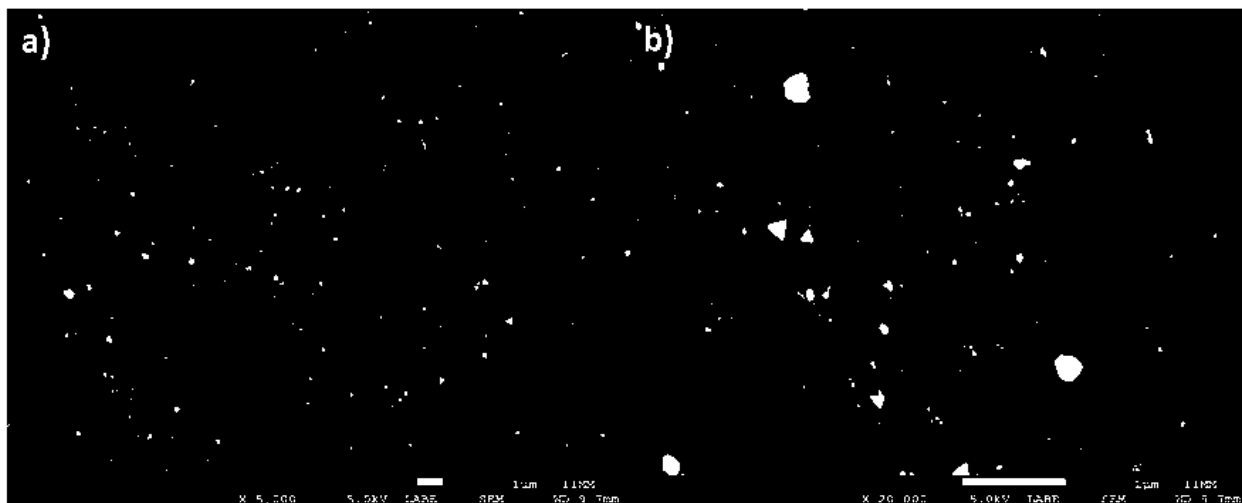


Figura 4.39 Micrografías electrónicas de barrido en la que se observan las nanopartículas de oro obtenidas utilizando una agitación de 200 rpm, a ampliaciones de a) 5 000 x y b) 20 000 x.

Otra muestra estudiada por MEB fue la agitada por 1000 rpm. En Figura 4.40 se muestran las micrografías de esta síntesis a 5 000 X y 20 000 X. Donde se puede observar mayor cantidad de nanopartículas en comparación a 200 rpm, otra característica que se observa es, la poca presencia de láminas y las nanopartículas que se formaron se encuentran bien dispersas en el medio. Comparando estas condiciones con la muestra sin agitación, hay mayor cantidad de nanopartículas esféricas y bien dispersas, ya que cuando, no se utiliza agitación, las nanopartículas están menos homogéneas en la morfología, otro cambio que se nota es en la distribución de tamaño y el promedio de partícula (Figura 4.41) ya que al no utilizar la agitación (a) la distribución esta entre 80 y 90 nm con promedio de 82 nm y cuando se utiliza la agitación a 600 rpm (b) la distribución de tamaño de partícula esta entre 40 y 50 nm con un promedio de 46 nm.

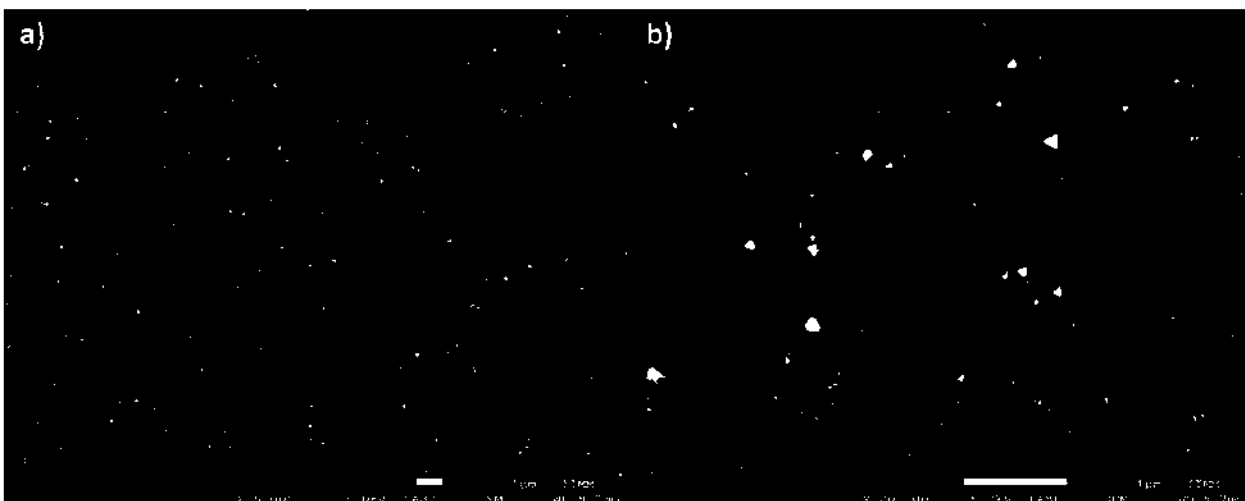


Figura 4.40 Micrografías electrónicas de barrido en la que se observan las nanopartículas de oro obtenidas utilizando una agitación de 600 rpm, a amplificaciones de a) 5 000 x y b) 20 000 x.

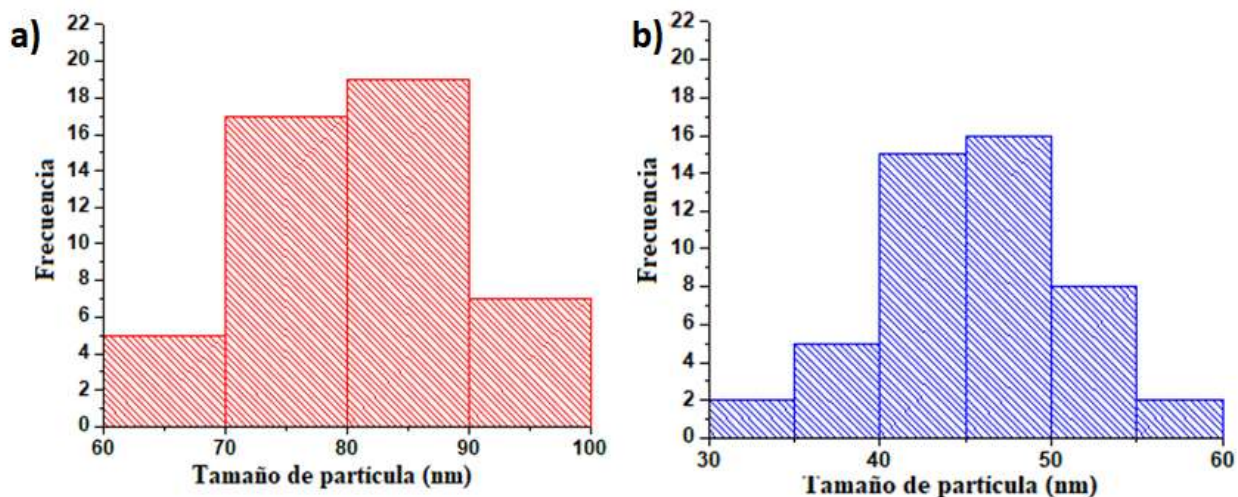


Figura 4.41 Histogramas del tamaño de partícula a) sin agitación y b) con agitación a 600 rpm.

4.2. Nanopartículas de paladio usando *Piqueria trinervia*

Para llevar a cabo la síntesis de las nanopartículas de paladio se utilizó el extracto de la planta de *Piqueria trinervia*, empleando una relación volumétrica 1:1 (extracto:sal). El cambio de coloración para esta síntesis fue de un color café oscuro a casi negro. En la Figura 4.42 se ilustra la reacción en función del tiempo; en el inciso a) se presenta el extracto de la planta a una concentración de 0.03 g/ml, en el inciso b) la solución del extracto mezclada con la sal precursora a 8 mM y después de los 5 primeros minutos de la reacción, de igual forma en c) se ilustra la solución a los 10 min, en d) 15 min y e) a los 20 min. En esta última se aprecia el cambio típico de coloración en la

solución, indicando la formación de las nanopartículas de paladio, finalmente, en f) se puede notar el cambio de color más acentuado, que sugiere una mayor formación de nanopartículas.

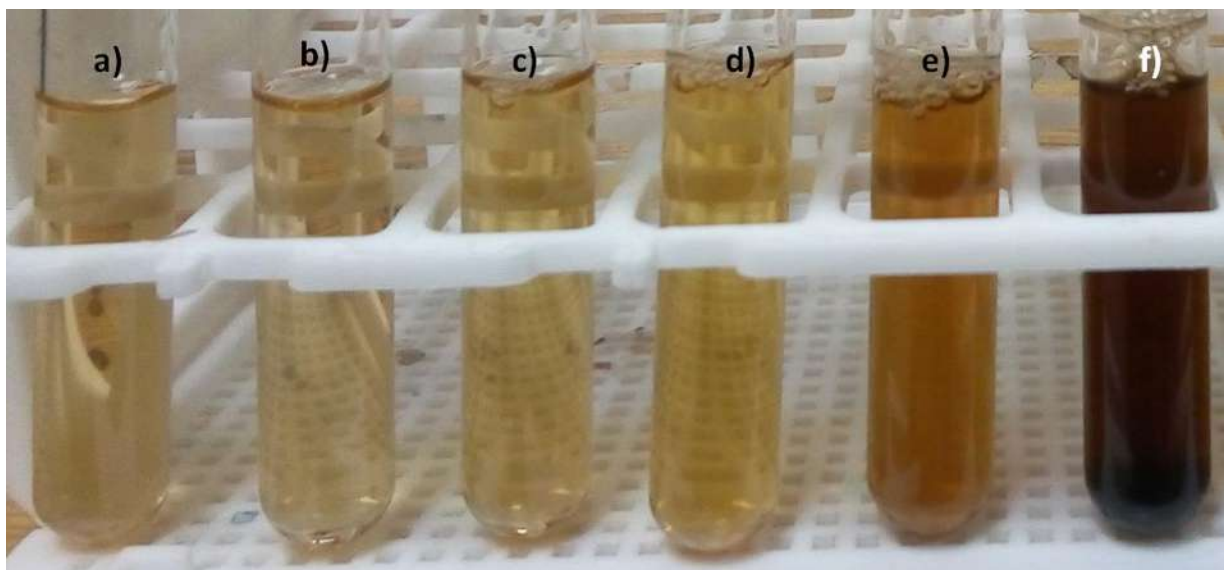


Figura 4.42 a) Extracto de la planta de *Piqueria trinervia*, b) Solución del extracto con la sal precursora a 5, c)10, d)15, e)20 y f) 30 min después de agregar la sal de paladio.

Mediante la técnica de caracterización de UV-vis se confirmó la obtención de nanopartículas de paladio tal como se ilustra en la Figura 4.43. El espectro de UV-vis del extracto (curva negra), no despliega alguna señal de intensidad en la absorbancia. La sal de paladio (curva roja) muestra un pico de absorbancia en 420 nm que es característico de la solución de Pd^{+2} [45]. Se analizó la solución después de 30 min de que se realizó la mezcla (curva azul), donde se observa la típica curva asintótica correspondiente a reducción de los iones de Pd^{+2} a Pd^0 , demostrando la formación de las nanopartículas de paladio y confirmando que el extracto de *Piqueria trinervia* actúa como agente reductor y estabilizante. Otros autores [46]–[48] también comprobaron el espectro de la sal precursora antes y después de agregar extracto de diversas plantas.

4.2.1. Variación de la concentración del extracto

Se varió la concentración del extracto de 0.02 g/ml hasta 0.04 g/ml, utilizando la concentración de sal de paladio (K_2PdCl_4) a 8 mM. En la Figura 4.44 se muestran los espectros de UV-vis, para la concentración de 0.02 g/ml (curva negra) donde se alcanza a distinguir el pico de absorbancia de la sal de paladio, indicando que empieza la formación de las nanopartículas. Al utilizar una concentración de 0.03 g/ml (curva roja) desaparece el pico de de la sal, indicando la formación completa de nanopartículas de paladio, este mismo fenómeno se puede apreciar para la

concentración de 0.04 g/ml (curva azul). Se tiene que, a mayor cantidad de extracto, mayor cantidad de nanopartículas, debido a que a la mayor cantidad de agentes reductores presentes para realizar efectivamente la reducción de los iones de paladio.

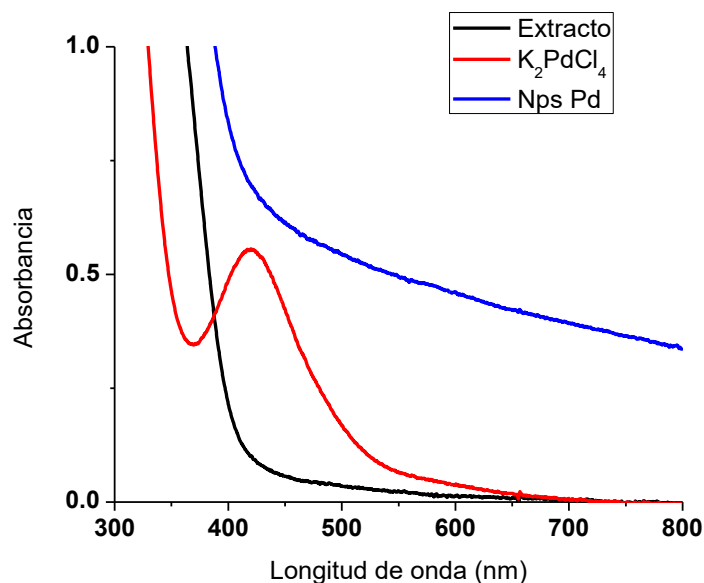


Figura 4.43 Espectros de UV-vis de la sal precursora de paladio, el extracto de *Piqueria trinervia* y de las Nps de paladio a los 30 min de reacción.

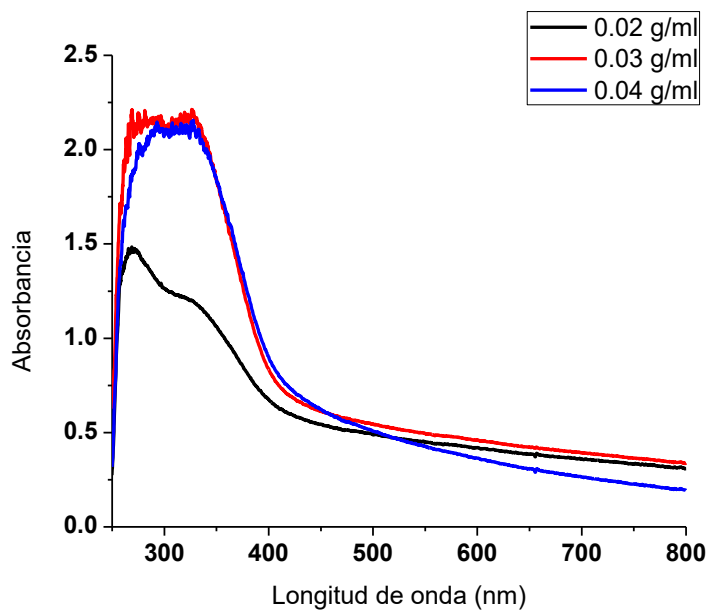


Figura 4.44 Espectros de UV-vis utilizando una relación volumétrica 1:1, con una concentración de sal de paladio a 8 mM y variando la concentración del extracto.

4.2.2. Variación de la molaridad de la sal precursora

En esta sección se presentan los resultados de la variación de la concentración molar de la sal precursora, utilizando una relación volumétrica 1:1, manteniendo constante la concentración del extracto en 0.03 g/ml y las concentraciones de sal que se variaron fueron: 4, 6 y 8 mM. En la Figura 4.45 se observa el espectro de UV-vis para estos experimentos. A 8 mM (curva azul) se observa la formación de las nanopartículas, sin embargo, todavía es visible la presencia del pico de la sal, indicando que todavía no se reduce totalmente la sal precursora. Utilizando una concentración molar de 6 mM (curva roja) se aprecia la desaparición del pico de absorbancia de la sal precursora, indicando ahora un mayor número de nanopartículas en la solución. De estos resultados se determina que, con el incremento de la sal precursora, un ligero incremento se obtiene para estas condiciones en la cantidad de nanopartículas obtenidas.

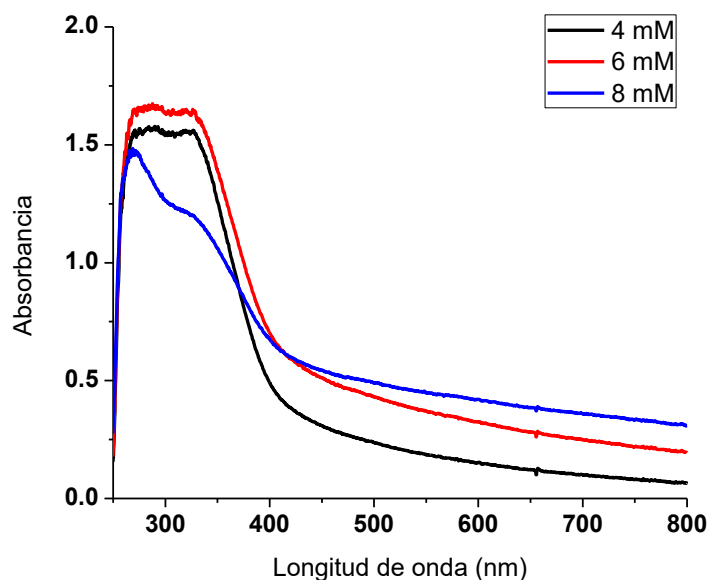


Figura 4.45 Espectros de UV-vis utilizando una relación volumétrica 1:1, con una concentración de extracto a 0.03 g/ml y variando la concentración de sal de paladio.

4.2.3. Influencia de la agitación

Otra variable utilizada fue la influencia de la agitación magnética, evaluada con una relación volumétrica 1:1, empleando una concentración de extracto de 0.03 g/ml y una concentración de sal precursora en 8 mM. En la Figura 4.46 se muestra los espectros de UV-vis con agitación (curva roja) y sin agitación (curva negra). Comparando ambas curvas la existencia del pico de la sal

precursora no se muestra indicando una buena eficiencia de reacción, se observa también que existe una mayor intensidad de absorbancia para el caso de la muestra con la agitación, indicando un mayor número de nanopartículas formadas en la solución. Con los resultados anteriores se tiene que las condiciones óptimas para la formación de nanopartículas de paladio son; utilizando una concentración de extracto a 0.03 g/ml, con una concentración de 8 mM de la sal precursora y mediante agitación magnética.

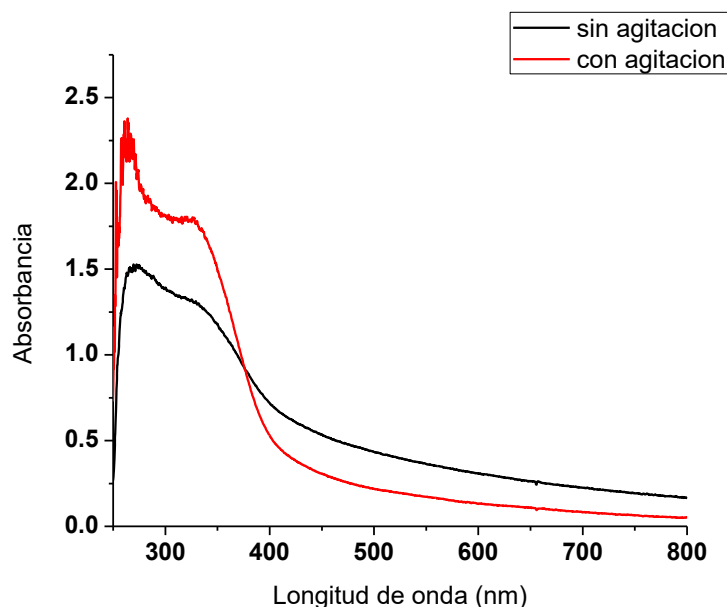


Figura 4.46 Espectros de UV-vis utilizando una relación volumétrica 1:1, con una concentración de extracto a 0.03 g/ml, 8 mM de sal de paladio con y sin agitación.

Para estudiar la estructura cristalina de las Nps de paladio se realizó el análisis a través de difracción de rayos X (DRX). En la Figura 4.47 se muestra el patrón de difracción de rayos X, donde se observan los siguientes picos ubicados en los ángulos: 39.56° , 46.25° , 67.08° , 81.48° y 86.32° que son indexados respectivamente a los planos (1 1 1), (2 0 0), (2 2 0), (3 1 1) y (2 2 2) de la estructura cúbica centrada en las caras (*fcc*) de paladio sólido (JCPDS no. 01-087-06-43). Lo que indica la correcta reducción de los iones de Pd a las nanopartículas, estos mismos planos fueron encontrados por otros autores utilizando el extracto de las plantas *Pimpinella tirupatiensis*, *Lithodora hispidula* y *Hibiscus sabdariffa* [45], [49], [50].

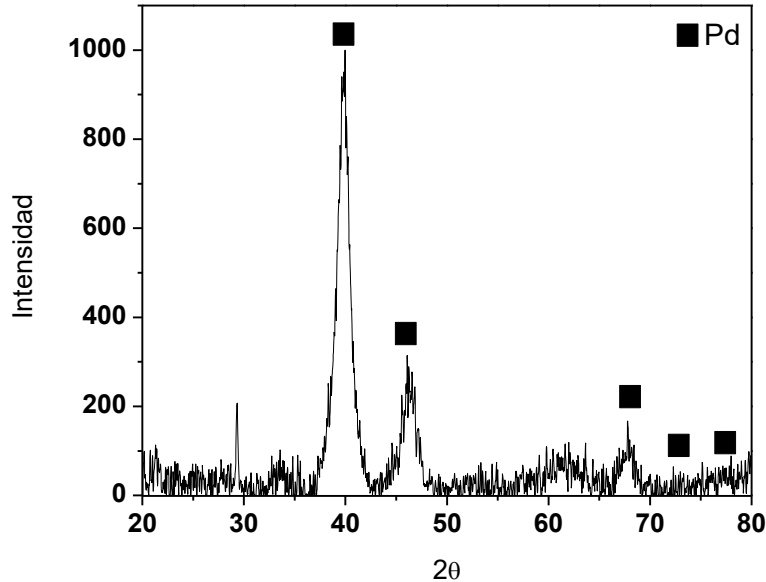


Figura 4.47 Patrón de Difracción de Rayos X que muestra las reflexiones características de la estructura *fcc* del paladio.

Utilizando la ecuación de Debye-Scherrer (1) se determinó el tamaño del cristal del paladio, utilizando los siguientes valores:

- θ =ángulo de Bragg = 36.99°
- τ =tamaño de cristal (nm)
- λ =longitud de onda de rayos X= 1.5406 \AA
- K =factor de forma= 0.89
- β =ancho en relación a la altura media = $\frac{(\theta_2-\theta_1)\pi}{180^\circ} = 1.206 \text{ rad} = 0.0210^\circ$

Obteniendo un resultado de: $81.55 \text{ \AA} = 8.155 \text{ nm}$

Este valor indica que los tamaños de las nanopartículas de paladio son más pequeñas en comparación a las nanopartículas de oro, cabe recordar que el valor obtenido es un estimado y el valor más acertado es el que se obtiene a partir de las micrografías de MET.

En la Figura 4.48 se presenta el patrón de difracción de electrones de área selecta (SAED), de naturaleza policristalina, obtenido de la misma muestra empleada en el análisis por DRX confirmando los planos: (1 1 1), (2 0 0), (2 2 0), (3 1 1) y (2 2 2), característicos de la estructura *fcc* del paladio.

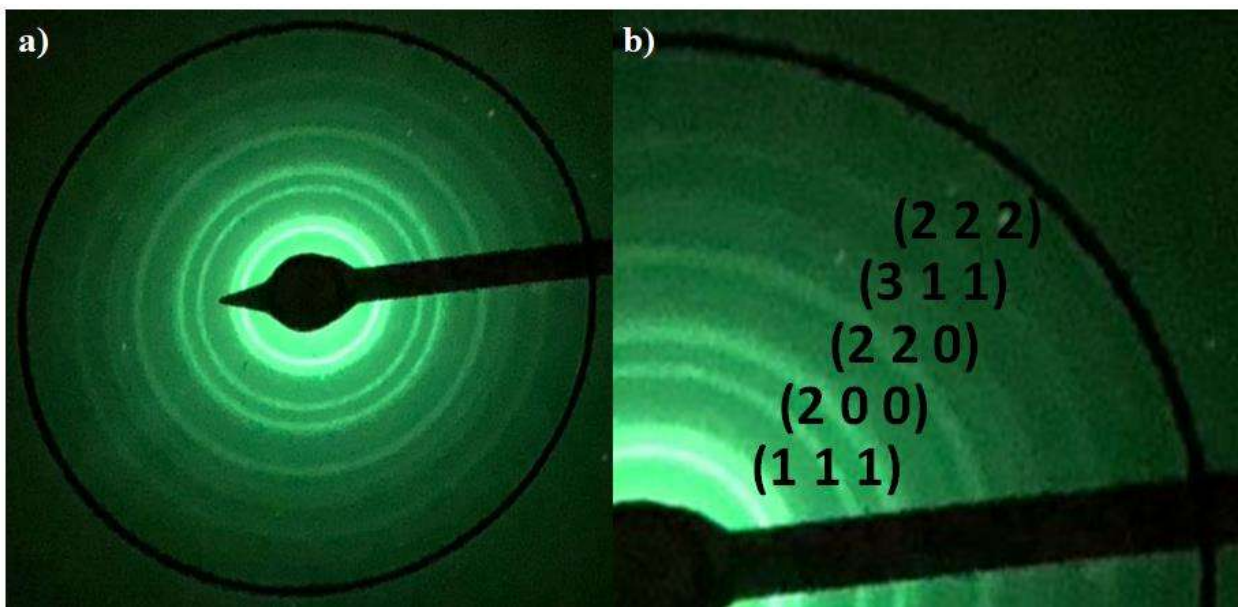


Figura 4.48 a) Patrón de difracción de electrones que muestra las reflexiones características de la estructura *fcc* del paladio y b) ampliación e indexado del patrón de difracción.

Se realizó el análisis por MET de las Nps de paladio, cuyas micrografías se muestran en la Figura 4.49. Los incisos a) y b) muestran las imágenes de campo claro y campo oscuro, respectivamente. Se observa que las nanopartículas se encuentran bien dispersas, observando una cantidad substancial de nanopartículas cuya morfología es esférica, lo que confirma de manera directa los estudios realizados mediante UV-Vis y DRX.

La Figura 4.50 muestra micrografías obtenidas por MET de los productos obtenidos del paladio a diferentes ampliaciones donde se aprecia con mayor claridad la distribución de las nanopartículas al igual que su morfología, observándose morfologías casi esféricas, que se presentan de forma bien distribuida en toda la muestra. Para estas condiciones se tiene un tamaño promedio de 9.8 nm, indicando nanopartículas de paladio con menores dimensiones en comparación de las nanopartículas de oro, por esta razón solo se presentan por MET. En la Figura 4.51 se muestra el histograma de la distribución de las nanopartículas de paladio, donde efectivamente se observa que la mayor cantidad de nanopartículas se encuentran entre un rango de 8 y 12 nm. Comparando este valor con el obtenido con la ecuación de Scherrer se tiene un valor similar. Se tiene también, que si las condiciones de síntesis se vuelven más estrictas es posible llegar a un tamaño más homogéneo en las nanopartículas, ya que en el rango menor de 6 y mayor de 14 nm, las nanopartículas son muy escasas.

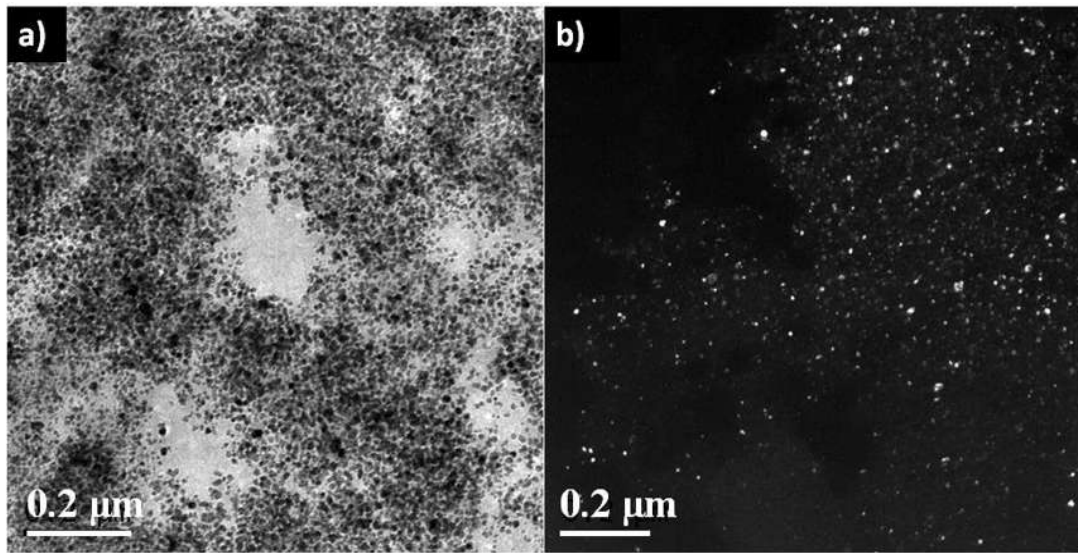


Figura 4.49 Micrografías de transmisión de las nanopartículas de Paladio de a) campo claro y b) campo oscuro.

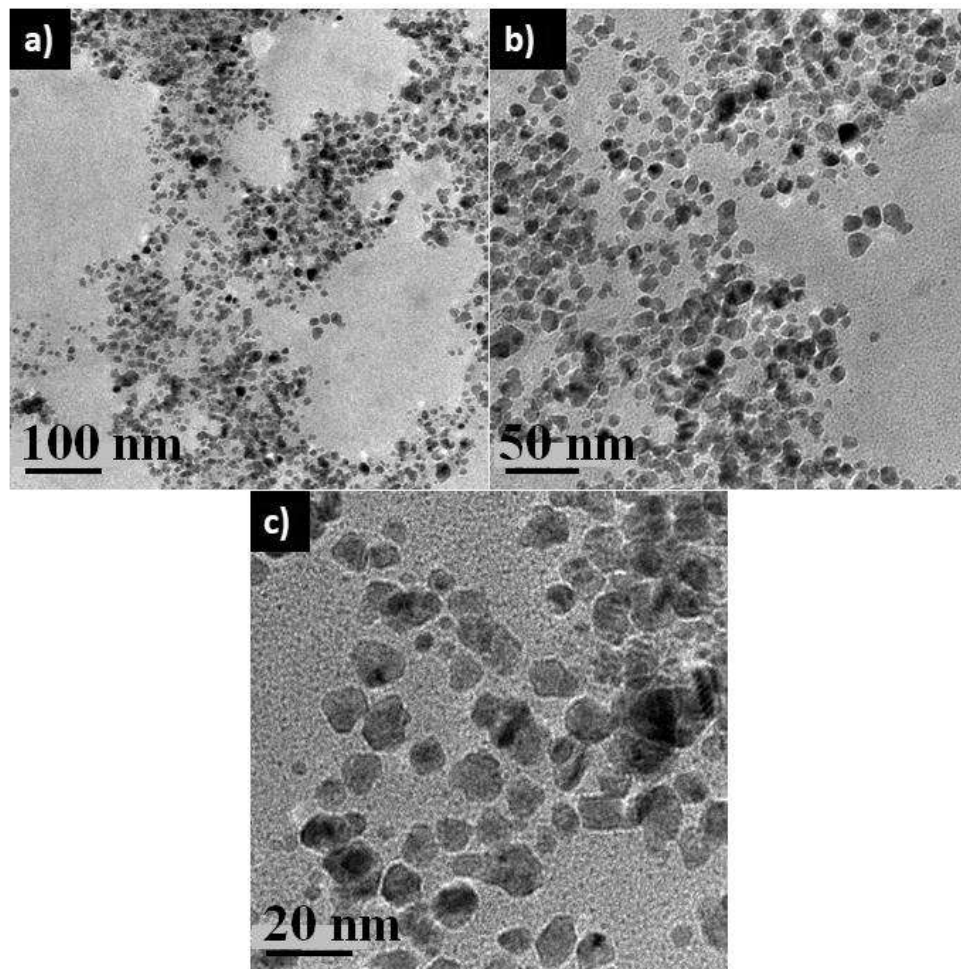


Figura 4.50 Micrografías de transmisión de las nanopartículas de paladio en campo claro.

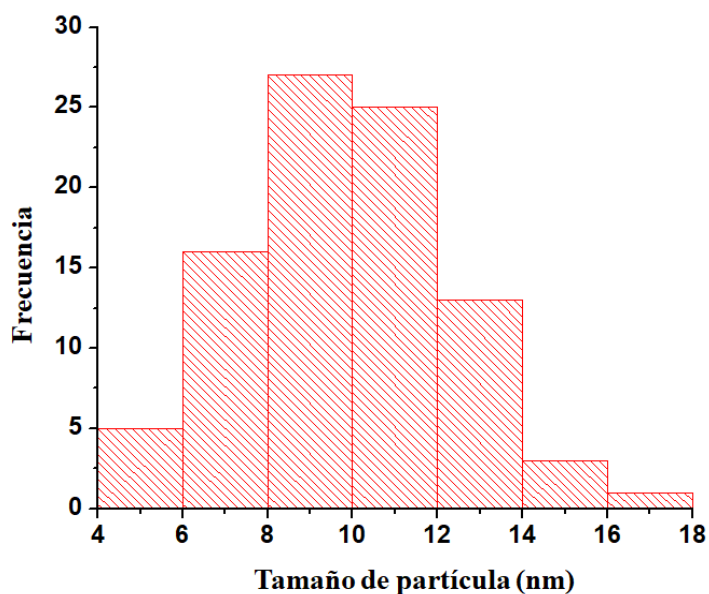


Figura 4.51 Histograma de distribución de partículas para las nanopartículas de paladio.

La Figura 4.52 se muestran diferentes micrografías de alta resolución de las nanopartículas de paladio, donde se observa con mayor detalle la morfología de las nanopartículas, en la cual se aprecia que tienen morfologías semiesféricas (b, d, e, g, k, l), también se observan morfologías cúbicas (h, i, j), al igual que en las figuras a, c, e y f se observan que las nanopartículas con una forma no definida. Se puede observar también en las micrografías que la mayoría de las nanopartículas se encuentran dispersas en el medio, se aprecia que los tamaños de éstas son muy pequeños, con un promedio de tamaño alrededor de 10 nm. Morfologías semiesféricas también fueron obtenidas por Kalaiselvi y col. [51], con un tamaño promedio mayor a las de aquí obtenidas (38 nm) empleando extracto de *Catharanthus roseus*.

En la Figura 4.53 se presentan los espectros de FTIR antes y después de llevar a cabo la síntesis de Nps de paladio, observando los siguientes cambios en las bandas: el número de onda a 3411 cm^{-1} corresponde al grupo funcional -OH, mientras que la banda ubicada en 2927 cm^{-1} indica la presencia del enlace CH de los alcanos. La banda situada a 1729 cm^{-1} representa el grupo funcional C=O, y las bandas 1619 , 1408 , 1275 y 1076 cm^{-1} , corresponden a los siguientes respectivos grupos funcionales: C=C, polifenoles (OH), aromático y alifático -CH, -C=C. Finalmente, las bandas ubicadas en 803 y 622 cm^{-1} se deben a la deformación plana del enlace C-H, que son parte de la

reducción de los iones metálicos, ya que todos presentan una disminución en su intensidad al obtener la síntesis de Nps de paladio [51–55].

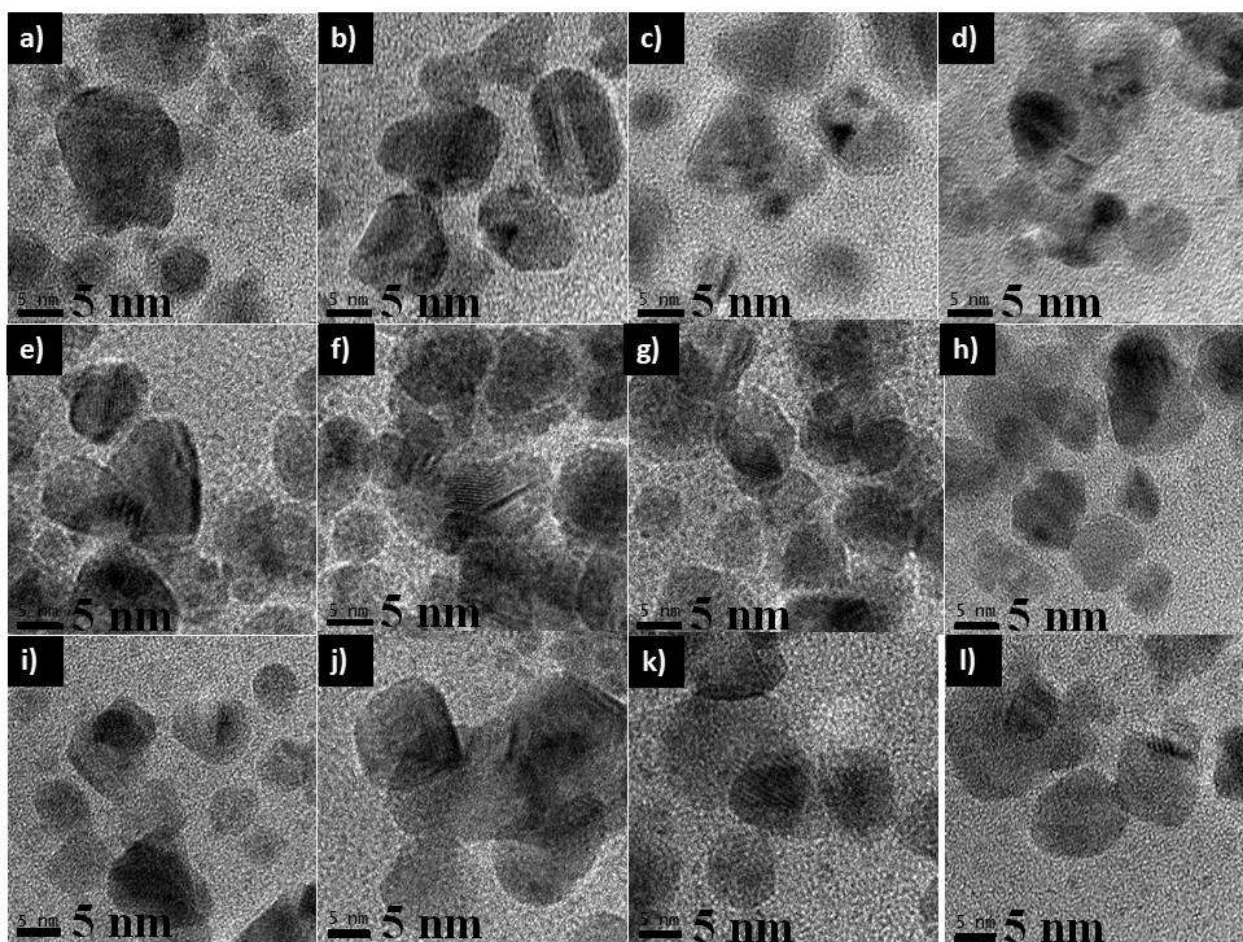


Figura 4.52 Imágenes de campo claro de alta resolución de MET de las diferentes morfologías de las nanopartículas de paladio.

Las bandas que tienden a disminuir en el IR del extracto se puede atribuir los grupos funcionales que están llevando a cabo la reducción de los iones de paladio, para la formación de las nanopartículas, los cuales se encuentran situados en: 3411, 2997, 1729, 1619, 1408, 1257, 1076 y 622 cm^{-1} . Para el caso de las bandas que prevalecen después de la reacción de reducción localizadas en: 2353 y 803 cm^{-1} , se pueden atribuir a los compuestos que están llevando a cabo la estabilización de las nanopartículas.

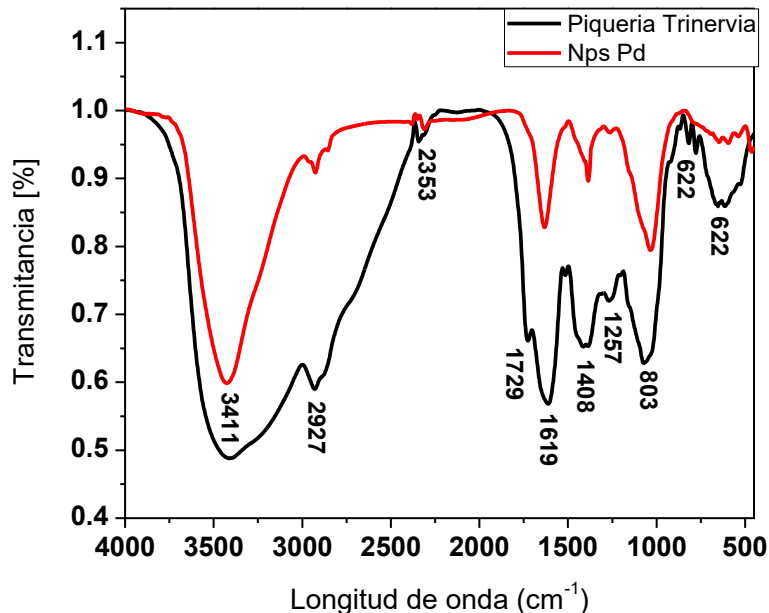


Figura 4.53 Espectros de infrarrojo del extracto de *Piqueria Trinervia* comparada con las síntesis de nanopartículas de paladio.

4.3. Nanopartículas bimetálicas de oro y paladio

Para la formación de las nanopartículas bimetálicas se utilizó como semilla las nanopartículas de oro, empleando una concentración de extracto de 0.03 g/ml (*Zornia thymifolia*) y sal de oro igual a 8 mM, esta solución fue lavada tres veces a 9000 rpm por 30 min. Para la formación de las Nps bimetálicas se utilizó un extracto diferente que correspondió a *Piqueria trinervia* empleado a una concentración de 0.03 g/ml. Durante los experimentos fue variada la concentración de la sal de paladio de 2 a 8 mM. El primer indicativo que se obtuvo de la formación de las nanopartículas bimetálicas fue el cambio de color de la solución, que inicialmente presentaba un color morado (Nps de oro) y cambio a un color café oscuro. La Figura 4.54 inciso a) muestra la solución de las Nps de oro antes de agregar el extracto y el inciso b) corresponde a la solución de las nanopartículas bimetálicas oro-paladio.

Para verificar que realmente se sintetizan las nanopartículas bimetálicas, se analizaron las soluciones a través de la técnica de espectroscopía de UV-vis. Cabe recordar que el paladio no presenta un pico característico de SPR, por lo que se esperaba que mediante la reducción de la sal de paladio en la superficie de las Nps Au el pico correspondiente a este metal tienda a desaparecer.

Para este fin se varió la concentración de la sal precursora de paladio entre 2 a 8 mM para progresivamente observar la desaparición del pico SPR correspondiente a las nanopartículas de oro, lo que indicaría la presencia de una configuración núcleo-coraza.



Figura 4.54 a) Nanopartículas de oro antes de agregar la sal de Pd junto al extracto de *Piqueria trinervia*, b) solución con las Nps bimetálicas.

En la Figura 4.55 se muestran los espectros correspondientes de UV-vis a diferentes condiciones. La curva negra corresponde a la absorbancia de las Nps de Au, que es referente para monitorear el SPR de la formación de las nanopartículas bimetálicas con respecto a la molaridad de la sal de paladio. Se presenta que, al utilizar las molaridades de 2, 3, 4 y 5 aún se nota el pico de absorbancia de las NpsAu indicando que todavía, no se encuentran completamente cubiertas por las nanopartículas de paladio. Al aumentar la molaridad a 6 mM (curva verde olivo) disminuye aún más el pico de SPR indicando una mayor cobertura por parte de la coraza.

La completa desaparición del pico SPR de las Nps de oro se observa en la concentración de 8 mM (curva azul rey), indicando que las Nps de oro han sido totalmente cubiertas por la sal de paladio.

Posteriormente, para conocer la estructura del material se realizó un análisis de DRX para la muestra de concentración 8 mM de paladio. En la Figura 4.56 se presenta el difractograma obtenido, en el cual se observan los picos característicos en los ángulos: 38.11° , 44.29° , 64.57° , 77.57° y 81.72° que fueron indexados respectivamente a los planos (1 1 1), (2 0 0), (3 1 1) y (2 2 2) de la estructura cúbica centrada en las caras *fcc* de oro (JCPDS no. 00-004-0784). También se observan otra serie de picos en los ángulos: 39.56° , 46.25° , 67.08° , 81.48° y 86.32° que son indexados respectivamente a los planos (1 1 1), (2 0 0), (2 2 0), (3 1 1) y (2 2 2) de la estructura cúbica centrada en las caras *fcc* de paladio (JCPDS no. 01-087-0641). En el difractograma también se muestra, la presencia de la sal residual de NaCl como consecuencia del secado de las muestras,

al igual que se trata de un compuesto soluble que es posible eliminar mediante lavados, también es atribuido a los compuestos orgánicos que presenta el extracto.

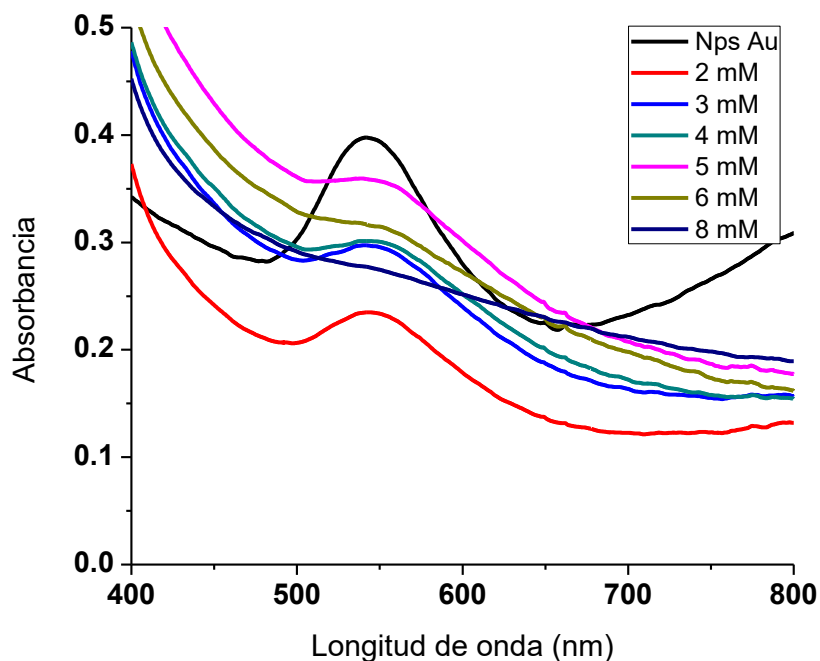


Figura 4.55 Espectros de UV-vis para la síntesis de las nanopartículas bimetálicas, variando la concentración molar de la sal de paladio de 2 a 8 mM.

Los datos del difractograma indican que no se está llevando a cabo una síntesis de nanopartículas bimetálicas de los elementos de oro y paladio, ya que si fuera una de tipo núcleo-coraza, no se presentarían los picos del oro y en caso de ser una aleación no se presentarían los picos de oro y de paladio. Estos resultados difieren con los obtenidos mediante UV-vis, ya que anteriormente se dijo; a medida que se incrementa la sal de paladio el pico correspondiente al plasmón del oro desaparece, por lo que estudios mediante MET fueron efectuados para la aclaración de este fenómeno.

La Figura 4.57 muestra el patrón de difracción de electrones del oro, paladio y el correspondiente a la muestra de las Nps bimetálicas Au-Pd, donde se observa que la indexación del grupo de los anillos, corresponde respectivamente a las estructuras *fcc* de esos metales. Además, se aprecia en las Nps bimetálicas anillos por duplicado en las posiciones angulares muy cercanas, esto indica presencia de las dos estructuras cristalinas difractando (Au y Pd). Como se puede apreciar este último resultado, coincide con el experimento de DRX (Figura IV.56), por lo tanto, estos resultados sugieren la síntesis de una mezcla física de nanopartículas de oro y de paladio.

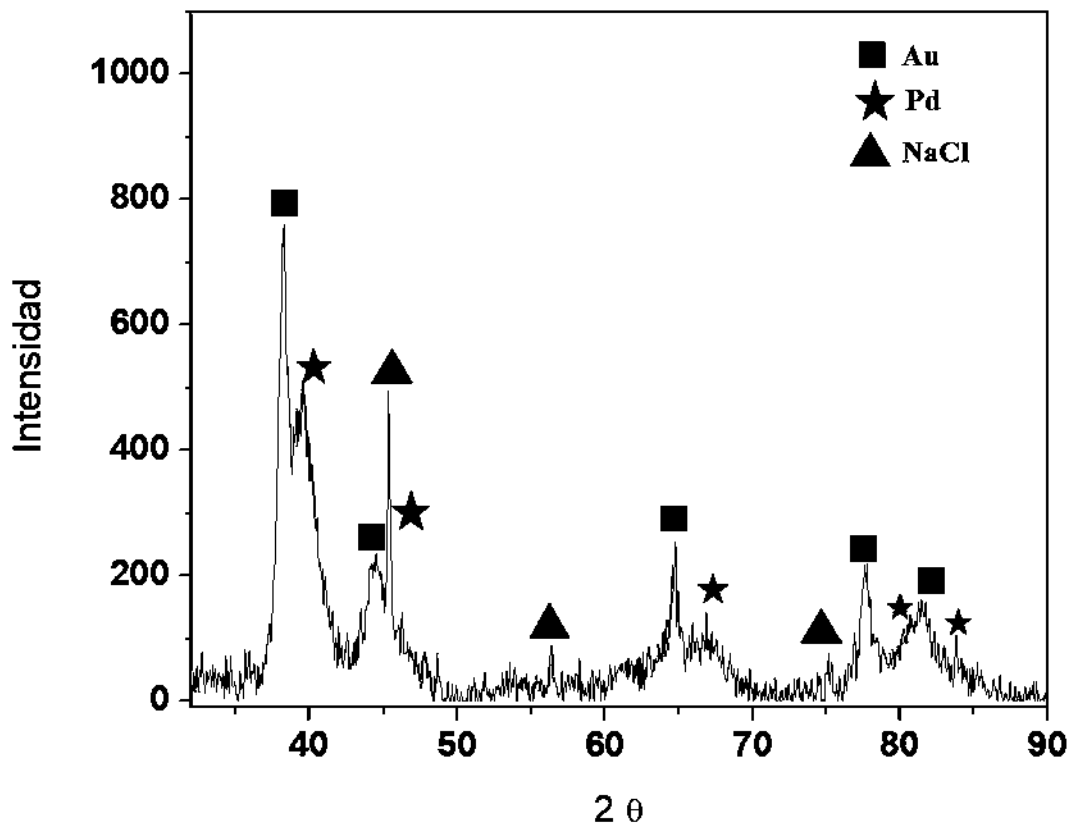


Figura 4.56 Análisis de DRX para las nanopartículas bimetálicas, utilizando una concentración de 8 mM de paladio.

Se debe recordar que las Nps de Au se pretendía actuaran como semillas para una preparación de Nps con configuración núcleo-coraza. Estos resultados, pueden explicarse a partir de tres fenómenos: primero, la reducción de los iones de paladio, prefiere seguir una nucleación homogénea en vez de heterogénea, lo que podría ser siempre y cuando ambos metales no fueran afines termodinámicamente, sin embargo, si lo son (ver anexo No.1). La segunda posibilidad, correspondería a la nucleación heterogénea de los iones de paladio, aunque, siguiendo un desplazamiento galvánico, situación que podría explicarse a partir de los estudios por MET. Finalmente, una tercera posibilidad es que, debido al tamaño menor de las Nps de paladio en comparación al oro, la velocidad de reducción en paladio fue mayor, esto favorece las condiciones de nucleación homogénea de ese metal que, aunado a las lentas velocidades de crecimiento, presentes por la cantidad de sustancias orgánicas contenidas en el extracto, podrían ser influyentes para formar partículas núcleo-coraza.



Figura 4.57 Patrones de difracciones de las diferentes nanopartículas obtenidas de forma separada.

En la Figura 4.58 se muestran micrografías de campo claro de las nanopartículas de Au-Pd, donde se observa en el inciso a), una gran cantidad de Nps distribuidas en la muestra, algunas grandes con una morfología esférica y otras pequeñas semiesférica. En general en el inciso b), las nanopartículas que se observan son de menor tamaño en comparación al inciso a), sin embargo, se observan muy pocas nanopartículas esféricas. En el inciso c), se muestra un acercamiento de las nanopartículas, donde se aprecia que tienen una morfología semiesférica, también se muestra que algunas nanopartículas presentan un color más oscuro que las otras, esto es debido al contraste de masa y diferencia en el número atómico de ambos metales, un contraste más oscuro podría provenir del elemento oro (No. atómico 79) que en comparación al paladio es mayor (No. Atómico 46).

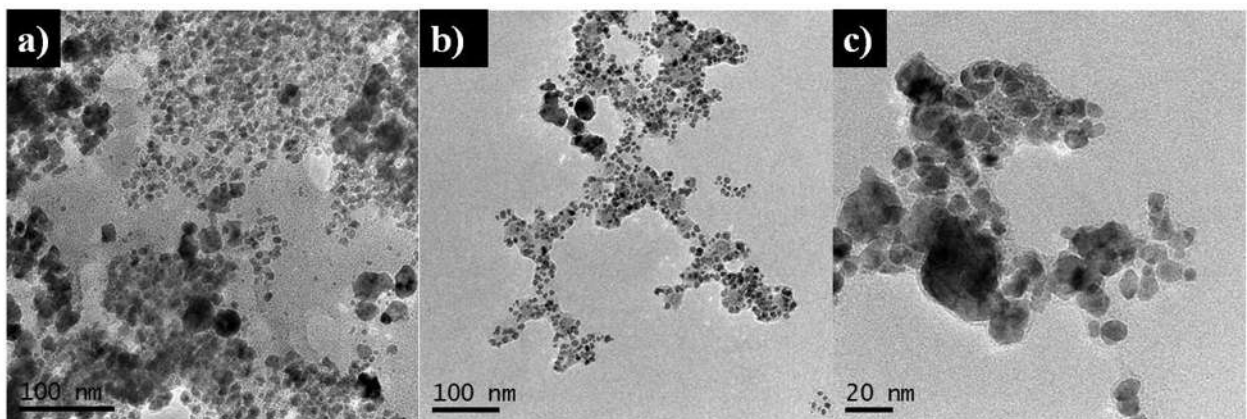


Figura 4.58 Micrografías de MET de nanopartículas bimetalicas de Au-Pd.

En la Figura 4.59 se muestran las micrografías de campo claro de las nanopartículas obtenidas, en las cuales se puede observar su morfología semiesférica. Se aprecia que algunas nanopartículas son

más pequeñas (aproximadamente 10 nm) y se encuentran dispersas en el medio que a juzgar por su tamaño pueden ser de paladio. Por otro lado, las nanopartículas irregulares de un tamaño mayor, podrían tratarse de una posible aleación de oro con paladio, debido que no se muestran las morfologías típicas de la estructura del oro (esféricas, hexagonales y triangulares).

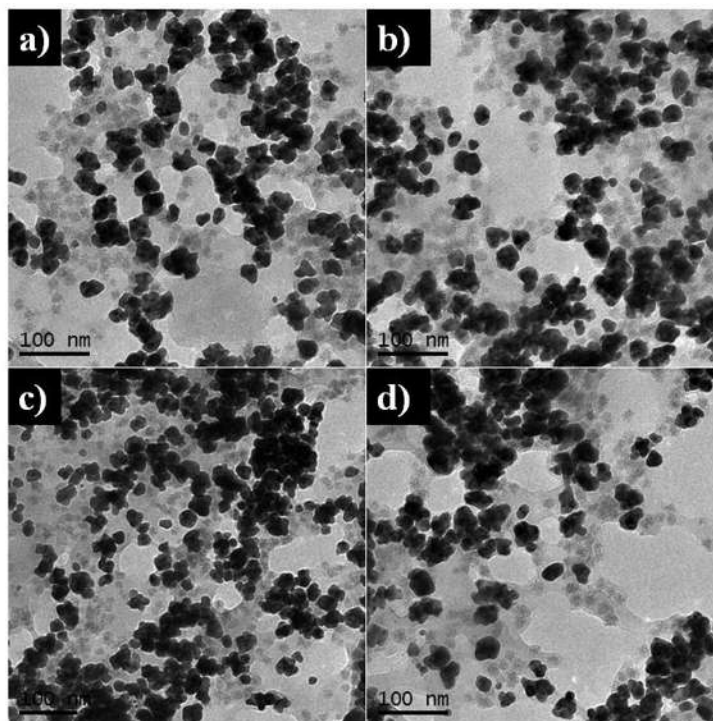


Figura 4.59 Micrografías de MET de varias zonas de las nanopartículas bimetálicas oro-paladio

A estas últimas (Figura 4.59) les corresponde un tamaño promedio de 27 nm. La Figura 4.60 muestra la distribución de tamaños (histograma) de las partículas de tamaño intermedio, de la mayor proporción de las mismas cae en un rango de 25-30 nm, indicando que la formación de nanopartículas en los extremos de la gráfica (<15 y >40nm) puede ser eliminadas con un control mayor de alguna de las condiciones que se manejan. Srisombat y Col. [56] obtuvieron nanopartículas núcleo-coraza Au/Pd, donde obtuvieron una distribución de tamaño de partícula de 29 nm al utilizar una relación volumétrica 2:1 de la sal de Au: Pd.

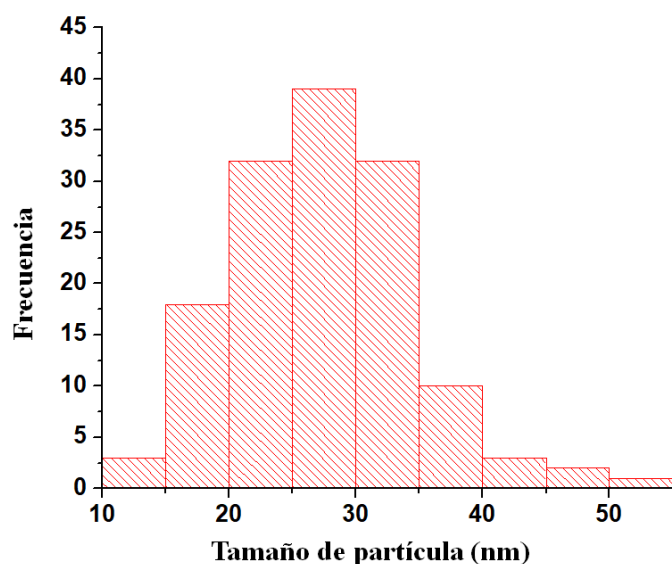


Figura 4.60 Histograma de tamaño de partículas bimetalicas utilizando una concentración de 14 mM de sal de Pd obtenidas de las imágenes de MET.

En la Figura 4.61 se muestran otras micrografías de la misma muestra. En esta zona se observa también las nanopartículas semiesféricas, la diferencia de esta zona es que se muestra mayor cantidad de nanopartículas más pequeñas en el fondo, entre las nanopartículas grandes, estas pueden ser de paladio en su composición, debido al menor tamaño que presentan, también se observan nanopartículas con diferente contraste de color indicando la presencia de ambos elementos (Au y Pd) que están componiendo las nanopartículas.

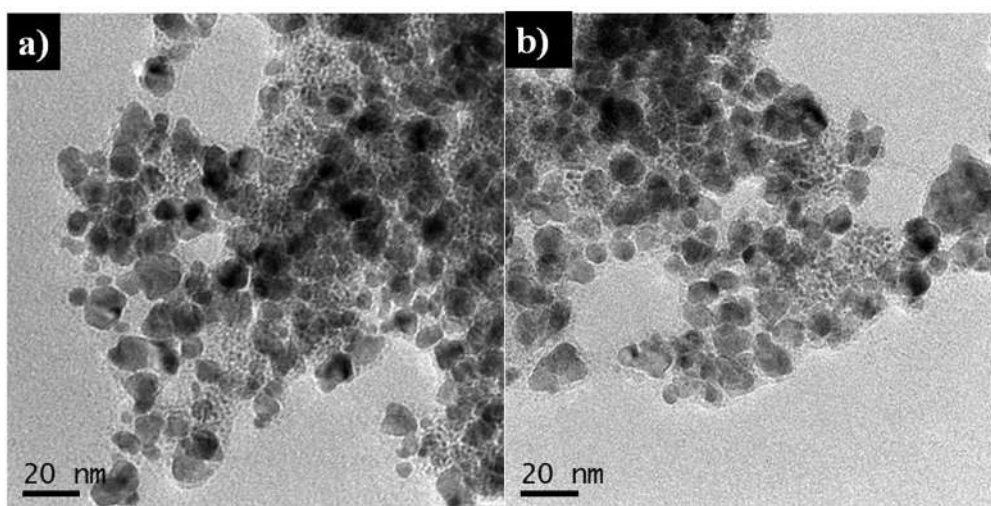


Figura 4.61 Micrografías de campo claro en MET de las nanopartículas bimetalicas Au-Pd.

En la Figura 4.62 se presentan imágenes de MET en alta resolución (b y c), amplificadas de zonas pertenecientes a la imagen del inciso a), donde se observa a partir de ésta síntesis ecológica con mayor detalle la estructura de las nanopartículas obtenidas. En el inciso b) se muestra la distancia interplanar de una de las zonas más oscuras dentro de la partícula, la cual arroja una distancia interplanar de 2.35 Å que corresponde al plano cristalino (1 1 1) de la estructura *fcc* del oro. En el inciso c), se observa otra distancia interplanar de la zona más clara de la partícula, que indica una distancia interplanar de 2.28 Å que corresponde al plano cristalino (1 1 1) de la estructura *fcc* del paladio.

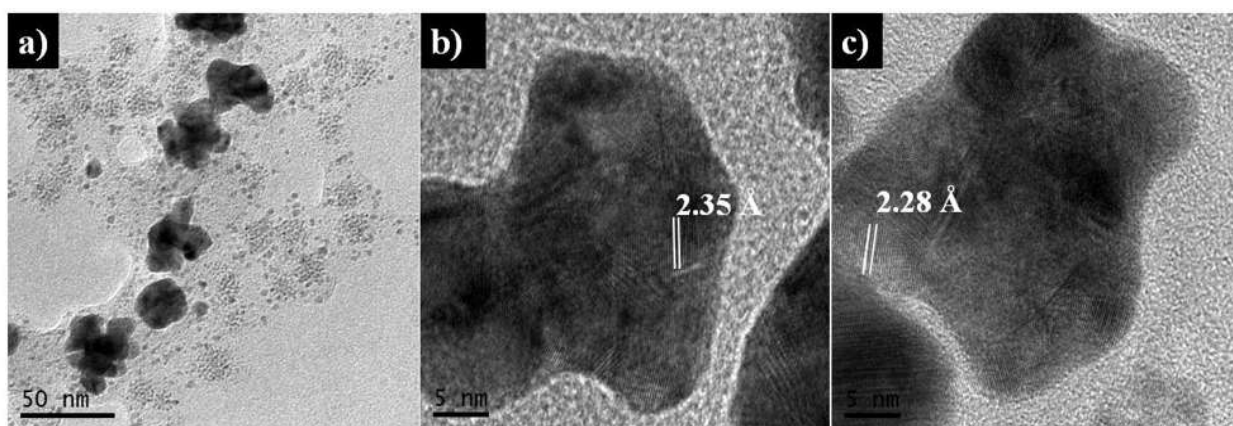


Figura 4.62 a) Micrografía de campo claro de las Nps de Au-Pd, b) Imagen de campo claro en alta resolución con el plano de oro y b) paladio

De la misma forma otras partículas medidas arrojaron los mismos datos, con la zona clara con una distancia interplanar 2.28 Å que corresponde del material de paladio y la zona más oscura teniendo una distancia de 2.35 Å que corresponde al oro. En la Figura 4.63 se pueden ver otras figuras donde se presenta este fenómeno. Estos resultados sugieren la formación de partículas unidas por difusión y compuestas de oro y paladio, dado que la cantidad de paladio reducida fue aproximadamente el doble de la empleada para las nanopartículas de oro, la cantidad de partículas reducidas rebasó la de oro, recubriendo la mayor parte de su superficie aunque no de una forma ordenada, este comportamiento explica por qué la desaparición del pico del plasmón correspondiente al oro en la Figura 4.55.

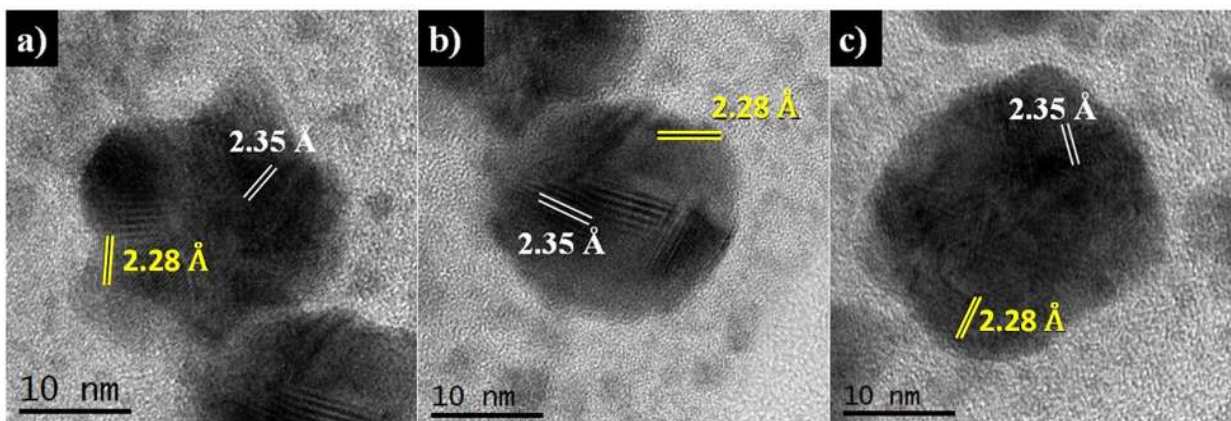


Figura 4.63 Imágenes de alta resolución en MET de las nanopartículas de Au-Pd

También se tiene que en la muestra debido a la sobre saturación de la sal de paladio se formaron nanopartículas de paladio dispersas en el medio. En la Figura 4.64 se muestran las micrografías de campo claro de MET, de las zonas donde se observan nanopartículas muy pequeñas de aproximadamente de 2-4 nm. Se pueden apreciar en estas imágenes los planos cristalográficos que cuentan con una distancia interplanar de 2.28 Å, que corresponde a los planos (1 1 1) de la estructura *fcc* del paladio. Lo que indica que hubo una nucleación homogénea de las partículas de paladio debido a la alta concentración empleada en la reacción causando poco recubrimiento de las nanopartículas de oro por la sal de paladio, formando una coraza muy irregular de Pd. Esto es debido a la rápida nucleación que se llevó en la reacción, no permitiendo que los iones de Pd, se depositaran en la superficie y llevar a cabo el crecimiento paulatino en la superficie.

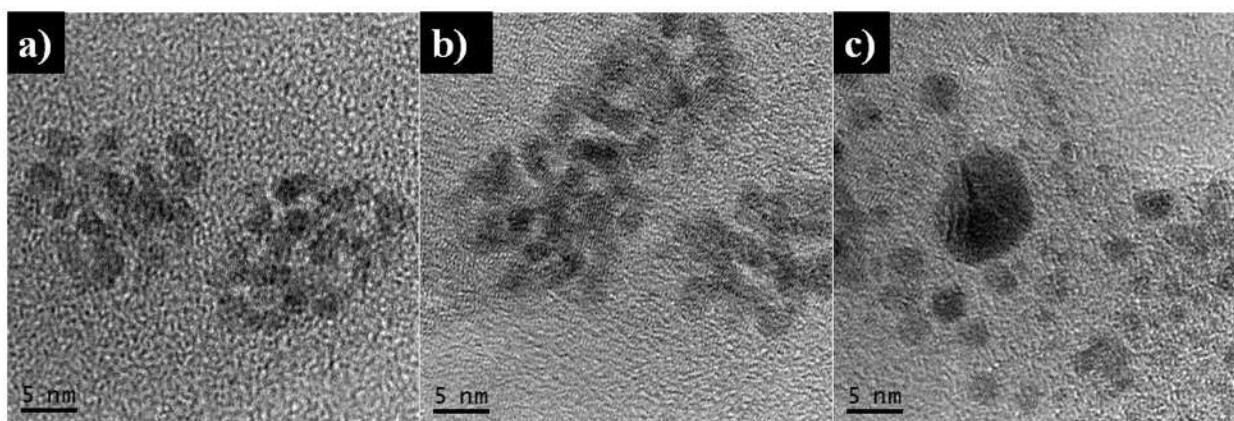


Figura 4.64 Imágenes de alta resolución de las nanopartículas de paladio

Utilizando la técnica HAADF (High Angle Anular Dark Field), para tener un mejor panorama de la formación de las nanopartículas bimetalicas. En la Figura 4.65 se observa que las nanopartículas bimetalicas están dispersas en la muestra (a), al hacer un acercamiento, se observa la diferencia de

contraste de color con la muestra, donde las partes más iluminadas se atribuyen a las Nps compuestas de Au, las nanopartículas que están menos iluminadas, están compuestas por Pd, esto es debido a la diferencia de número atómico que tiene cada elemento, indicando que algunas Nps fueron cubiertas por el Pd, pero en su mayor parte hay más cantidad de Nps de Pd formadas alrededor de toda la muestra.

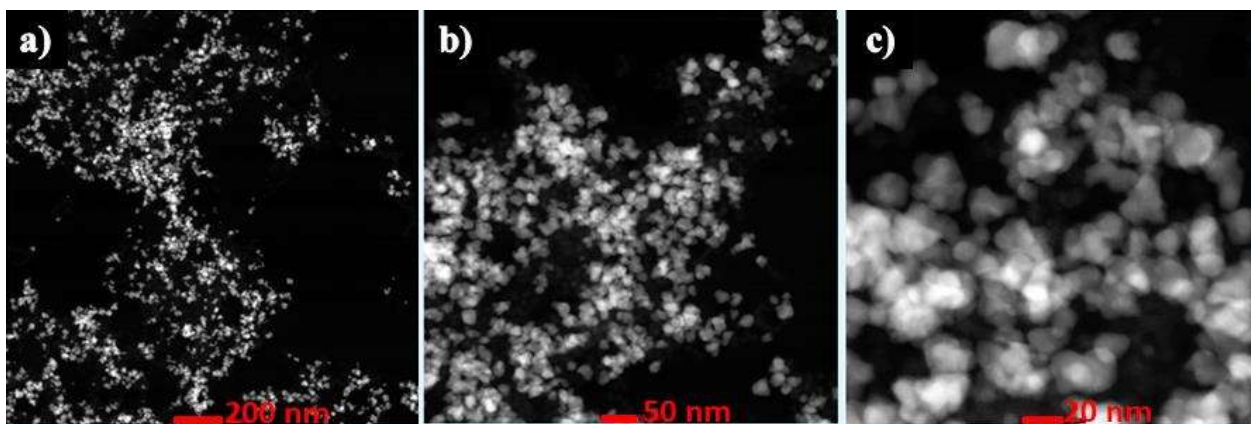


Figura 4.65 Imágenes de HAADF de las nanopartículas bimetálicas de oro-paladio

Posteriormente, se realizó un análisis de FTIR para determinar que grupos funcionales están llevando a cabo la reducción de los iones de Au y Pd, para la formación de las nanopartículas bimetálicas. En la Figura 4.66 se muestra los espectros de ambas plantas (*Zornia thymifolia* y *Piqueria trinervia*) antes de llevar a cabo la reducción de las nanopartículas y el espectro de las nanopartículas ya obtenidas. La señal de número de onda a 2927 cm^{-1} indica la presencia del enlace CH de los alcanos, la banda a 1609 cm^{-1} se debe al estiramiento asimétrico característico del grupo carbonilo, las bandas en 1256 y 1075 cm^{-1} indican la presencia de estiramiento C-O de alcoholes, ácidos carboxílicos, grupos éster y éter, para el caso de la banda a 652 cm^{-1} corresponde a la flexión C-H de los alquinos [57-59].

La reacción de reducción se les atribuye a las bandas que se encuentran en: 2927 , 1256 , 1075 y 652 cm^{-1} que son las que desaparecen después de llevar a cabo la reducción de las nanopartículas bimetálicas, para el caso de los agentes que están llevando a cabo la estabilización de las partículas son las que se encuentran en las bandas 3420 , 2330 y 843 cm^{-1} , debido a que son las bandas que no presentaron ninguna disminución en su transmitancia.

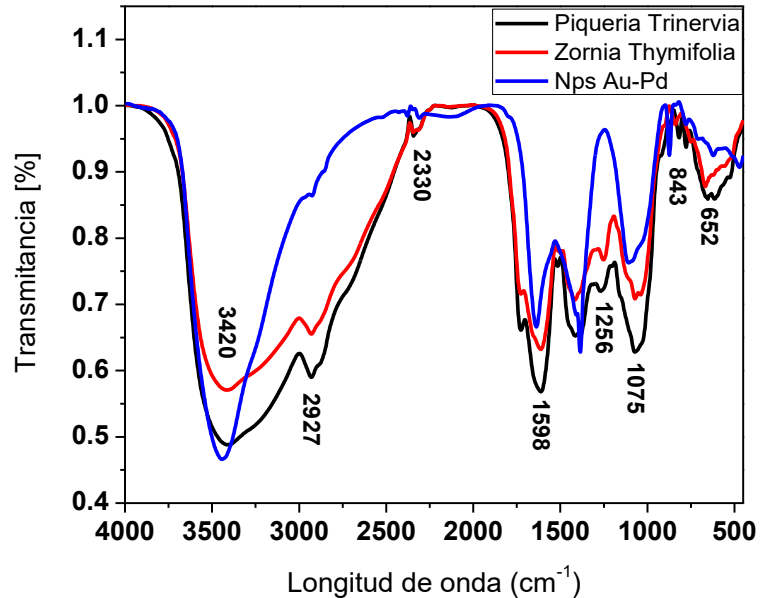


Figura 4.66 Espectros de infrarrojo del extracto de *Piqueria Trinervia* y *Zornia Thymifolia* comparada con las síntesis de nanopartículas bimetálicas de oro-paladio.

4.4. Degradación de colorantes

Para analizar la actividad catalítica de las nanopartículas obtenidas, se pusieron a prueba con los colorantes de azul de metileno y violeta de genciana, utilizando un volumen constante de 2.5 ml para cada uno de los colorantes, la degradación se monitorio mediante UV-vis, a continuación, se presentan los resultados obtenidos para cada uno de los colorantes.

4.4.1. Actividad catalítica de Nps de Au contra la degradación de azul de metileno

Se utilizó una concentración inicial del colorante de 3.159 mg/L, y 1 mL de la solución de las nanopartículas a 8 mM de la sal precursora. El pico característico del colorante se encuentra ubicado a 660 nm. En la Figura 4.67 se muestra los espectros de UV-vis de la degradación del colorante en diferentes intervalos de tiempo, la curva magenta es el espectro del colorante de azul de metileno antes de colocar la solución de las nanopartículas de oro, después de 30 min de agregadas las Nps (curva negra), se observó una disminución de la intensidad del colorante, siendo un 40% aproximadamente de degradación, a 60 min de reacción se observa otra disminución de la intensidad (curva roja), sin embargo, una disminución más prolongada se obtiene después de 90

min de reacción (curva cyan). Al cabo de 2 h, la solución no mostró un cambio notorio en la disminución de la intensidad del colorante, indicando poca o nula subsiguiente degradación.

Para determinar el porcentaje de degradación del colorante se determinó mediante la ecuación (2):

Utilizando una concentración inicial del colorante a 3.159 mg/L y la concentración del colorante a un determinado tiempo. Para este caso, se registró un valor después de 4 h siendo de 0.777 mg/L de concentración del colorante, para obtener un porcentaje de degradación de 75.40%.

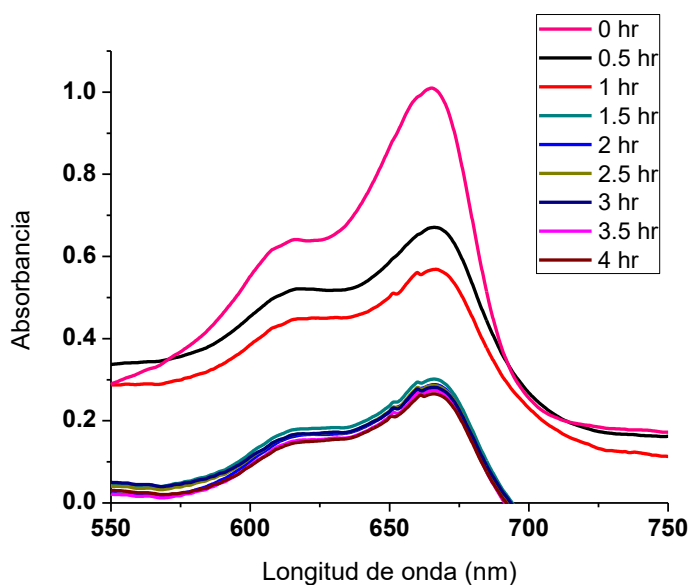


Figura 4.67 Espectros de UV-vis de la degradación del colorante de azul de metileno con nanopartículas de oro a diferentes tiempos.

4.4.2. Actividad catalítica de Nps de Pd contra la degradación de azul de metileno

Para las nanopartículas de paladio se utilizó una concentración de 8 mM de la sal precursora de paladio, para esta degradación también se mostró buena actividad catalítica en la degradación del colorante azul de metileno, se utilizó una concentración del colorante a 3.159 mg/L y se monitorio a través de UV-vis por un periodo de 4 h. En la Figura 4.68 se muestra los diferentes espectros obtenidos durante la reacción. La curva negra es la que corresponde al colorante antes de agregar la solución de las nanopartículas de paladio, después de 30 min se aprecia una disminución del pico característico del colorante (curva roja), después de 60 minutos, la solución presenta otra

disminución de la intensidad (curva azul rey), a los 90 min se observa una disminución notable y casi final en el grado de degradación, ya que después de este tiempo muy poca disminución del pico hasta llegar a las 4 h se manifiesta, siendo el máximo ubicado en una absorbancia de 0.236 (curva rosa), a esta absorbancia se obtiene una concentración final del colorante de 0.6818 mg/L.

Para medir el porcentaje de degradación que se obtuvo a través de las nanopartículas de paladio se vuelve a utilizar la ecuación 1, utilizando la concentración inicial de 3.159 mg/L y una concentración después de 4 h de 0.6818 mg/L, encontrando un porcentaje de degradación de 78.41%.

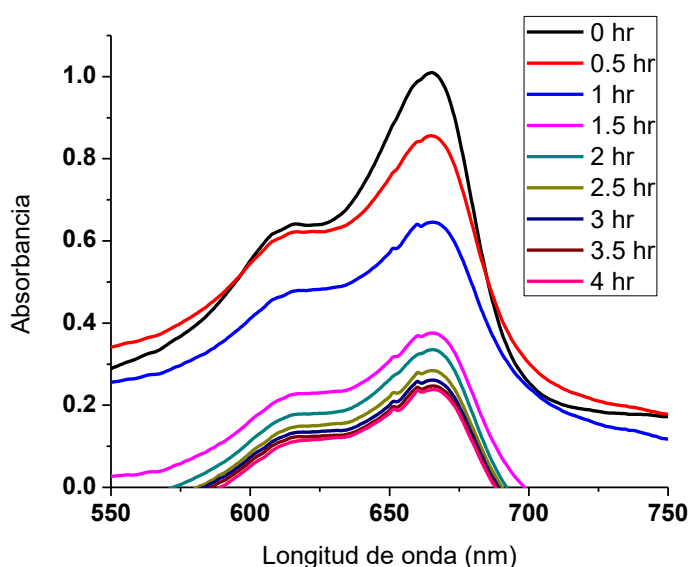


Figura 4.68 Espectros de UV-vis de la degradación del colorante de azul de metileno con nanopartículas de paladio a diferentes tiempos.

Comparando los resultados de oro y paladio indica un porcentaje de degradación de 75.4% y 78.41%, respectivamente, sin embargo, el paladio presenta los mejores resultados, debido a que hay una mayor actividad catalítica para este material. Para el caso de las nanopartículas de paladio son 23 nm más pequeñas en comparación a las nanopartículas de oro (35 nm), esto aumenta la actividad catalítica, debido a que hay mayor área superficial actuando en la solución del colorante.

4.4.3. Actividad catalítica de Nps de Au-Pd contra la degradación de azul de metileno

Otro experimento que se llevó a cabo fue la degradación del colorante de azul de metileno utilizando la solución con nanopartículas de Au-Pd. En la Figura 4.69 se muestra los espectros de UV-vis obtenidos durante 4 h de estar monitoreando la reacción. La curva negra indica el colorante

antes de agregar las nanopartículas; después de 30 min de agregar las nanopartículas se observa una disminución del pico de absorbancia (curva roja), la disminución de la intensidad del colorante se observa drásticamente hasta el tiempo de 90 min (curva cyan), posteriormente, la disminución de la intensidad es paulatina en comparación a los tiempos anteriores. En un periodo de tiempo de 4 h (curva magenta) se obtiene una absorbancia final de 0.21627, indicando una concentración final de 0.6159 mg/L. Siendo el porcentaje de degradación igual a 80.50%.

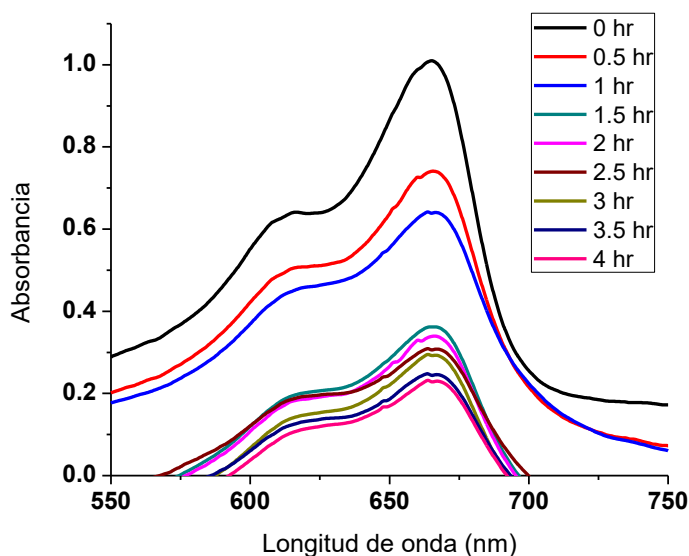


Figura 4.69 Espectros de UV-vis de la degradación del colorante de azul de metileno con nanopartículas de Au-Pd a diferentes tiempos.

En la Tabla 4.1 se resumen los resultados de las nanopartículas utilizadas para la degradación del colorante de azul de metileno con una concentración inicial de 3.159 mg/L en un periodo de 4 h después que se agregaron las nanopartículas, también se presenta la absorbancia que se obtuvo en este tiempo y la concentración final.

Tabla 4.1 Degradación del colorante azul de metileno con las diferentes nanopartículas obtenidas en un tiempo de 4 h.

Nps	Absorbancia	Concentración (mg/L)	% de degradación
Oro	0.2651	0.7770	75.40
Paladio	0.2362	0.6818	78.41
Oro-Paladio	0.2162	0.6159	80.50

Como se observa en la Tabla 4.1 hubo una mayor degradación del colorante utilizando las nanopartículas bimetálicas Au-Pd, en comparación a ambos materiales por separado, esto es debido a que hay mayor cantidad de Nps de paladio, al igual que la solución cuenta con estructuras de núcleo-coraza, a portando una mayor cantidad de área superficial de paladio que entra en contacto con la solución del colorante, cabe mencionar que las nanopartículas no tuvieron ayuda de ningún agente externo para llevar a cabo el proceso de degradación de los colorantes.

4.4.4. Actividad catalítica de Nps de Au utilizando la degradación de violeta de genciana

Otro colorante que se puso a prueba con las nanopartículas fue el violeta de genciana o también conocido como violeta cristal, se utilizó una concentración inicial del colorante de 6.8 mg/L, y una concentración de las nanopartículas a 8 mM de la sal precursora. El pico característico del colorante se encuentra ubicado a 590 nm. En la Figura 4.70 se muestran los espectros de UV-vis obtenidos a diferentes tiempos de la reacción con el colorante y las nanopartículas de oro. La curva negra muestra el espectro del colorante antes de agregar las nanopartículas, después de 30 minutos de agregar las nanopartículas se ve una pequeña disminución del pico característico del colorante (curva roja), una posterior disminución se presenta más notable al haber transcurrido 60 min de degradación (curva cyan), posteriormente, para los tiempos 90 y 120 min, no existe un cambio notorio de la disminución de la intensidad del colorante (curva azul rey y magenta respectivamente), indicando en este tiempo, poca actividad catalítica, sin embargo, a los 150 min de reacción, se observa de nuevo una disminución considerable del pico del colorante (curva verde olivo), este mismo fenómeno se aprecia entre el transcurso de 180 y 210 min (curva azul marino y guinda respectivamente). Finalmente, a las 4 h de reacción el pico del colorante no disminuye más (curva rosa). A este tiempo se obtiene una absorbancia de 0.24, indicando que el colorante se encuentra a una concentración de 1.6724 mg/L. Utilizando la ecuación 1, se determina el porcentaje de degradación del violeta de genciana con nanopartículas de oro dando un valor de 75.40%.

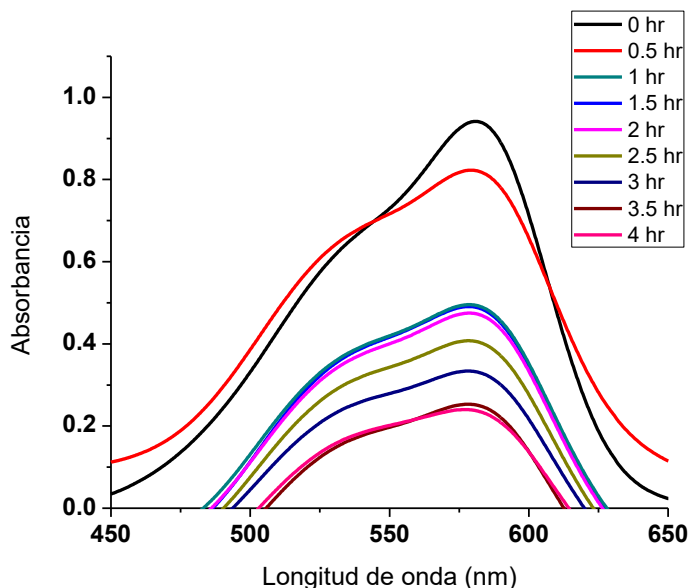


Figura 4.70 Espectros de UV-vis de la degradación del colorante violeta de genciana con nanopartículas de oro a diferentes tiempos.

4.4.5. Actividad catalítica de Nps de Pd en violeta de genciana

Para las nanopartículas de paladio se utilizó una concentración de 8 mM de la sal precursora de paladio, para una concentración de colorante igual a 6.8 mg/L y se monitorio a través de UV-vis por un periodo de 4 h. En la Figura 4.71 se muestra los diferentes espectros obtenidos durante la reacción. La curva negra es la que corresponde al colorante antes de agregar la solución de las nanopartículas de paladio, después de 30 min se aprecia una disminución del pico del colorante (curva roja). Al cabo de 60 min, la solución presenta otra disminución muy notable de la intensidad (curva azul rey), mientras que a los 90 min se observa una pequeña disminución (curva cyan), posterior a este tiempo se presentó poca disminución del pico hasta llegar a las 4 h, siendo el máximo ubicado en una absorbancia de 0.38 (curva guinda), en donde se obtiene una concentración final del colorante de 2.9441 mg/L. El porcentaje de degradación obtenido a través de las nanopartículas de paladio fue de 56.69%.

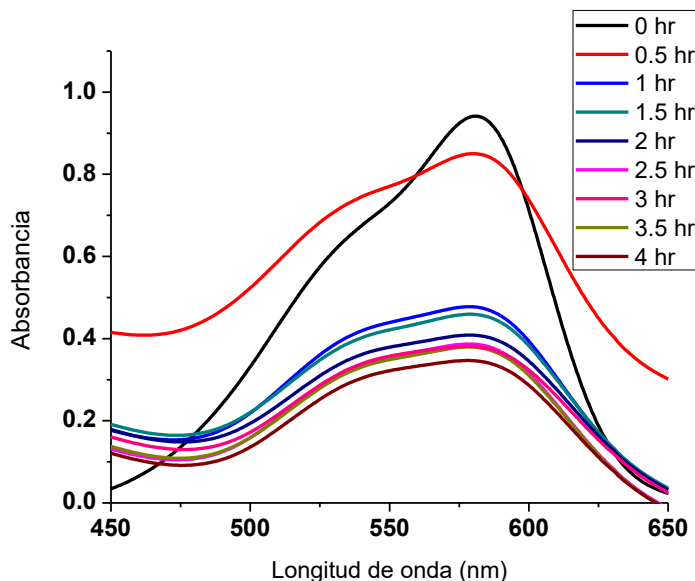


Figura 4.71 Espectros de UV-vis de la degradación del colorante violeta de genciana con nanopartículas de paladio a diferentes tiempos.

Tanto las nanopartículas de oro y de paladio degradaron el colorante, sin embargo, degradó en menor cantidad las partículas de paladio, ya que las de oro degradaron un 18.71% más que las de paladio.

4.4.6. Actividad catalítica de las Nps Au-Pd en violeta de genciana

Para observar la actividad catalítica utilizando las Nps bimetálicas se realizó el experimento, utilizando una concentración del colorante a 6.8 mg/L y se monitoreó a través de UV-vis por un periodo de 4 h. En la Figura 4.72 se muestran los espectros obtenidos durante el tiempo de reacción, la curva negra muestra el espectro característico del colorante antes de agregar la solución con las nanopartículas. Después de 30 min se nota una pequeña disminución del pico (curva roja), sin embargo, un decaimiento del pico se aprecia mejor después de 60 min de haber transcurrido la reacción de degradación (curva azul rey). Se observa que al pasar este tiempo la disminución de la intensidad es muy lenta, en comparación a los tiempos anteriores, este fenómeno se observa hasta los 210 min. Finalmente, a las 4 h de haber transcurrido la reacción se presenta de nuevo un decaimiento notorio en el pico del colorante (curva rosa), obteniéndose una absorbancia de 0.21, que indica una concentración final de 1.5135 mg/L, correspondiendo a un porcentaje de degradación igual a 77.74%.

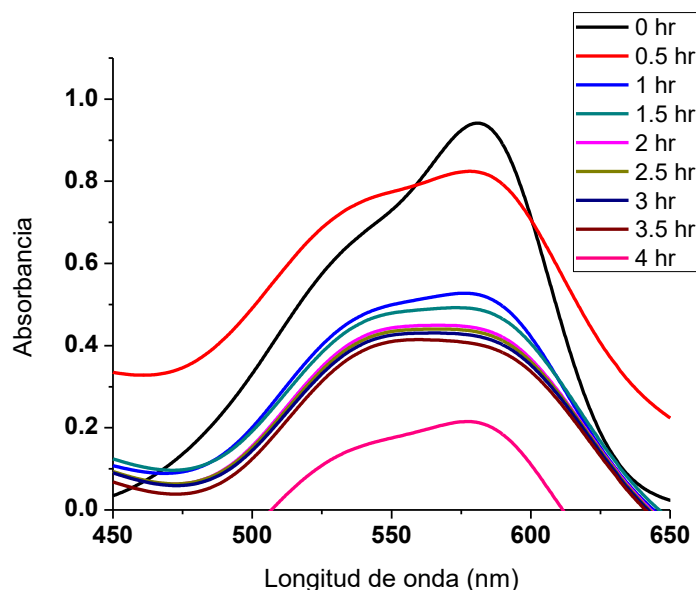


Figura 4.72 Espectros de UV-vis de la degradación del colorante violeta de genciana con nanopartículas de oro-paladio a diferentes tiempos.

En la Tabla 4.2 se resumen los resultados de las nanopartículas utilizadas para la degradación del colorante violeta de genciana empleando una concentración inicial de 6.8 mg/L, por un periodo de 4 h de reacción de degradación, también se presenta la absorbancia que se obtuvo en este tiempo y la concentración final.

Tabla 4.2 Degradación del colorante violeta de genciana con las diferentes nanopartículas obtenidas en un tiempo de 4 h.

Nps	Absorbancia	Concentración (mg/L)	% de degradación
Oro	0.24	1.67	75.40
Paladio	0.38	2.95	56.69
Oro-Paladio	0.21	0.21	77.74

Como se observa de la tabla anterior, una mayor degradación del colorante se obtuvo utilizando las nanopartículas bimetálicas Au-Pd, esto debido que el área superficial que está en contacto con la solución del colorante son las de Paladio, también hay que recordar, que al momento de llevar a cabo la síntesis de las nanopartículas bimetálicas, se obtuvieron Nps de paladio alrededor de los 5 nm, esto contribuye que se efectuó una degradación más efectiva debido al tamaño que presentan estas, al igual que a estos tamaños las nanopartículas potencializan sus propiedades.

4.5. Resumen de resultados

En este trabajo de tesis se llevó a cabo la síntesis de nanopartículas de Au, Pd y Au-Pd mediante los extractos de *Zornia thymifolia* y *Piqueria trinervia*, que fueron utilizados como agentes reductores y estabilizadores, estas nanopartículas fueron caracterizadas por medio de microscopía de UV-vis, MEB, MET, EDS, DRX y FTIR, obteniendo los siguientes resultados:

4.5.1. Nanopartículas de Au

En la Tabla 4.3 se muestran las condiciones que se utilizaron al momento de variar la relación volumétrica y que tamaño promedio se obtuvo de las nanopartículas para cada caso. Obteniendo una homogeneidad en la morfología de las nanopartículas con la relación 4:1.

Tabla 4.3 Resultados obtenidos variando la relación volumétrica (extracto:sal), con una concentración de extracto a 0.03 g/ml y 10 mM de sal de oro.

Relación volumétrica (extracto:sal)	Tamaño promedio de Nps (nm)
2:1	72 ± 16.4
3:1	96 ± 20.0
4:1	52 ± 11.0
5:1	67 ± 14.1

La siguiente variable que se analizó para la síntesis fue la concentración del extracto, utilizando una relación volumétrica de 4:1 (extracto:sal), con una concentración de sal de oro a 10 mM. En la Tabla 4.4 se muestra el tamaño obtenido para cada uno de las concentraciones utilizadas. Para esta serie de resultados, el más favorable fue con una concentración de 0.03 g/ml, ya que a esta concentración se obtuvieron un mayor número de partículas, al igual que más homogéneas.

Otra variable que se analizó fue la concentración de la sal precursora, utilizando una relación volumétrica de 4:1 (extracto:sal) y una concentración de 0.03 g/ml de extracto, se obtuvieron los siguientes resultados que se muestran en la

Tabla 4.5 Para estos experimentos se obtuvo que, a 8 mM, las nanopartículas se encontraban en mayor cantidad, al igual que su tamaño fue más homogéneo en comparación a experimentos anteriores, esto debido a que ya no aparecían en mayor cantidad las láminas hexagonales de oro.

Tabla 4.4 Resultados obtenidos variando la concentración del extracto, utilizando una relación volumétrica 4:1, con una concentración de 10 mM de sal de oro.

Concentración del extracto (g/ml)	Tamaño promedio de Nps (nm)
0.02	62 ± 16.1
0.03	52 ± 11.0
0.04	65 ± 12.4
0.05	57 ± 8.5
0.07	72 ± 9.8

Tabla 4.5 Resultados obtenidos variando la concentración de la sal precursora, utilizando una relación volumétrica 4:1, con una concentración de extracto a 0.03 g/ml.

Concentración de la sal de oro (mM)	Tamaño promedio de Nps (nm)
8	82 ± 9.8
14	74 ± 10.9

Las condiciones más óptimas que se encontraron para la síntesis de nanopartículas de oro, utilizando el extracto de la planta de *Zornia Thymifolia*, como agente reductor y estabilizante, fueron: una relación volumétrica 4:1 (extracto:sal), una concentración del extracto a 0.03 g/ml y 8 mM de sal precursora de oro. Observando que a estas condiciones se encuentra una mayor cantidad de nanopartículas con una morfología esférica y una distribución de tamaño más homogénea, en comparación de las otras condiciones.

Posteriormente esta muestra fue analizada en DRX, obteniendo los planos: (1 1 1), (2 0 0), (3 1 1) y (2 2 2) de la estructura cúbica centrada en las caras (*fcc*) de oro, utilizando la fórmula de Debye-Scherrer se calculó el tamaño con un resultado de 16.30 nm. Posteriormente se analizó esta muestra en MET, obteniendo que con ayuda de SAED, el patrón donde se observa la naturaleza policristalina de la muestra y confirmando los planos cristalinos de la estructura *fcc* del oro, confirmando lo obtenido en el patrón de DRX. Finalmente se utilizó la técnica de caracterización de FTIR, para obtener información referente a los grupos funcionales que componen el extracto de *Zornia Thymifolia* y cuales están llevando a cabo la reducción de los iones de oro, obteniendo reducción de la señal de número de onda a 3415 cm⁻¹ corresponde al grupo funcional -OH, otra

banda se ubica en 2930 cm^{-1} que indica la presencia del enlace C-H de los alcanos, la banda a 1726 cm^{-1} representa el grupo funcional C=O, y las bandas 1611 , 1414 , 1269 y 615 cm^{-1} , corresponden a los grupos funciones C=C, N=O, C-N, C-Br, respectivamente, que son parte de la reducción de los iones metálicos.

La última variable que se analizó con las nanopartículas de oro, fue la presencia de la agitación magnética, se utilizó de variables 200, 600 y 1000 rpm, donde a 200 y 1000 rpm, hubo decaimiento de la intensidad del pico de plasmón, para el caso de 600 rpm, se obtuvo la misma intensidad del pico de plasmón, comparado cuando no se utiliza agitación magnética, sin embargo, el cambio que se observó es la distribución de tamaño de las nanopartículas de 600 rpm, se obtiene un promedio de 46 nm y las nanopartículas sin presencia de agitación magnética su promedio de 82 nm, siendo que la agitación afecta en el tamaño de las nanopartículas, sin embargo, se muestra la misma cantidad de ellas al igual que presentan la misma morfología, sin presencia casi nula de las láminas hexagonales.

Un atributo que arrojó la síntesis de nanopartículas de oro, fue la estabilización que presentó el extracto, ya que la muestra con las condiciones óptimas fue analizada posteriormente después de 4 y 8 meses que se llevó a cabo la síntesis, presentando buena estabilidad las nanopartículas en ese tiempo al igual que seguían conservando su misma morfología.

4.5.2. Nanopartículas de Pd

Para el caso de las nanopartículas de paladio se empleó como agente reductor y estabilizante el extracto de la planta de *Piqueria trinervia*, esto debido a la falta de agente reductor de la planta de *Zornia Thymifolia*, ya que no fue suficiente para poder llevar a cabo la síntesis con la sal de paladio.

Para esta síntesis se utilizó una relación volumétrica 1:1 y una concentración de 8 mM de sal de paladio. La primera variable a analizar, fue la concentración del extracto. Se utilizó, 0.02 a 0.04 g/ml, donde se obtuvo que a partir de 0.03 g/ml, empieza a ver la formación de las Nps de paladio, para esta variable se tiene que, a mayor cantidad de extracto, mayor cantidad de nanopartículas, debido a que hay mayor cantidad de agentes reductores presentes para realizar efectivamente la reducción de los iones de paladio.

Dejando la concentración del extracto a 0.03 g/ml, se varió la concentración de la sal precursora de 4, 6 y 8 mM, lo que indica, que, al ir aumentando la sal precursora, un ligero incremento se obtiene

de nanopartículas para estas condiciones, sin embargo, a 8 mM, todavía es visible la presencia del pico del paladio de la sal, lo que manifiesta que todavía no se reduce totalmente la sal precursora, para el caso de 6 mM, el pico desaparece completamente, indicando que a esta concentración es reducida la mayor parte de la sal precursora.

Se tomó la concentración de 8 mM, debido a que presenta mayor cantidad de nanopartículas formadas en la solución. Otra variable que se observó para estas condiciones fue la presencia de la agitación magnética, arrojando como resultado que se presenta mayor cantidad de nanopartículas al utilizar la agitación a 600 rpm, siendo así que las condiciones óptimas para la síntesis de las nanopartículas de paladio mediante el extracto de *Piqueria Trinervia* son: una concentración de extracto a 0.03 g/ml, una concentración de 8 mM de sal precursora de paladio y utilizando una agitación magnética de 600 rpm.

Posteriormente esta muestra fue caracterizada mediante DRX, obteniendo los planos (1 1 1), (2 0 0), (2 2 0), (3 1 1) y (2 2 2) de la estructura cúbica centrada en las caras (*fcc*) correspondiente al paladio sólido. También se obtuvo el tamaño de cristal por medio de la ecuación de Debye-Scherrer con un valor de 8.15 nm. Otra técnica de caracterización que se llevó a cabo fue MET y SAED, donde se corroboró los datos obtenidos DXR, debido a que se mostraron en el patrón de difracción de electrones los planos característicos a la estructura *fcc* del paladio.

Debido a que las nanopartículas obtenidas a través de la síntesis son muy pequeñas (8 y 12 nm), solo fueron posible observarlas en MET, su distribución de tamaño promedio es de 10 nm, se obtuvieron diferentes morfologías: semiesféricas, cúbicas y otras con formas no definidas, otra característica que se obtuvo es que se encuentran dispersas en el medio. Finalmente, la última técnica de caracterización que se realizó fue FTIR, para encontrar los grupos funcionales que están llevando a cabo la reducción de los iones de paladio. Se observaron los siguientes cambios en las bandas: el número de onda a 3411 cm^{-1} corresponde al grupo funcional -OH, mientras que la banda ubicada en 2927 cm^{-1} indica la presencia del enlace CH de los alcanos. La banda situada a 1729 cm^{-1} representa el grupo funcional C=O, y las bandas 1619 , 1408 , 1275 y 1076 cm^{-1} , corresponden a los siguientes respectivos grupos funcionales: C=C, polifenoles (OH), aromático y alifático -CH, -C=C. Finalmente, las bandas ubicadas en 803 y 622 cm^{-1} se deben a la deformación plana del enlace C-H.

4.5.3. Nanopartículas de Au-Pd

Para las nanopartículas bimetálicas, se utilizaron las condiciones óptimas para las nanopartículas de oro (semilla), para hacer el recubrimiento de estas se varió primero la concentración de la sal de paladio, para esta síntesis fue necesario el uso de ambos extractos para poder llevar a cabo la reacción. La molaridad que se varió fue de 2 a 8 mM, al utilizar 2 a 5 mM, se ve la presencia del pico de las nanopartículas de oro, indicando que no han sido recubiertas totalmente, es a partir de 6 mM que el pico desaparece, sin embargo, desaparece totalmente hasta 8 mM, indicando que las nanopartículas de oro han sido totalmente recubiertas.

Realizando DRX se obtiene dos juegos de picos, que al ser indexados corresponden a las estructuras cristalinas *fcc* de oro y de paladio, indicando que no se estaba llevando la síntesis bimetálica, ya que no debería difractar en el patrón los planos cristalinos del oro, solamente los del paladio. Realizando la técnica de MET y SAED, se obtiene en el patrón de difracción de electrones que están difractando ambos materiales, debido a que se observan anillos duplicados. Se obtuvieron una gran cantidad de Nps distribuidas en la muestra, algunas con morfología esférica y semiesféricas con un tamaño de partícula promedio de 27 nm. Otras morfologías que se observaron en las micrografías fueron amorfas, sin embargo, se distingue una diferencia de color entre algunas zonas y otras, la cual, con ayuda de alta resolución se midió la distancia interplanar de cada zona, indicando que la zona clara tiene una distancia interplanar de 2.28 Å que corresponde al material del paladio, en la zona oscura se obtuvo una distancia interplanar de 2.35 Å que corresponde al material del oro, indicando que hubo recubrimiento sobre las nanopartículas de oro, sin embargo, este recubrimiento no fue de manera uniforme, debido a esto, también se encontraron alrededor de estas morfologías, Nps muy pequeñas de aproximadamente 2-4 nm, al medir su distancia interplanar se obtuvo un valor de 2.28 Å, lo cual corresponde a los planos (1 1 1) de la estructura *fcc* del paladio.

Posteriormente los resultados que se obtuvieron de FTIR fueron los siguientes: la reacción de reducción se les atribuye a las bandas que se encuentran en: 2927, 1256, 1075 y 652 cm^{-1} que son las que desaparecen después de llevar a cabo la reducción de las nanopartículas bimetálicas, para el caso de los agentes que están llevando la estabilización de las partículas son las que se encuentran en las bandas 3420, 2330 y 843 cm^{-1} , debido a que son las bandas que no presentaron ninguna disminución en su transmitancia. Las cuales la señal de número de onda a 2927 cm^{-1} indica la

presencia del enlace CH de los alcanos, la banda a 1609 cm^{-1} se debe al estiramiento asimétrico característico del grupo carbonilo, las bandas en 1256 y 1075 cm^{-1} indican la presencia de estiramiento C-O de alcoholes, ácidos carboxílicos, grupos éster y éter, para el caso de la banda a 652 cm^{-1} corresponde a la flexión C-H de los alquinos.

4.5.4. Degradación de colorantes

Para la degradación de los colorantes (azul de metileno y violeta de genciana) se obtuvieron los siguientes resultados (Tabla 4.6):

Tabla 4.6 Degradación del colorante azul de metileno y violeta de genciana con las diferentes nanopartículas obtenidas en un tiempo de 4 h.

Nps	% de degradación de azul de metileno	% de degradación de violeta de genciana
Oro	75.40	75.40
Paladio	78.41	56.69
Oro-Paladio	80.50	77.74

Donde se observa que la mayor cantidad de porcentaje degradado fue con el uso de las nanopartículas bimetalicas para ambos casos, para el caso de las especies separadas, también se obtuvo un porcentaje de degradación favorable. Después de 4 h ya no se presentó ningún fenómeno de degradación, conservándose la curva al medirla después de 24 h.

Al obtener las condiciones más óptimas para lograr la síntesis de cada una de las nanopartículas (Au, Pd y Au-Pd), se obtuvieron resultados favorables para la degradación de colorantes tóxicos, que redujeron más del 50% de la sustancia, indicando que la degradación de estos colorantes con el uso de las nanopartículas como catalizadores fue exitosa.

CAPÍTULO V

CONCLUSIONES

En este trabajo se sintetizó las nanopartículas de Au, Pd y Au-Pd, empleando métodos de síntesis ecológica a través del uso de los extractos de *Zornia thymifolia* y *Piqueria trinervia* que se utilizaron como agentes reductores y estabilizantes.

1. Para el caso de las nanopartículas de oro, se concluye que se obtienen nanopartículas de morfología esférica, dispersas de tamaño promedio de 35 nm y bastante estables después de 4 y 8 meses con la planta de *Zornia thymifolia*, esto es debido a la gran cantidad de estabilizantes que contiene la planta.
2. Se observó que la planta tiene bajos niveles de agentes reductores, ya que al momento de bajar la concentración del extracto no fue posible llevar a cabo la reacción.
3. Al utilizar una agitación de 600 rpm en la reacción se obtienen nanopartículas con un tamaño de 46 nm y las nanopartículas sin presencia de agitación magnética su promedio fue de 82 nm, siendo que la agitación afecta en el tamaño de las nanopartículas, sin embargo, se muestra la misma cantidad de ellas al igual que presentan la misma morfología, sin presencia casi nula de las láminas hexagonales.
4. Para el caso de las nanopartículas de paladio, la desventaja que se observa del uso de *Trinervia piquería* utilizada para la síntesis, fue la alta molaridad que se requiere para llevar a cabo la síntesis en comparación de otros artículos consultados, sin embargo, las nanopartículas obtenidas presentan un tamaño promedio de 12 nm, el cual fue muy pequeño en comparación a esos trabajos.
5. Las morfologías obtenidas en las Nps del paladio fueron: semiesféricas, cúbicas y algunas no definidas.
6. Las nanopartículas bimetálicas no presentan un recubrimiento uniforme de paladio, se presume debido a la alta concentración de sal, lo que produce una nucleación homogénea de las partículas de paladio.
7. También se observaron nanopartículas de Pd alrededor de las nanopartículas de Au debido a la rápida nucleación que se llevó en la reacción, no permitiendo que los iones reducidos de Pd, se depositaran en la superficie conduciendo a un crecimiento paulatino en la superficie.

8. Para el caso del azul de metileno las nanopartículas de paladio degradaron más en comparación a las de oro, siendo un 78.41% y 75.40%, respectivamente, una degradación mayor del colorante se presentó al momento de utilizar las nanopartículas bimetálicas, reduciendo un 80.50%, es importante mencionar que las nanopartículas no tuvieron ayuda externa para llevar a cabo el proceso.
9. Para el caso del violeta de genciana las nanopartículas de oro igualmente degradaron más, ya que las de paladio solo degradaron un 56.69% mientras que las nanopartículas de oro un 75.40%.
10. Al momento de utilizar las nanopartículas bimetálicas se observó un mejor resultado de degradación, obteniéndose un porcentaje de degradación de 77.74%, siendo mayor para el caso de las nanopartículas monometálicas.

5.1. Recomendaciones

Para las nanopartículas de paladio es necesario buscar otra planta que reduzca con una cantidad menor de molaridad de la sal precursora, al igual establecer bien las condiciones para la formación de nanopartículas más homogéneas.

Es necesario establecer otras condiciones para llevar bien a cabo la formación de las nanopartículas bimetálicas, para poder obtener un recubrimiento uniforme sobre la superficie de las nanopartículas de oro, también es necesario determinar alguna forma para que la reacción de la sal de paladio se agregue lentamente para que pueda formarse una nucleación heterogénea.

Finalmente, es necesario analizar las diferentes nanopartículas que se obtuvieron contra la degradación de los colorantes, debido a que se trata de un fenómeno de superficie es importante determinar bien su morfología y determinar cuál es la más óptima para estos experimentos, también es importante determinar qué cantidad de nanopartículas se agrega en cada mililitro para realizar con mayor exactitud la degradación de colorantes.

5.2. Trabajo futuro

Realizar una optimización para la síntesis de las nanopartículas de paladio, al igual que optimizar la morfología y encontrar condiciones que permitan la disminución de la concentración de la sal de paladio. Obteniendo estas condiciones se podrá llevar a cabo la optimización de las nanopartículas bimetálicas. También es importante analizar las nanopartículas con otros colorantes, para ver cuales tienen más efecto de degradación.

CAPÍTULO VI

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] S. AHMED, ANNU, S. IKRAM, AND S. YUDHA, “Biosynthesis of gold nanoparticles: A green approach,” *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, vol. 161, pp. 141–153, 2016.
- [2] A. VILLA ET AL., “New challenges in gold catalysis: bimetallic systems,” *Catal. Sci. Technol.*, vol. 5, no. 1, pp. 55–68, 2015.
- [3] L. F. AND D. SUTHERLAND, *Nanotechnologies: Principles, Applications, Implications and Hands-on Activities*. 2012.
- [4] S. LEBASCHI, M. HEKMATI, AND H. VEISI, “Green synthesis of palladium nanoparticles mediated by black tea leaves (*Camellia sinensis*) extract: Catalytic activity in the reduction of 4-nitrophenol and Suzuki-Miyaura coupling reaction under ligand-free conditions,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 485, pp. 223–231, 2017.
- [5] A. J. KORA AND L. RASTOGI, “Green synthesis of palladium nanoparticles using gum ghatti (*Anogeissus latifolia*) and its application as an antioxidant and catalyst,” *Arab. J. Chem.*, pp. 0–9, 2015.
- [6] L. SRISOMBAT, J. NONKUMWONG, K. SUWANNARAT, B. KUNTALUE, AND S. ANANTA, “Simple preparation Au/Pd core/shell nanoparticles for 4-nitrophenol reduction,” *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 512, no. 512, pp. 17–25, 2017.
- [7] G. ZHAN, J. HUANG, M. DU, I. ABDUL-RAUF, Y. MA, AND Q. LI, “Green synthesis of Au–Pd bimetallic nanoparticles: Single-step bioreduction method with plant extract,” *Mater. Lett.*, vol. 65, pp. 2989–2991, 2011.
- [8] J. REDDY NAKKALA, R. MATA, AND S. RANI SADRAS, “The antioxidant and catalytic activities of green synthesized gold nanoparticles from Piper longum fruit extract,” *Process Saf. Environ. Prot.*, vol. 100, no. 6, pp. 288–294, 2016.
- [9] M. GRZELCZAK, J. VERMANT, E. M. FURST, AND L. M. LIZ-MARZÁN, “Directed Self-Assembly of Nanoparticles,” *ACS Nano*, vol. 4, no. 7, pp. 3591–3605, Jul. 2010.
- [10] M. T. ZAMORA-MENDOZA, J. L. LÓPEZ-MIRANDA, AND G. ROSAS, “A green approach for self-assembly of Ag-Au nanoparticles into 3-D arrays,” *Mater. Lett.*, vol. 186, no. July 2016, pp. 311–313, 2017.
- [11] D. SUN, G. ZHANG, J. HUANG, H. WANG, AND Q. LI, “Plant-Mediated Fabrication and Surface Enhanced Raman Property of Flower-Like Au@Pd Nanoparticles,” *Materials (Basel)*, vol. 7, no. 2, pp. 1360–1369, Feb. 2014.
- [12] N. TAKEUCHI, *Nanociencia y nanotecnología: La construcción de un nuevo mundo átomo por átomo*. Fondo de Cultura Económica, 2012.
- [13] R. ZANELLA, “Metodologías para la síntesis de nanopartículas: controlando forma y tamaño,” *www.mundonano.unam.mx*, vol. 5, no. 1, 2012.

- [14] C. N. R. RAO, A. MÜLLER, AND A. K. CHEETHAM, *The chemistry of nanomaterials: synthesis, properties and applications*. John Wiley & Sons, 2006.
- [15] S. S. ELNASHAIE, F. DANAFAR, AND H. H. RAFSANJANI, *Nanotechnology for chemical engineers*, Springer. 2015.
- [16] G. M. URIBE AND J. L. R. LÓPEZ, “La nanociencia y la nanotecnología: una revolución en curso,” *Rev. Perfiles Latinoam.*, vol. 14, no. 29, pp. 161–186, 2007.
- [17] B. M. RATNER AND D. RATNER, *Nanotechnology: A Gentle Introduction to the Next Big Idea*, vol. 6, no. 2. Prentice Hall Professional, 2003.
- [18] S. E. MANAHAN, *Green Chemistry and the ten Commandments of Sustainability*. Columbia, Missouri U.S.A.: ChemChar Research, Inc., 2006.
- [19] R. ZANELLA, “Aplicación de los nanomateriales en catálisis,” *MundoNano*, vol. 7, no. 12, pp. 66–82, 2014.
- [20] C. BRÉCHIGNAC, P. HOUDY, AND M. LAHMANI, *Nanomaterials and nanochemistry*. Springer Science and BusinessMedia, 2007.
- [21] D. BHATTACHARYA AND R. K. GUPTA, “Nanotechnology and Potential of Microorganisms,” *Crit. Rev. Biotechnol.*, vol. 25, no. 4, pp. 199–204, Jan. 2005.
- [22] A. K. MITTAL, Y. CHISTI, AND U. C. BANERJEE, “Synthesis of metallic nanoparticles using plant extracts,” *Biotechnol. Adv.*, vol. 31, no. 2, pp. 346–356, 2013.
- [23] J. YU, D. XU, H. N. GUAN, C. WANG, L. K. HUANG, AND D. F. CHI, “Facile one-step green synthesis of gold nanoparticles using Citrus maxima aqueous extracts and its catalytic activity,” *Mater. Lett.*, vol. 166, pp. 110–112, 2016.
- [24] C. G. YUAN, C. HUO, S. YU, AND B. GUI, “Biosynthesis of gold nanoparticles using Capsicum annuum var. grossum pulp extract and its catalytic activity,” *Phys. E Low-Dimensional Syst. Nanostructures*, vol. 85, pp. 19–26, Jan. 2017.
- [25] K. S. SIDDIQI AND A. HUSEN, “Green Synthesis, Characterization and Uses of Palladium/Platinum Nanoparticles,” *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 11, no. 1, p. 482, Jun. 2016.
- [26] X. YANG *ET AL.*, “Green synthesis of palladium nanoparticles using broth of Cinnamomum camphora leaf,” *J. Nanoparticle Res.*, vol. 12, no. 5, pp. 1589–1598, Jun. 2010.
- [27] R. FERRANDO, J. JELLINEK, AND R. L. JOHNSTON, “Nanoalloys: From theory to applications of alloy clusters and nanoparticles,” *Chemical Reviews*, vol. 108, no. 3. pp. 845–910, Mar-2008.
- [28] X. W. WEI, G. X. ZHU, Y. J. LIU, Y. H. NI, Y. SONG, AND Z. XU, “Large-scale controlled synthesis of FeCo nanocubes and microcages by wet chemistry,” *Chem. Mater.*, vol. 20, no. 19, pp. 6248–6253, Oct. 2008.
- [29] M. DE LOS DOLORES BARBA AVILA, M. C. H. DUQUE, AND M. DE LA CERDA LEMUS, *Plantas útiles de la región semiárida de Aguascalientes*, 1st ed. Universidad Autónoma de Aguascalientes. Uaa, 2003.

- [30] S. ARIZAGA, “Estudio y Colección Viva de Plantas Medicinales Nativas y Formación de un Banco de Germoplasma del Estado de Michoacán,” *UNAM*, 2007. [Online]. Available: http://www.inecc.gob.mx/descargas/con_eco/2007_plantas_medicinales.pdf. [Accessed: 11-Sep-2017].
- [31] R. R. DE ESPARZA, R. BYE, M. MECKES, J. T. LÓPEZ, AND M. JIMÉNEZ-ESTRADA, “Antibacterial activity of *Piqueria trinervia*, a Mexican medicinal plant used to treat diarrhea,” *Pharm. Biol.*, vol. 45, no. 6, pp. 446–452, 2007.
- [32] I. SAAD, E. DÍAZ, I. CHÁVEZ, R. REYES-CHILPA, A. RUBLUO, AND M. JIMÉNEZ-ESTRADA, “Antifungal monoterpene production in elicited cell suspension cultures of *Piqueria trinervia*,” *Phytochemistry*, vol. 55, no. 1, pp. 51–57, Sep. 2000.
- [33] A. L. ANAYA, L. RAMOS, J. G. HERNANDEZ, AND R. CRUZ, “Allelopathy in Mexico,” in *Allelochemicals: Role in Agriculture and Forestry*, vol. 330, 1987, pp. 9–89.
- [34] M. N. USACHEVA, M. C. TEICHERT, AND M. A. BIEL, “The role of the methylene blue and toluidine blue monomers and dimers in the photoinactivation of bacteria,” *J. Photochem. Photobiol. B Biol.*, vol. 71, no. 1–3, pp. 87–98, Oct. 2003.
- [35] S. NOIMARK *ET AL.*, “Dual-Mechanism Antimicrobial Polymer-ZnO Nanoparticle and Crystal Violet-Encapsulated Silicone,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 25, no. 9, pp. 1367–1373, Mar. 2015.
- [36] K. B. NARAYANAN AND N. SAKTHIVEL, “Coriander leaf mediated biosynthesis of gold nanoparticles,” *Mater. Lett.*, vol. 62, no. 30, pp. 4588–4590, Dec. 2008.
- [37] P. MULVANEY, “Surface Plasmon Spectroscopy of Nanosized Metal Particles,” *Langmuir*, vol. 12, no. 3, pp. 788–800, 1996.
- [38] J. ZHA, C. DONG, X. WANG, X. ZHANG, X. XIAO, AND X. YANG, “Green synthesis and characterization of monodisperse gold nanoparticles using *Ginkgo Biloba* leaf extract,” *Opt. - Int. J. Light Electron Opt.*, vol. 144, pp. 511–521, 2017.
- [39] D. PHILIP, “Green synthesis of gold and silver nanoparticles using *Hibiscus rosa sinensis*,” *Phys. E Low-Dimensional Syst. Nanostructures*, vol. 42, no. 5, pp. 1417–1424, 2010.
- [40] D. PHILIP, “Biosynthesis of Au, Ag and Au-Ag nanoparticles using edible mushroom extract,” *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 73, no. 2, pp. 374–381, Jul. 2009.
- [41] A. ALJABALI *ET AL.*, “Synthesis of Gold Nanoparticles Using Leaf Extract of *Ziziphus zizyphus* and their Antimicrobial Activity,” *Nanomaterials*, vol. 8, no. 3, p. 174, 2018.
- [42] R. K. DAS, B. B. BORTHAKUR, AND U. BORA, “Green synthesis of gold nanoparticles using ethanolic leaf extract of *Centella asiatica*,” *Mater. Lett.*, vol. 64, no. 13, pp. 1445–1447, Jul. 2010.
- [43] D. PHILIP, “Rapid green synthesis of spherical gold nanoparticles using *Mangifera indica* leaf,” *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 77, no. 4, pp. 807–810, Nov. 2010.
- [44] V. GANESH KUMAR *ET AL.*, “Facile green synthesis of gold nanoparticles using leaf extract

- of antidiabetic potent *Cassia auriculata*,” *Colloids Surfaces B Biointerfaces*, vol. 87, no. 1, pp. 159–163, Oct. 2011.
- [45] M. HEKMATI, F. BONYASI, H. JAVAHERI, AND S. HEMMATI, “Green synthesis of palladium nanoparticles using *Hibiscus sabdariffa* L. flower extract: Heterogeneous and reusable nanocatalyst in Suzuki coupling reactions,” *Appl. Organomet. Chem.*, vol. 31, no. 11, p. e3757, Nov. 2017.
- [46] M. SHAIK *ET AL.*, “Green Synthesis and Characterization of Palladium Nanoparticles Using *Origanum vulgare* L. Extract and Their Catalytic Activity,” *Molecules*, vol. 22, no. 1, p. 165, Jan. 2017.
- [47] E. A. LARIOS-RODRÍGUEZ, F. F. CASTILLÓN-BARRAZA, R. HERRERA-URBINA, U. SANTIAGO, AND A. POSADA-AMARILLAS, “Synthesis of Au@Pdshell Nanoparticles by a Green Chemistry Method and Characterization by HAADF-STEM Imaging,” *J. Clust. Sci.*, vol. 28, no. 4, pp. 2075–2086, Jul. 2017.
- [48] G. LI, Y. LI, Z. WANG, AND H. LIU, “Green synthesis of palladium nanoparticles with carboxymethyl cellulose for degradation of azo-dyes,” *Mater. Chem. Phys.*, vol. 187, pp. 133–140, Feb. 2017.
- [49] P. NARASIAH, B. KUMAR MANDAL, AND N. C. SARADA, “Green synthesis of Pd NPs from *Pimpinella tirupatiensis* plant extract and their application in photocatalytic activity dye degradation,” *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, vol. 263, no. 2, 2017.
- [50] E. TURUNC, R. BINZET, I. GUMUS, G. BINZET, AND H. ARSLAN, “Green synthesis of silver and palladium nanoparticles using *Lithodora hispidula* (Sm.) Griseb. (Boraginaceae) and application to the electrocatalytic reduction of hydrogen peroxide,” *Mater. Chem. Phys.*, vol. 202, pp. 310–319, Dec. 2017.
- [51] A. KALAISELVI, S. M. ROOPAN, G. MADHUMITHA, C. RAMALINGAM, AND G. ELANGO, “Synthesis and characterization of palladium nanoparticles using *Catharanthus roseus* leaf extract and its application in the photo-catalytic degradation,” *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 135, pp. 116–119, Jan. 2015.
- [52] Y. SUBBA RAO, V. S. KOTAKADI, T. N. V. K. V PRASAD, A. V REDDY, AND D. V. R. SAI GOPAL, “Green synthesis and spectral characterization of silver nanoparticles from Lakshmi tulasi (*Ocimum sanctum*) leaf extract,” *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 103, pp. 156–159, 2013.
- [53] D. S. SHENY, D. PHILIP, AND J. MATHEW, “Rapid green synthesis of palladium nanoparticles using the dried leaf of *Anacardium occidentale*,” *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 91, pp. 35–38, Jun. 2012.
- [54] V. KANDATHIL, R. B. DATEER, B. S. SASIDHAR, S. A. PATIL, AND S. A. PATIL, “Green Synthesis of Palladium Nanoparticles: Applications in Aryl Halide Cyanation and Hiyama Cross-Coupling Reaction Under Ligand Free Conditions,” *Catal. Letters*, vol. 148, no. 6, pp. 1562–1578, 2018.
- [55] T. S. R. DEVI AND S. GAYATHRI, “Ftir and Ft-Raman Spectral Analysis of Paclitaxel Drugs,” *Int. J. Pharm. Sci. Rev. Res.*, vol. 2, no. 2, pp. 106–110, 2010.

- [56] L. SRISOMBAT, J. NONKUMWONG, K. SUWANNARAT, B. KUNTALUE, AND S. ANANTA, "Simple preparation Au/Pd core/shell nanoparticles for 4-nitrophenol reduction," *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 512, no. 512, pp. 17–25, 2017.
- [57] M. KHAN *ET AL.*, "Green synthesis of silver nanoparticles mediated by *Pulicaria glutinosa* extract.," *Int. J. Nanomedicine*, vol. 8, pp. 1507–16, 2013.
- [58] A. SANTOSHI KUMARI, M. VENKATESHAM, D. AYODHYA, AND G. VEERABHADRAM, "Green synthesis, characterization and catalytic activity of palladium nanoparticles by xanthan gum," *Appl. Nanosci.*, vol. 5, no. 3, pp. 315–320, Mar. 2015.
- [59] K. PAULKUMAR *ET AL.*, "Piper nigrum leaf and stem assisted green synthesis of silver nanoparticles and evaluation of its antibacterial activity against agricultural plant pathogens," *Sci. World J.*, vol. 2014, 2014.
- [60] H. WARLIMONT AND W. MARTIENSSEN, *Springer handbook of materials data*, 2nd ed. Springer, 2018.

CAPÍTULO VII
ANEXOS

6.1. Anexo 1

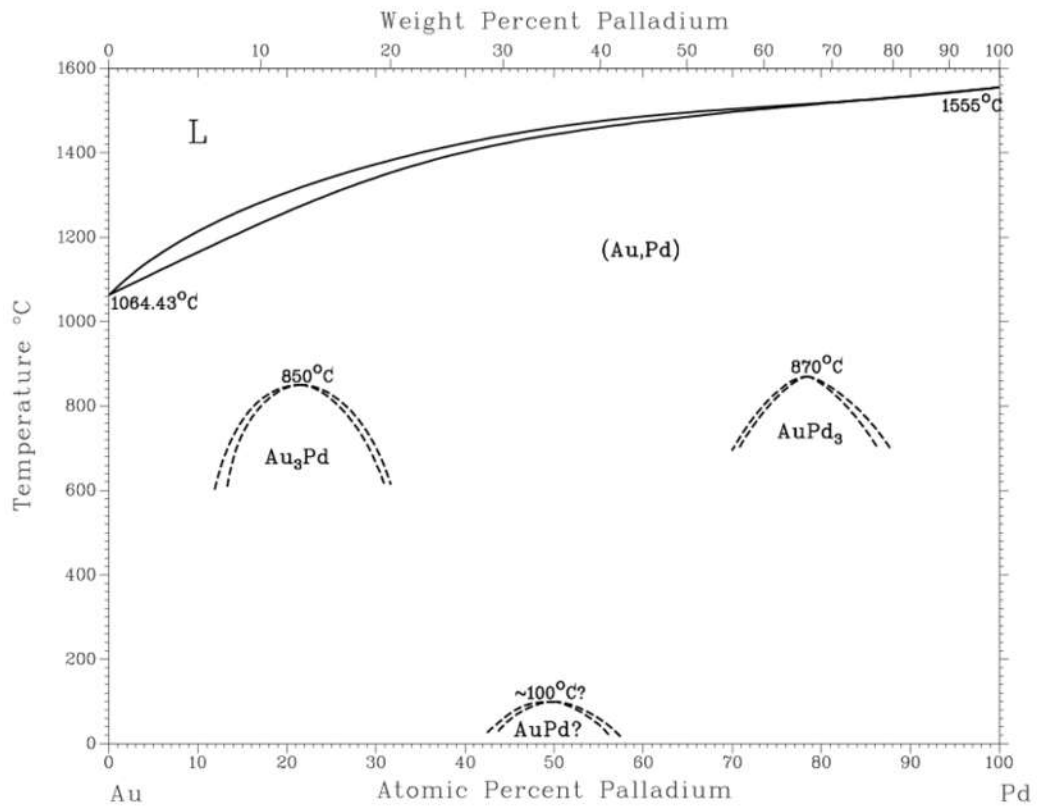


Figura 7.1 Diagrama de fases binario del Au-Pd [60].